



**HAL**  
open science

**Etude de la croissance de boîtes quantiques  
InAs/InP(001) par épitaxie en phase vapeur aux  
organométalliques pour des applications à 1,55  $\mu\text{m}$**

Adrien Michon

► **To cite this version:**

Adrien Michon. Etude de la croissance de boîtes quantiques InAs/InP(001) par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques pour des applications à 1,55  $\mu\text{m}$ . Matière Condensée [cond-mat]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2007. Français. NNT: . tel-00192587

**HAL Id: tel-00192587**

**<https://theses.hal.science/tel-00192587>**

Submitted on 28 Nov 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 de DOCTORAT de L'UNIVERSITE PARIS VI**

**Présentée par  
Adrien MICHON**

**pour obtenir le grade de  
DOCTEUR de l'UNIVERSITE PARIS VI**

**Spécialité : Sciences des Matériaux**

## **Etude de la croissance de boîtes quantiques InAs/InP(001) par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques pour des applications à 1,55 $\mu\text{m}$**

**Soutenu le 28 septembre 2007**

**Devant le jury composé de**

<b>Yves GULDNER</b>	<b>Président</b>
<b>Jean MASSIES</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Nicolas BERTRU</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Jean-Michel GERARD</b>	<b>Examineur</b>
<b>Michel GENDRY</b>	<b>Examineur</b>
<b>Guillaume SAINT-GIRONS</b>	<b>Co-directeur</b>
<b>Gilles PATRIARCHE</b>	<b>Directeur</b>

**Thèse préparée au Laboratoire de Photonique et de Nanostructures  
(CNRS – UPR 20)**



# Remerciements

Je tiens d'abord à remercier Jean Massies et Nicolas Bertru d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit, et Yves Guldner, Jean-Michel Gérard et Michel Gendry d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. Ce fut pour moi un honneur mais aussi un plaisir que de présenter mes travaux devant eux.

Je remercie Jean-Yves Marzin de m'avoir permis de réaliser ma thèse au Laboratoire de Photonique et de Nanostructures. Je le remercie également pour ses précieux conseils, notamment à l'approche de la soutenance.

Dès mon arrivée en mars 2004, l'ambiance du Laboratoire de Photonique et de Nanostructures m'a permis de m'y sentir particulièrement bien. C'est avec un immense plaisir que j'y ai effectué mon stage de DEA puis ma thèse. Le plaisir que j'ai eu à travailler, autant que les nombreux résultats que j'ai obtenus au cours de la thèse, doivent évidemment beaucoup aux personnes exceptionnelles qui m'ont encadré. Il est bien sûr illusoire d'espérer pouvoir décrire ici tout ce que Guillaume, Isabelle et Gilles ont apporté à ce travail et à moi-même ; ces quelques lignes de remerciements ne peuvent décrire que succinctement et maladroitement la partie la plus tangible de ce que je leur dois...

Je remercie tout d'abord Guillaume Saint-Girons. Il m'a fait découvrir et m'a accompagné dans le monde de la recherche ; il m'a dévoilé les mystères de la MOVPE ainsi que de nombreuses techniques expérimentales et de salle blanche. Il m'a surtout appris à exploiter en profondeur les résultats et à les exposer clairement en présentations orales ou en articles. Je le remercie également très chaleureusement pour sa bonne humeur permanente sans laquelle je ne me serais pas autant amusé en réalisant cette thèse.

Je remercie infiniment Isabelle Sagnes pour tout ce qu'elle a apporté à cette thèse. Je la remercie bien évidemment d'abord pour ses talents d'épitaxieuse sans lesquels ce travail n'aurait pas été aussi loin, mais je la remercie surtout pour son suivi régulier de mon travail, en particulier lors de la rédaction. Ce travail, comme beaucoup d'autre au LPN, doit beaucoup à son dynamisme hors du commun.

Je remercie mon directeur de thèse Gilles Patriarche. Son talent de microscopiste électronique en transmission a permis de bien connaître les propriétés structurales des boîtes, et son expérience a permis de soulever les points les plus importants pour l'étude des boîtes. Je le remercie également pour sa disponibilité pour les discussions de tous ordres qui m'ont souvent éclairé et qui ont également beaucoup apporté à la thèse.

Je remercie Grégoire Beaudoin, arrivé au LPN dans le courant de cette thèse pour s'occuper des croissances sur le bâti D125 puis sur le D180. Sans son implication et sa volonté, notamment lors de la mise en marche du nouveau bâti, ce travail n'aurait certainement pas été aussi loin dans l'exploration des conditions de croissance. Je remercie également Olivia Mauguin et Ludovic Largeau, d'une part pour les caractérisations par diffraction X indispensables pour le fonctionnement du bâti, et d'autre part pour leur importante contribution à l'ambiance chaleureuse de la mezzanine du bâtiment D2.



Je remercie également toute l'équipe ELPHYSE, aussi bien pour sa bonne humeur que pour les discussions sur divers sujets. Merci à Franck, Noëlle, Aristide, Jean-Christophe, Laurent...

Je remercie le groupe PEQ de m'avoir fourni autant de sympathiques collègues de bureau. Je remercie Spyros et Stéphane de m'avoir accueilli dans le bureau D2-101 et de m'avoir supporté. Je remercie Rémy d'avoir réussi à garder son flegme aussi longtemps (avant de laisser tout de même éclater sa vraie nature rebelle) et Richard pour m'avoir fait rigoler bêtement avec ses blagues vraiment pas drôles malgré ses nombreux efforts pour tenter de les renouveler. Sans leur présence, peut-être que le manuscrit aurait dépassé les 400 pages. Je remercie Laura pour son soutien et pour ses conseils depuis le DEA. J'ai souvent été éclairé par nos discussions aussi bien sur des sujets importants (la préparation de la semoule et le régime Paquita...) que sur des sujets plus futiles (la rédaction, l'après thèse...). Je remercie enfin tous les collègues thésards ou post-docs, étudiants de DEA ou de maîtrise, qui m'ont aidé et soutenu d'une manière ou d'une autre. Merci en particulier à Laetitia et Mickaël.

Je remercie tous ceux qui m'ont aidé pour les réalisations de photoluminescence à "grande" longueur d'onde : merci à Arnaud Garnache pour les premières PL ; à Philippe Regrény et à Michel Gendry pour m'avoir accueilli à l'INL pendant cette courte mais sportive semaine de décembre 2006 ; et enfin, à Stéphane Laurent, Sébastien Sauvage et Philippe Boucaud pour leur accueil à l'IEF. Je remercie Nicolas Chauvin de son intérêt pour nos boîtes MOVPE et pour les premières  $\mu$ -PL. Plus généralement, je remercie tous les membres de la sympathique communauté des boîtes (notamment InAs/InP, bien sûr) que j'ai pu croiser en conférence ou ailleurs pour les discussions scientifiques autant que pour sa bonne humeur.

Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont soutenu et conseillé malgré leur intérêt plutôt mesuré pour la croissance des boîtes InAs(P)/InP(001) par MOVPE.

Je remercie d'abord Emilie et Emily de m'avoir encouragé (malgré elles) à commencer une thèse. Je les remercie également, ainsi que Solène, pour les encouragements et les conseils depuis le DEA jusqu'à la soutenance de thèse.

Je remercie tous mes amis grimpeurs, y compris ceux qui n'ont jamais fait de thèse (mais si, ça existe), de m'avoir permis de me dégourdir les jambes quand il le fallait, c'est-à-dire très souvent. Merci à ceux qui arrivent à me supporter plus de trois heures d'affilé de m'avoir accompagné à Bleau ou ailleurs. Je remercie en particulier Pascaline de m'avoir suivi vraiment n'importe où avec une confiance aussi aveugle.

Je suis à la limite de remercier mon chef d'orchestre Jean-Philippe Sarcos de m'avoir fourni autant de partitions à apprendre par cœur pour occuper mes longs trajets entre Paris et Marcoussis. Je le remercie plus réellement, ainsi que Korre Foster et Léo Warynski, pour tous les moments physiquement indescriptibles qu'ils m'ont permis de vivre à côté de la thèse. Je remercie aussi tous mes amis choristes ou musiciens pour les moments de (presque) détente à Télécom mais aussi et surtout ailleurs.

Enfin, je remercie Lucile pour tout ce qu'elle m'a apporté d'inestimable.

*La vie ne vaut d'être vécue que tant qu'elle vous consume...*

Maurice Krafft



# Sommaire

<b>Introduction</b>	<b>15</b>
---------------------	-----------

Chapitre I :

<b>Vers les boîtes quantiques InAs/InP(001) fabriquées par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques</b>	<b>19</b>
---	-----------

<b>1. Intérêt des boîtes quantiques pour les composants</b> .....	<b>19</b>
1.1. Historique : vers les lasers à puits quantique pour le proche infrarouge.....	19
1.2. Composants actuels pour le proche infrarouge et limitations .....	24
1.3. Intérêts des boîtes quantiques.....	24
<b>2. Fabrication de boîtes quantiques InAs/GaAs</b> .....	<b>28</b>
2.1. Fabrication des boîtes quantiques InAs/GaAs par MBE.....	28
2.2. Démonstrations de composants à base de boîtes quantiques InAs/GaAs fabriquées par MBE.....	30
2.3. Fabrication de boîtes quantiques InAs/GaAs par MOVPE.....	31
2.4. Limitations de la longueur d'onde d'émission des boîtes quantiques InAs/GaAs .....	32
<b>3. Fabrication de boîtes quantiques InAs/InP</b> .....	<b>33</b>
3.1. Fabrication de boîtes quantiques InAs/InP par MBE .....	33
3.2. Fabrication de boîtes quantiques InAs/InP par MOVPE.....	35
<b>4. Définition des objectifs de la thèse</b> .....	<b>37</b>
4.1. Etat de l'art au laboratoire.....	37
4.2. Objectifs de la thèse .....	38
<b>Bibliographie du chapitre I</b> .....	<b>39</b>

## Chapitre II :

### **Fabrication de boîtes quantiques InAs/InP(001) par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques 43**

<b>1. Epitaxie en phase vapeur aux organométalliques de III-V .....</b>	<b>43</b>
1.1. Fonctionnement du bâti de MOVPE .....	44
1.2. Mécanismes de croissance et paramètres clés de la MOVPE .....	47
1.3. Comparaison de la MOVPE avec les techniques d'épitaxie sous ultravide .....	49
1.4. Spécificités des bâtis de MOVPE utilisés dans cette étude .....	50
<b>2. Conditions de croissance pour la fabrication de boîtes quantiques.....</b>	<b>53</b>
2.1. Considérations thermodynamiques .....	53
2.2. Mécanismes cinétiques dans le régime de Stranski-Krastanow .....	55
<b>3. Etude préliminaire : recherche des conditions de croissance pour la fabrication de boîtes quantiques InAs/InP(001) .....</b>	<b>58</b>
3.1. Description de la séquence de croissance.....	58
3.2. Premiers essais : croissances bidimensionnelles .....	59
3.2.a. <i>Echantillons contenant un plan d'InAs</i> .....	59
3.2.b. <i>Echantillons multiplans</i> .....	64
3.2.c. <i>Applications des couches épaisses d'InAs en électronique</i> .....	66
3.3. Calibration de la vitesse de croissance de l'InAs.....	67
3.4. Obtention des premières boîtes quantiques InAs/InP(001).....	68
3.4.a. <i>Faible vitesse de croissance</i> .....	68
3.4.b. <i>Forte vitesse de croissance</i> .....	70
<b>4. Etude structurale et optique des boîtes quantiques de référence.....</b>	<b>72</b>
4.1. Boîtes encapsulées.....	72
4.1.a. <i>Etude en coupe TEM</i> .....	72
4.1.b. <i>Etude par TEM en vue plane</i> .....	75
4.1.c. <i>Etude de la photoluminescence à basse température</i> .....	80
4.2. Boîtes non encapsulées.....	81
4.2.a. <i>Morphologie des boîtes non encapsulées</i> .....	81
4.2.b. <i>Comparaison des boîtes encapsulées et non encapsulées</i> .....	84
4.3. Conclusion.....	86
<b>Bibliographie du chapitre II.....</b>	<b>87</b>

## Chapitre III :

### **Processus de formation des boîtes quantiques InAs/InP(001) 89**

#### **1. Modélisation thermodynamique de la formation des boîtes quantiques 89**

1.1. Description du modèle.....	90
1.1.a. Géométrie des boîtes quantiques.	90
1.1.b. Energie de formation de la boîte quantique	92
1.2. Exploitation du modèle .....	94
1.2.a. Confrontation du modèle aux résultats expérimentaux	94
1.2.b. Evolution du paramètre $\Gamma$ avec le rapport $V/III$	97
1.2.c. Origine de la dispersion des tailles latérales des boîtes	98

#### **2. Effet du flux d'arsine : transition de boîte à fil quantique ..... 100**

2.1 Influence du flux d'arsine et observation de la transition fils-boîtes.....	100
2.2 Interprétation thermodynamique .....	106

#### **3. Influence de la température de croissance sur la formation des boîtes quantiques..... 110**

3.1. Observations sur les échantillons épitaxiés sur le bâti D125 .....	110
3.1.a. Très faible température de croissance : absence de transition 2D-3D	112
3.1.b. Faible température de croissance : formation d'un puits à fluctuation d'interface	113
3.1.c. Température de croissance intermédiaire : formation de boîtes	115
3.1.d. Evolution de la morphologie des boîtes avec la température de croissance	117
3.2. Observations complémentaire sur les échantillons épitaxiés sur le bâti D180	118
3.2.a. Etude de l'échantillon multiplan InP 21 et calibration des vitesses de croissance	118
3.2.b. Etude de l'évolution de la morphologie des boîtes avec la température de croissance	122
3.2.c. Comparaison des effets de la température avec ceux de l'augmentation de l'épaisseur nominale d'InAs	126
3.2.d. Choix de la température de croissance sur le bâti D180	130
3.3. Synthèse sur l'influence de la température de croissance.....	131
3.3.a. Analyse quantitative de l'évolution de la densité	131
3.3.b. Synthèse	136

<b>4. Influence de la vitesse de croissance .....</b>	<b>138</b>
4.1. Etude des échantillons obtenus sur le D125 : séquence de croissance "classique"	138
4.1.a. Etude de la photoluminescence	139
4.1.b. Etude de l'évolution de la densité de boîtes	141
4.2. Etude des échantillons obtenus sur le D180 : séquence de croissance "spéciale"	145
4.2.a. Etude de l'évolution de la densité de boîtes	145
4.2.b. Etude de la photoluminescence	148
<b>5. Bilan sur la formation des boîtes quantiques .....</b>	<b>151</b>
<b>Références du chapitre III .....</b>	<b>153</b>

Chapitre IV :

## **Effets de l'encapsulation sur la morphologie et la luminescence des boîtes quantiques InAs/InP(001) 155**

<b>1. Mise en évidence des effets de l'encapsulation sur la morphologie des boîtes .....</b>	<b>155</b>
1.1. Rappel des observations précédentes sur l'encapsulation.....	155
1.2. Mise en évidence des effets d'encapsulation sur des échantillons à vitesse de croissance variable .....	157
1.2.a. Photoluminescence à basse température d'échantillons à vitesse de croissance variable	157
1.2.b. Interprétation par des effets de la vitesse d'encapsulation	160
1.3. Mécanismes d'encapsulation .....	162
1.3.a. Etude structurale d'un stade intermédiaire de l'encapsulation	162
1.3.b. Proposition d'un mécanisme d'encapsulation	165
1.3.c. Proposition d'un mécanisme de limitation des hauteurs des boîtes volumineuses lors de leur encapsulation	169
1.3.d. Discussion	170

<b>2. Effets de la vitesse d'encapsulation sur la morphologie et sur l'émission des boîtes quantiques .....</b>	<b>172</b>
2.1. Effets de la vitesse d'encapsulation sur la luminescence.....	172
2.2. Effets de la vitesse d'encapsulation sur la morphologie des plans de boîte .....	176
2.2.a. <i>Observations par TEM</i>	176
2.2.b. <i>Effet de la vitesse d'encapsulation sur la densité de boîtes quantiques</i>	178
2.2.c. <i>Discussion et retour sur la variation spectaculaire de la densité de boîtes quantiques avec la vitesse de croissance observée sur l'ancien bâti</i>	179
2.3. Limites à l'utilisation des effets de la vitesse d'encapsulation : limite des hautes énergies d'émission.....	180
2.3.a. <i>Discussion sur les observations précédentes</i>	180
2.3.b. <i>Encapsulation d'un plan de boîtes peu dense</i>	181
2.3.c. <i>Encapsulation sous fort flux de phosphine</i>	182
2.3.d. <i>Conclusion</i>	184
2.4. Limites à l'utilisation des effets de la vitesse d'encapsulation : limite des fortes densités .....	184
2.4.a. <i>Encapsulation de plans denses sous faible flux de phosphine</i>	184
2.4.b. <i>Encapsulation de plans denses sous fort flux de phosphine</i>	187
2.4.c. <i>Conclusion sur l'encapsulation de plans denses</i>	190
2.5. Application : extension de l'énergie d'émission des boîtes .....	190
2.5.a. <i>Besoin d'émetteurs autour de 2 <math>\mu\text{m}</math></i>	191
2.5.b. <i>Extension de l'émission des boîtes vers 2 <math>\mu\text{m}</math></i>	192
2.5.c. <i>Estimation de la vitesse de désorption et discussion</i>	195
2.6. Conclusion sur les effets de l'encapsulation .....	196
<b>Références du chapitre IV .....</b>	<b>198</b>



## Chapitre V :

### **Fabrication de boîtes quantiques InAsP/InP(001) pour l'émission à 1,55 $\mu\text{m}$** **199**

<b>1. Boîtes quantiques à base d'InAsP.....</b>	<b>199</b>
<b>2. Effet du flux de phosphine sur les propriétés des boîtes quantiques InAs(P)/InP .....</b>	<b>203</b>
2.1. Etude de l'influence du flux de phosphine sur l'émission des boîtes.....	203
2.2. Mise en évidence de l'incorporation de phosphore par l'étude de la photoluminescence à basse température.....	207
2.3. Etude des propriétés structurales des boîtes quantiques InAsP/InP .....	211
2.3.a. Etude en vue plane	211
2.3.b. Etude en coupe TEM : confirmation de l'incorporation de phosphore	212
2.3.c. Influence du flux de phosphine sur la transition 2D-3D	213
2.3.d. Bilan sur la formation des boîtes InAsP/InP(001)	216
<b>3. Evolution des propriétés optiques des boîtes quantiques InAsP/InP en fonction des paramètres de croissance.....</b>	<b>217</b>
3.1. Influence des paramètres de croissance de l'InAsP .....	217
3.1.a. Influence du flux d'arsine	217
3.1.b. Influence de la vitesse de croissance	219
3.2. Influence de la vitesse d'encapsulation.....	222
3.3. Bilan sur les propriétés optiques des boîtes InAsP/InP .....	224
<b>4. Conclusion .....</b>	<b>227</b>
<b>Références du chapitre V .....</b>	<b>228</b>

Chapitre VI :

**Perspectives d'applications pour les boîtes quantiques**

**InAs(P)/InP(001) 229**

**1. Réalisation de lasers pour les applications à 1,55  $\mu\text{m}$  et autour de 2  $\mu\text{m}$  ..... 229**

1.1. Difficultés de la réalisation de lasers à boîtes quantiques InAs/InP ..... 229

1.2. Séquence de croissance alternative pour la réalisation de lasers à boîtes quantiques InAs/InP par MOVPE ..... 231

**2. Réalisation de composants innovants pour la photonique quantique à 1,55  $\mu\text{m}$ ..... 234**

2.1. Observation de la micro-photoluminescence de boîtes quantiques uniques à 1,55  $\mu\text{m}$ ..... 234

2.2. Insertion de boîtes quantiques en microcavité photonique ..... 238

2.3. Vers la croissance de boîtes localisées pour la réalisation de sources de photons uniques..... 240

**Références du chapitre VI..... 244**

**Conclusion 245**

Annexes :

**A - Liste des échantillons..... 249**

**B - Microscopie électronique en transmission..... 255**

**C - Photoluminescence ..... 257**

**D - Liste de publications..... 259**



# Introduction

Les boîtes quantiques semi-conductrices auto-organisées, observées pour la première fois au début des années 1980, ont suscité un intérêt sans cesse grandissant en raison de leurs propriétés physiques uniques liées au confinement tridimensionnel des porteurs dans celles-ci. Les recherches sur les boîtes quantiques, autrefois orientées uniquement vers les applications télécoms classiques, sont aujourd'hui motivées par de possibles applications plus novatrices, notamment en optique quantique.

Les premières recherches sur la croissance de boîtes quantiques auto-organisées par des techniques de croissance cristalline (ou épitaxie) ont naturellement débuté avec les semi-conducteurs III/V dont le *gap* direct permet d'envisager des applications optoélectroniques.

Parmi les semi-conducteurs III/V, le système fortement désaccordé InAs/GaAs a rapidement montré des résultats prometteurs. Après avoir permis de fabriquer les premières boîtes quantiques InAs/GaAs, l'épitaxie par jets moléculaires (MBE) est devenue la technique de croissance de choix pour la fabrication de ces nanostructures. Les possibilités de suivi de croissance *in situ* ont permis de bien comprendre les mécanismes de croissance auto-organisée des boîtes quantiques, ce qui a permis d'en maîtriser les propriétés structurales et notamment d'obtenir de fortes densités de boîtes. La longueur d'onde d'émission de ces boîtes, en général autour de 1,1  $\mu\text{m}$ , a ensuite pu être étendue à la fenêtre télécom de 1,3  $\mu\text{m}$  principalement grâce à une bonne maîtrise des processus de recouvrement des boîtes (encapsulation). De nombreux composants (notamment des lasers) à boîtes quantiques InAs/GaAs fabriqués par MBE et travaillant autour de 1,3  $\mu\text{m}$  ont ensuite été démontrés.

Des boîtes quantiques InAs/GaAs ont également été fabriquées par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOVPE). Cependant, les composants à boîtes InAs/GaAs obtenus par cette technique n'ont pas permis d'égaliser les performances des composants obtenus par MBE. Bien que la majorité des composants industriels soient fabriqués par MOVPE, les lasers à boîtes quantiques InAs/GaAs commercialisés récemment sont fabriqués par MBE.

Alors que la plus grande partie des travaux sur la fabrication de boîtes quantiques est réalisée dans le système InAs/GaAs, quelques articles montrent dans les années 90 la possibilité d'exploiter le faible désaccord de paramètre de maille entre l'InAs et l'InP pour fabriquer des boîtes quantiques auto-organisées dans ce système. Les boîtes InAs/InP permettent d'obtenir une émission dans la fenêtre de longueur d'onde télécom de 1,55  $\mu\text{m}$  difficilement accessible avec les boîtes InAs/GaAs. Les boîtes InAs/InP resteront cependant peu étudiées pour des applications avant les années 2000.

Les premières études de la croissance d'InAs/InP par MBE montrent que les phénomènes d'auto-organisation donnent lieu dans ce système à la formation de fils quantiques plutôt que de boîtes quantiques. Il est néanmoins possible d'obtenir des boîtes InAs/InP par MBE en appliquant des séquences de recuits sur des fils quantiques ou encore en utilisant des substrats d'InP désorientés. Ces méthodes de fabrication de boîtes par MBE semblent cependant difficilement transférables vers l'industrie.

Les premières études de la croissance d'InAs/InP(001) par MOVPE sont en revanche plus prometteuses : celles-ci montrent que les phénomènes d'auto-organisation permettent de former directement des boîtes quantiques avec cette technique d'épitaxie. Les propriétés structurales de ces boîtes sont cependant mal maîtrisées et leur longueur d'onde d'émission est fréquemment au-delà de 1,55  $\mu\text{m}$ . Diverses études attribuent la longueur d'onde d'émission élevée à la survenue d'échanges As/P entre les boîtes et la couche sur laquelle elles ont été épitaxiées.

Au commencement de ce travail de thèse, une grande partie des résultats publiés sur les boîtes InAs/InP(001) fabriquées par MOVPE sont consacrés à l'étude et à la maîtrise de l'échange As/P. En revanche, peu d'études reportent de manière claire l'influence des différents paramètres de croissance sur les propriétés structurales de ces boîtes. Le mauvais

contrôle des propriétés optiques des boîtes InAs/InP(001) ne permettait pas encore d'envisager la réalisation de composants.

L'objectif de ce travail de thèse est l'étude de la fabrication de boîtes InAs/InP(001) émettant à 1,55  $\mu\text{m}$  par MOVPE. L'étude des différents paramètres de croissance doit dans un premier temps nous permettre de comprendre les mécanismes de croissance des boîtes et leur influence sur les propriétés structurales et optiques des boîtes. La connaissance de ces mécanismes devra finalement nous permettre de maîtriser les propriétés de ces boîtes en vue des différentes applications envisageables.

Nous expliquons dans le premier chapitre comment les progrès des techniques d'épitaxie ont permis d'aboutir à la fabrication de boîtes quantiques. Nous montrons en particulier que les boîtes InAs/GaAs fabriquées par MBE ont permis de réaliser des composants performants émettant à 1,3  $\mu\text{m}$ . Ces boîtes quantiques ne permettent pas d'obtenir une émission dans la fenêtre télécom à 1,55  $\mu\text{m}$ . Nous montrons par contre que la MOVPE permet de fabriquer des boîtes quantiques InAs/InP émettant à cette longueur d'onde.

Le chapitre II présente la MOVPE et les mécanismes de croissance permettant d'obtenir des boîtes quantiques auto-organisées. Nous présentons ensuite nos premiers échantillons à boîtes InAs/InP(001). Les premières caractérisations de ces boîtes mettent en évidence d'une part la forte influence des paramètres de croissance de la couche d'InAs et d'autre part celle de la couche d'encapsulation. Les deux chapitres suivants étudient successivement l'influence de ces deux étapes de la croissance.

Nous étudions en détail l'influence des paramètres de croissance de l'InAs sur les propriétés des boîtes dans le chapitre III. Nous montrons d'abord que le rapport V/III influence de manière thermodynamique la formation de fils ou de boîtes quantiques, puis nous mettons en évidence la forte influence cinétique de la température et de la vitesse de croissance sur la formation des boîtes. Nous montrons finalement que ces paramètres permettent de contrôler les propriétés structurales de ces boîtes et en particulier d'obtenir de fortes densités de boîtes. Cependant, les boîtes obtenues présentent le plus souvent une énergie d'émission autour de 1,7  $\mu\text{m}$ , et le seul contrôle des paramètres de croissance de l'InAs permet difficilement d'atteindre une longueur d'onde d'émission de 1,55  $\mu\text{m}$ .

Le chapitre IV est consacré à l'étude de l'influence de l'encapsulation sur les propriétés structurales et optiques des boîtes. Nous montrons en particulier que la vitesse d'encapsulation permet de contrôler la longueur d'onde d'émission des boîtes entre 1,55 et 2  $\mu\text{m}$ . L'extension de la longueur d'onde d'émission des boîtes à 2  $\mu\text{m}$  ouvre de nouvelles perspectives d'applications de ces boîtes dans le domaine de la détection de gaz.

Nous proposons dans le chapitre V d'incorporer volontairement du phosphore dans les boîtes d'InAs afin de mieux contrôler leur longueur d'onde d'émission. Après la fabrication de nos premières boîtes quantiques InAsP/InP(001), nous étudions les propriétés optiques de ces boîtes. Nous montrons que ces boîtes peuvent présenter une émission fine et intense à 1,55  $\mu\text{m}$ , ce qui les fait apparaître comme idéales pour des applications télécoms nécessitant un fort gain.

Nous dresserons finalement dans le chapitre VI un bilan des applications possibles des boîtes quantiques InAs/InP(001) fabriquées par MOVPE. Nous verrons que celles-ci permettent d'envisager des applications variées, de la réalisation de laser à 2  $\mu\text{m}$  pour la détection de gaz à la réalisation de sources de photons uniques à 1,55  $\mu\text{m}$ .

# Chapitre I

## **Vers les boîtes quantiques InAs/InP(001) fabriquées par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques**

Depuis la première observation de boîtes quantiques semiconductrices auto-organisées il y a presque un quart de siècle [1], celles-ci ont suscité sans cesse un intérêt grandissant. Les recherches sur les boîtes quantiques, autrefois motivées uniquement par les applications télécoms classiques, sont aujourd'hui drainées par de nombreuses autres utilisations, en physique fondamentale par exemple. Après un historique sur les composants à semiconducteurs dans le proche infrarouge, nous ferons un état de l'art sur les boîtes quantiques dans le système InAs/GaAs, étudiées principalement pour les applications télécoms. Nous verrons ensuite comment le système InAs/InP, étudié plus récemment, ouvre des perspectives d'applications dépassant le cadre des télécommunications actuelles.

### **1. Intérêt des boîtes quantiques pour les composants**

#### **1.1. Historique : vers les lasers à puits quantique pour le proche infrarouge**

C'est au cours de la deuxième moitié du vingtième siècle que se sont rencontrées les différentes technologies qui ont abouti aux systèmes de télécommunications optiques actuels. Les fibres optiques, apparues dans la première partie du vingtième siècle, ne pouvaient être utilisées efficacement pour le transport d'information qu'avec un faisceau de lumière puissant et cohérent. La possibilité de transporter des informations par fibre optique est rapidement démontrée après l'invention du laser en 1960. Cette démonstration motivera les recherches sur



les composants dédiés aux télécommunications optiques. Grâce à ces travaux, la première ligne de télécommunications optiques urbaine verra le jour à Chicago dès 1977.

Des progrès rapides ont d'abord été réalisés sur les fibres optiques en silice. En démontrant que les pertes dans les fibres optiques étaient dues aux défauts et en annonçant la possibilité d'obtenir des pertes inférieures à 20 dB/km, Charles Kao impose l'utilisation de ce matériau en 1966. Les travaux démarrés alors permettent d'atteindre des pertes de plus en plus faibles ; des records sont régulièrement battus en améliorant le matériau et en étendant les longueurs d'onde vers l'infrarouge : 17 dB/km à 633 nm en 1970, 0,5 dB/km à 1,2  $\mu\text{m}$  en 1976, et enfin 0,2 dB/km à 1,55  $\mu\text{m}$  en 1978. Les longueurs d'onde standard de télécommunication ont alors commencé à se fixer autour des longueurs d'ondes d'absorption minimales de la silice à 1,3  $\mu\text{m}$  et 1,55  $\mu\text{m}$  (figure 1).

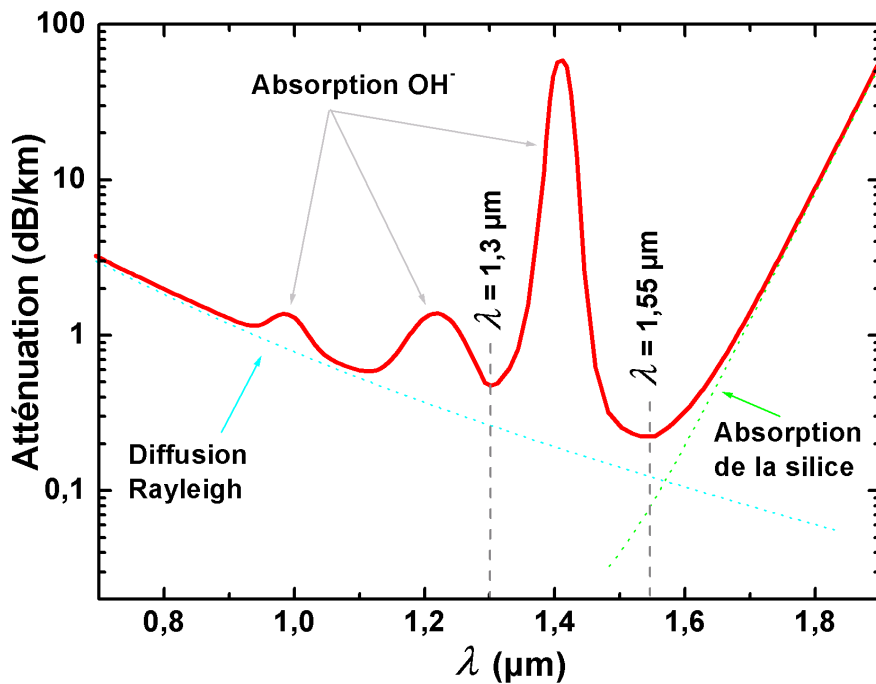


Figure 1 : Allure typique de l'absorption par une fibre optique en silice. Le pic séparant les deux fenêtres télécoms est dû à l'absorption des ions hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ).

Dans le même temps, les recherches sur les lasers sont également très actives : deux ans après les premiers lasers solides, puis à gaz, plusieurs équipes réalisent quasi simultanément les premiers lasers à semiconducteurs [2] au cours de l'année 1962 [3]. Ceux-ci s'imposent comme la source idéale pour les télécommunications optiques aux vues des perspectives de miniaturisation et de réduction des coûts de fabrication. Les premiers lasers à semiconducteurs sont alors formés d'une simple homojonction fabriquée par diffusion de

dopants dans un semiconducteur massif III/V, GaAs ou GaAsP ; ils n'émettent qu'à basse température, autour de 850 nm ou à plus basse longueur d'onde, et avec des densités de courant de seuil de l'ordre de  $10^5$  A/cm<sup>2</sup> (soient des courants de seuil allant jusqu'à 90 A !). La démonstration est faite, mais tout reste à faire ; des seuils plus faibles doivent être obtenus et les longueurs d'onde doivent être étendues pour atteindre les minima d'atténuation dans les fibres de silice. La progression des performances des lasers ne peut se faire que par un changement des techniques de fabrication, d'une part pour améliorer la qualité des matériaux, et d'autre part pour fabriquer des structures plus avancées telles que les lasers à doubles hétérostructures suggérés par Kroemer *et al.* en 1963.

Parmi les procédés d'épitaxie de semiconducteurs explorés dans la même décennie, l'épitaxie en phase liquide (LPE), technique de croissance proche de l'équilibre, permet la première de réduire fortement le nombre de défauts dans les structures laser à semiconducteurs. La bonne maîtrise de la technique permet l'hétéroépitaxie en tolérant même de légers désaccords de paramètre de maille, ouvrant ainsi les portes du *bandgap engineering* et de l'extension des longueurs d'onde vers le proche infrarouge. Après avoir réduit le seuil des lasers à homojonction, la LPE permet à Alferov *et al.* de fabriquer en 1968 un laser à hétérostructure GaAs/AlGaAs fonctionnant à basse température. Dès lors, les progrès des lasers suivent de près les avancées des techniques d'épitaxie. Le contrôle de plus en plus fin des épaisseurs permet de fabriquer, toujours par LPE, des lasers à double hétérostructure, puis des lasers à confinement optique séparé de celui des porteurs (1974). Cette technique permet enfin la fabrication des premiers lasers à double hétérostructure InGaAsP sur substrat d'InP en 1975 ; la longueur d'onde d'émission atteint alors 1,1  $\mu$ m.

Dans le même temps, d'autres méthodes d'épitaxie "loin de l'équilibre" sont arrivées à maturité. Gunther, en proposant en 1958 l'adaptation d'une technique de dépôt de matériaux sous vide aux semiconducteurs, avait ouvert la voie aux premières épitaxies par jets moléculaires (MBE) de GaAs dans les années 1960. Par la suite, la MBE est d'abord employée en complément à la LPE avant que soit fabriqué le premier laser "tout MBE" (double hétérostructure) par A. Y. Cho [4] en 1976. Parallèlement, Manasevit a initié le

développement de l'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques<sup>i</sup> (MOVPE). Un an après le premier laser MBE, Dupuis et Dapkus fabriquent par MOVPE le premier laser à puits quantique [5] (pompage optique pulsé), puis des lasers à double hétérojonction (injection électrique) [6]. Seules la MBE et la MOVPE permettent alors la fabrication de couches de moins d'une vingtaine de nanomètres pour former un puits quantique. Ces deux techniques commencent alors à supplanter la LPE pour la fabrication des structures laser (figure 2).

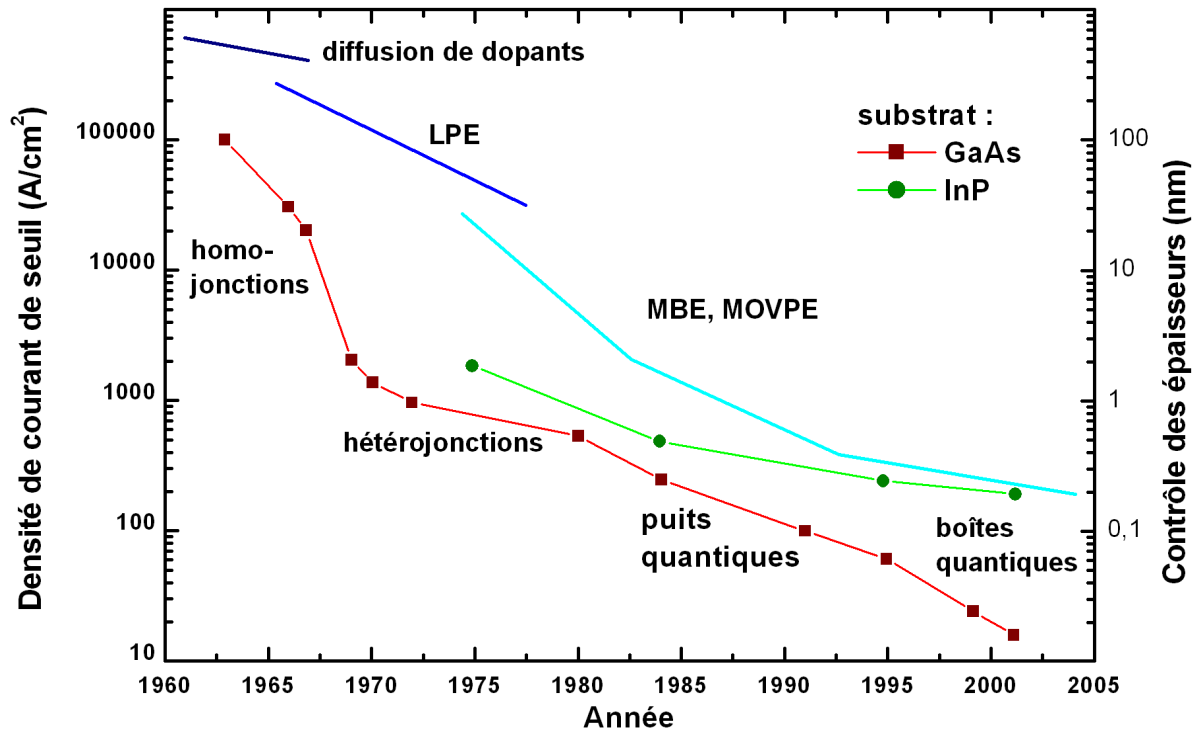


Figure 2 : Evolution de la densité de courant de seuil à température ambiante des différentes générations de lasers à semiconducteurs (d'après [2]) et progrès des techniques d'épitaxie.

Les performances des premiers lasers à puits quantiques répondent aux espoirs fondés par les nombreux travaux sur les effets quantiques induits par la réduction des tailles des structures. En 1980, Dupuis et Dapkus montrent expérimentalement que les lasers à puits quantiques ont de plus faibles températures critiques ( $T_0$ ) que les lasers à hétérojonction [7]. Ces travaux sont prolongés par ceux d'Arakawa et Sakaki [8] qui montrent théoriquement et expérimentalement comment la baisse de dimensionalité de la zone active d'un laser permet

(i) Les premières publications utilisent le terme de MOCVD (dépôt) ; par la suite, celle-ci est plus souvent désignée par le terme de MOVPE (épitaxie), plus représentatif de la technique. Ce dernier terme est utilisé dans la suite du manuscrit.

d'augmenter considérablement sa température critique. De même, d'autres travaux montrent que cette baisse de dimensionalité et la diminution du volume actif facilitent l'inversion de population et permettent donc une réduction du seuil [9] (figure 2). Ces travaux motiveront plus tard la recherche sur la fabrication des boîtes quantiques afin d'obtenir le confinement "ultime" des porteurs dans les trois dimensions (voir paragraphe 1.3). Dans l'immédiat, ces travaux alliés aux bonnes performances des premiers lasers font du puits quantique le milieu amplificateur ou absorbant de choix pour les composants. Tandis que les performances des lasers horizontaux sont améliorées grâce à la qualité des matériaux et aux progrès des structures (guide d'ondes à gradient d'indice [10]), de nouveaux composants à puits quantiques sont développés parmi lesquels les lasers à cavités verticales, des détecteurs, ou encore des modulateurs à électroabsorption. L'utilisation du quaternaire InGaAsP/InP permet d'atteindre les fenêtres télécoms de 1,3 et 1,55  $\mu\text{m}$ . Les technologies à puits quantiques arrivées à maturité sont alors passées à la production industrielle grâce aux progrès des techniques d'épitaxie.

La fabrication des lasers à semiconducteurs a donc été dès le début motivée par leur application potentielle dans les systèmes de télécommunications par fibres optiques. Le développement conjoint des lasers à semiconducteur, de leurs techniques de fabrication par épitaxie et des fibres optiques permet aujourd'hui d'alimenter la croissance constante des débits de télécommunications. Par ailleurs, les nombreux avantages des lasers à semiconducteur ont permis d'élargir fortement les domaines d'applications de ceux-ci. Dans le domaine visible, les lecteurs "lasers" de CD puis de DVD illustrent bien comment le faible encombrement et le faible coût des lasers à semiconducteur ont permis leur utilisation en masse. D'autres applications de ces lasers sont moins visibles mais tout aussi importantes, comme les applications médicales, la pompe des lasers solides ou à gaz, ou encore les lasers de puissance pour l'industrie. Dans la suite, nous ne nous intéresserons qu'aux applications dans le proche infrarouge<sup>ii</sup>.

*(ii) La notion de proche ou de moyen infrarouge est variable d'un domaine à l'autre. Nous entendons ici par proche infrarouge le domaine s'étendant de 0,8  $\mu\text{m}$  à 2-3  $\mu\text{m}$ .*

## 1.2. Composants actuels pour le proche infrarouge et limitations

Aujourd'hui, la quasi totalité des applications des lasers à semiconducteurs dans le proche infrarouge concernent les télécommunications optiques qui reposent presque uniquement sur l'utilisation de fibres optiques en silice. La demande croissante de débit a jusqu'à récemment été alimentée uniquement par une augmentation de la fréquence d'échange (diminution du "temps-bit"). Plus récemment, les techniques de multiplexage temporel et surtout en longueur d'onde (WDM) ont permis d'augmenter le débit tout en gardant le même temps-bit. Le WDM consiste à envoyer dans une seule fibre optique différents signaux à des longueurs d'onde différentes, séparées de seulement 0,4 nm dans les protocoles les plus avancés. Cette technique permet d'envisager des débits de l'ordre du Tbit/s [11].

Les composants actuels pour l'optoélectronique sont fabriqués par MOVPE sur des substrats d'InP de 2 à 4 pouces. La grande capacité des réacteurs MOVPE actuels (typiquement  $12 \times 4$ ") permet une forte réduction des coûts de fabrication. La plupart des lasers pour l'émission dans les fenêtres de 1,3 et 1,55  $\mu\text{m}$  sont formés d'un empilement de puits quantiques (MQW) d'InGaAsP. La stabilité en température plutôt médiocre des lasers à puits quantiques due au faible confinement des porteurs dans les puits et aux recombinaisons par effet Auger (particulièrement aux grandes longueurs d'onde) impose de leur adjoindre un module Peltier de régulation en température. Par ailleurs, l'utilisation des puits quantiques comme milieu amplificateur limite aujourd'hui l'augmentation de la fréquence d'échange par modulation directe. L'augmentation de la fréquence se fait alors par modulation du signal en sortie au prix de l'intégration d'un modulateur par électroabsorption. Quelques équipes travaillent sur l'amélioration des milieux actifs à puits. Citons par exemple l'incorporation d'azote dans les puits quantiques [12] ou à proximité de ceux-ci afin d'améliorer la dynamique des porteurs, ou encore l'utilisation de l'alliage quaternaire InGaAlAs pour améliorer le comportement en température. Cependant, la plus grande partie des recherches s'orientent vers l'utilisation de boîtes quantiques comme milieu actif pour répondre aux limitations des puits quantiques.

## 1.3. Intérêts des boîtes quantiques

L'amélioration constante des techniques d'épitaxie a permis de parfaitement contrôler les milieux actifs à puits quantique (confinement 1D des porteurs) et de les amener au stade

de la production. De nombreux travaux sur les effets de réduction de dimensionalité ont montré que l'utilisation de boîtes quantiques pourrait répondre aux limitations des composants à puits. Nous allons résumer dans cette partie les principaux résultats de ces travaux.

Dans un semiconducteur massif, les porteurs sont libres de se déplacer dans les trois dimensions de l'espace. La densité d'états autour du gap a alors une forme parabolique (voir figure 3).

Dans un puits quantique, les porteurs sont confinés dans une direction de l'espace sur une dimension de l'ordre de leur longueur d'onde de de Broglie. La relation de dispersion dans cette direction devient alors discrète, sans changer la relation de dispersion dans les deux autres directions (dispersion "2D") ; la densité d'états autour du gap se réduit et prend une forme dite "en marches d'escalier". En réduisant encore de un le nombre de degrés de liberté des porteurs, on passe au fil quantique (dispersion "1D") et la densité d'état autour du gap se restreint à un pic élargi. Le confinement spatial ultime des porteurs dans les trois dimensions de l'espace est obtenu dans une boîte quantique ; la densité d'état autour du gap devient alors totalement discrète (dispersion "0D").

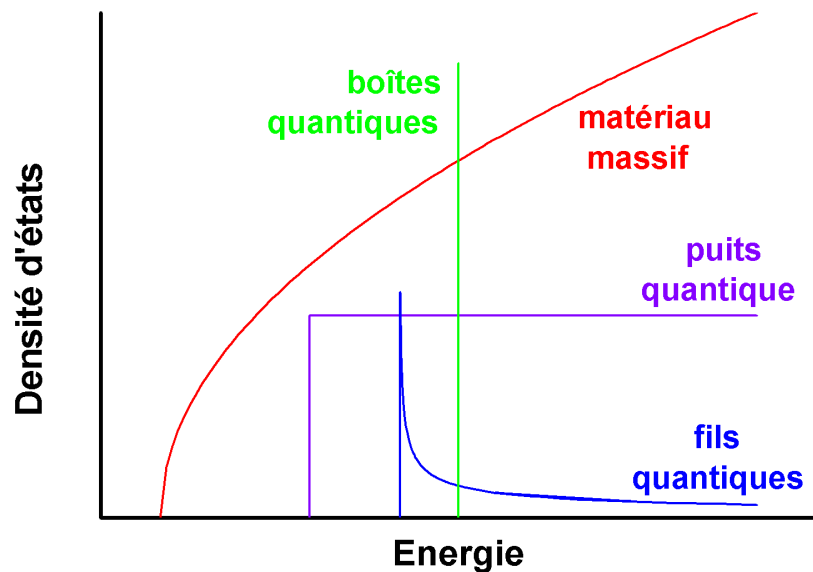


Figure 3 : Allure de la densité d'états autour du gap pour un confinement 1D (puits quantique), 2D (fil quantique), ou 3D (boîte quantique).

Il est important de noter qu'expérimentalement, la fabrication de structures de faible dimensionalité est souvent associée à une diminution du volume actif. La baisse de dimensionalité entraîne une modification de la forme de la densité d'états, tandis que la

diminution du volume actif réduit le nombre d'états disponibles. Ce sont ces deux changements de la densité d'états autour du gap qui modifient les propriétés d'émission.

L'influence de la réduction de dimensionalité sur le seuil laser a été particulièrement étudiée. Le seuil laser est atteint lorsque le gain optique du matériau compense les pertes dans la cavité (pertes aux miroirs et pertes internes). Laissons de côté le problème plus technologique des pertes dans la cavité et intéressons-nous au gain. La condition nécessaire pour avoir un gain positif est l'inversion de population entre les bandes de valence et de conduction (conditions de Bernard et Duraffourg). Cette inversion de population est d'autant plus facile à obtenir que la densité d'états autour du gap est réduite. Ainsi, le seuil laser doit être plus faible lorsque l'on diminue la dimensionalité du milieu actif (et donc son volume). Les mêmes améliorations (réduction de seuil de saturation) sont attendues pour des absorbants saturables à boîtes quantiques.

La stabilité des composants en température est également importante. En injectant des porteurs dans la zone active, ceux-ci se distribuent parmi les états disponibles en suivant la statistique de Fermi-Dirac, ce qui se traduit par un élargissement de la distribution des porteurs lié directement à la température. Lorsque celle-ci augmente, la distribution des porteurs s'élargit ainsi que la courbe de gain : le gain maximum diminue alors. Pour les lasers, cela se traduit par une augmentation du courant de seuil. La dépendance du courant de seuil d'un laser à la température est caractérisée par la température critique  $T_0$  qui est d'autant plus grande que le laser est insensible en température. L'instabilité des lasers avec la température implique l'utilisation dans les systèmes commerciaux de modules de régulation en température onéreux. Des composants avec des  $T_0$  suffisants n'ont plus besoin de ce module de régulation en température et sont donc moins coûteux. En réduisant la dimensionalité et le volume de la zone active, le nombre de porteurs nécessaires à l'inversion de population est moindre et leur distribution en énergie est moins sensible à la température ; le  $T_0$  est donc augmenté.

Certaines caractéristiques des composants peuvent donc être améliorées par la réduction de la dimensionalité et du volume de la zone active, du matériau massif vers le puits quantique puis vers la boîte quantique. Notons cependant que ces démonstrations théoriques se basent sur l'étude d'un ensemble de boîtes quantiques parfaitement homogène en taille, ce qui n'est évidemment jamais le cas expérimentalement. La réduction de la dispersion des

tailles et de la largeur du gain associée apparaît donc importante pour obtenir les améliorations énoncées plus haut. Toutefois, la largeur du gain des boîtes quantiques pourrait aussi être utilisée avantageusement pour la réalisation de composants largement accordables en longueur d'onde. Ces composants trouveraient notamment leur place dans un réseau WDM.

Les boîtes quantiques possèdent en outre des caractéristiques d'émission uniques dues entre autres à la symétrie du gain et au caractère discret de la densité d'états. Dans un laser à puits quantique en modulation directe, la variation du nombre de porteurs injectés entraîne d'une part un changement de l'indice du milieu, et d'autre part un déplacement du maximum de gain. Cela entraîne pour l'émission d'un laser à puits quantique un élargissement spectral décrit par le facteur de Henry ( $\alpha_H$ ). Dans un laser à boîtes quantiques, le caractère discret de la densité d'états de la boîte quantique est à l'origine de la forme du gain, quasi-symétrique autour d'une valeur indépendante de l'injection des porteurs. Cela doit théoriquement permettre d'obtenir un facteur de Henry nul ce qui est prometteur pour une modulation directe. D'autre part, le faible volume actif d'une structure à boîtes quantiques est à l'origine de son fort gain différentiel, entraînant une dynamique de recombinaisons rapide également prometteuse pour la modulation directe (ou pour la réamplification). Cela a été confirmé par de nombreuses études du temps de recombinaison des porteurs dans les boîtes quantiques montrant que celui-ci était nettement diminué par rapport aux puits quantiques. La limite de modulation directe des lasers à puits quantique pourrait donc être dépassée par un laser à boîtes quantiques.

La puissance des lasers à semiconducteurs est le plus souvent limitée par l'échauffement des facettes au niveau de la zone active, entraînant l'apparition des COMD (*catastrophic optical mirror damage*). L'utilisation de plans de boîtes quantiques en forte densité permet d'injecter de fortes densités de courant tout en limitant l'échauffement de la structure [13], ce qui rend les lasers à boîtes quantiques attractifs pour la fabrication de lasers de puissance.

Enfin, le caractère discret de la densité d'états des boîtes quantiques ouvre aux semiconducteurs de nouveaux domaines d'applications. Il est en effet possible de charger une boîte quantique semiconductrice avec une unique paire électron trou afin d'émettre un photon



unique. La même boîte quantique peut également émettre deux photons aux caractéristiques identiques que l'on peut alors intriquer. Des sources de photons uniques ou intriqués à base de boîtes quantiques trouveraient des applications dans le nouveau domaine de la cryptographie quantique.

L'ensemble de ces raisons ont motivé dans le courant des années 1990 de nombreuses recherches sur la croissance des boîtes quantiques en vue de leur utilisation en optoélectronique. Historiquement, la plupart des études ont commencé par s'intéresser au système InAs/GaAs qui était prometteur pour étendre l'émission sur GaAs à la fenêtre télécom de 1,3  $\mu\text{m}$ . La partie suivante donne un bref aperçu de ces études.

## 2. Fabrication de boîtes quantiques InAs/GaAs

Dans certaines conditions de croissance, l'épitaxie d'InAs contraint sur un substrat de GaAs peut se faire selon un mode de croissance dit de Stranski-Krastanow, donnant lieu à une transition de croissance 2D-3D. Dans ce cas, la couche formée est d'abord pseudomorphique (bidimensionnelle), et juste après la transition, des îlots auto-organisés se forment sur la couche pseudomorphique (appelée aussi couche de mouillage) pour favoriser la relaxation élastique. C'est au CNET de Bagneux qu'ont été observées les premières boîtes quantiques auto-organisées fabriquées par MBE en 1985 [1]. Celles-ci se formaient aux interfaces de super-réseaux InAs/GaAs et présentaient déjà une émission autour de 1,1  $\mu\text{m}$ . Après ces premières observations, les études ont plutôt porté sur la fabrication de boîtes quantiques par gravure de structures à puits quantiques. Ce n'est qu'en 1993 que démarreront véritablement les études de la fabrication de boîtes quantiques auto-organisées par transition de type Stranski-Krastanow. Ces études porteront principalement sur le système fortement désaccordé (7,2%) InAs/GaAs. Nous donnons ici un résumé des principaux résultats concernant leur fabrication, leurs propriétés physiques et leur utilisation dans des composants.

### 2.1. Fabrication des boîtes quantiques InAs/GaAs par MBE

Les premières études de la fabrication de boîtes quantiques auto-organisées InAs/GaAs(001) ont été réalisées par MBE, notamment en raison de la possibilité de suivre la croissance *in situ* par RHEED. De nombreuses études *in situ* et *ex situ* de la croissance auto-

organisée de boîtes quantiques InAs/GaAs ont montré que l'épaisseur critique de croissance 2D-3D est liée principalement à la composition de l'alliage In(Ga)As déposé (et donc à la contrainte dans celui-ci) et varie peu avec les autres paramètres de croissance. Cette épaisseur critique est d'environ 1,8 MC (monocouche<sup>iii</sup>) pour l'InAs, et peut atteindre 5 MC pour l'In<sub>0,5</sub>Ga<sub>0,5</sub>As. Passée cette transition, l'InAs déposé alimente la nucléation de boîtes quantiques et leur croissance. Les autres paramètres de croissance influent sur la densité de boîtes quantiques principalement à travers des phénomènes cinétiques liés à la longueur de diffusion des espèces à la surface du substrat. La démonstration la plus claire en est réalisée en modifiant la température de croissance [14]. Lorsque l'on élève celle-ci, la longueur de diffusion augmente et les espèces peuvent plus facilement diffuser vers des sites de nucléation lointains : la densité qui en résulte est moindre. Les mêmes effets cinétiques sont également observés lorsque la vitesse de croissance de l'In(Ga)As varie : à forte vitesse de croissance, les espèces à la surface du substrat se rencontrent plus rapidement, leur longueur de diffusion avant nucléation est donc diminuée, et la densité de boîtes qui en résulte est plus forte [15,16,17]. Enfin, les fortes pressions d'arsenic, en inhibant la diffusion de surface, peuvent également être à l'origine d'une augmentation de la densité [18]. Les conditions de croissance adéquates ont ainsi permis d'obtenir des densités de l'ordre de quelques 10<sup>11</sup>/cm<sup>2</sup>.

Dans le système InAs/GaAs, la longueur d'onde d'émission des boîtes quantiques épitaxiées dans des conditions "standard" de croissance est en général autour de 1 µm. Pour atteindre et stabiliser une émission autour de 1,3 µm, il est nécessaire de mettre en œuvre des raffinements des conditions de croissance. Des méthodes reposant principalement sur le contrôle de l'encapsulation des boîtes quantiques ont permis d'atteindre cette longueur d'onde télécom sur GaAs.

Le phénomène de ségrégation de l'indium, déjà observé lors de la croissance de puits quantiques In(Ga)As/GaAs [19], apparaît également lors de l'encapsulation des boîtes quantiques In(Ga)As/GaAs [20]. Lors de la croissance du puits ou des boîtes, une partie de l'indium ne s'incorpore pas et reste en surface. Au début du recouvrement de l'In(Ga)As par le

*(iii) La valeur exacte de la "monocouche" (une demi maille atomique cubique dans la direction de croissance) de l'In(Ga)As dépend du paramètre de maille du substrat et de la composition de l'alliage (voir partie II.3.2.a). Nous allons toutefois négliger cette dépendance et garder la monocouche égale à celle du matériau massif, soit 0,3 nm. Dans le pire des cas (InAs/GaAs), cela conduit à une erreur maximum de 8%, soit moins de 0,03 nm.*

GaAs, un échange entre le gallium déposé et l'indium des boîtes peut également enrichir le front de croissance en indium. Une partie de cet indium s'incorpore au GaAs de recouvrement et au final, on observe un "ramollissement" du saut de composition en élément III à l'interface supérieure du puits ou de la boîte quantique, ce qui réduit sa longueur d'onde d'émission [21]. La croissance de la couche d'encapsulation à basse température réduit les mécanismes de ségrégation et permet d'atteindre la longueur d'onde de 1,3  $\mu\text{m}$ .

Il est également possible d'encapsuler les boîtes par une couche de composition en indium intermédiaire entre celle des boîtes et du substrat de GaAs. La réduction du *gap* du matériau d'encapsulation et les changements de morphologie des boîtes induits par l'encapsulation permettent alors d'amener leur émission autour de 1,3  $\mu\text{m}$ . En jouant ainsi uniquement sur des paramètres de croissance "classiques", il est possible d'obtenir en MBE des plans de boîtes quantiques très denses ( $1,1 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ ) émettant à 1,3  $\mu\text{m}$  avec une largeur d'émission à mi-hauteur pouvant être réduite jusqu'à 23 meV à température ambiante [22].

## **2.2. Démonstrations de composants à base de boîtes quantiques InAs/GaAs fabriquées par MBE**

Les propriétés structurales des boîtes quantiques InAs/GaAs ont été largement étudiées, notamment par AFM et par TEM. Les boîtes quantiques encapsulées présentent des tailles latérales généralement comprises entre 15 et 25 nm et des épaisseurs (couche de mouillage comprise) de 3 à 6 nm. La plus forte contribution à l'énergie de confinement provient du confinement dans la plus petite direction. Du fait du faible rapport d'aspect (hauteur sur largeur) de ces boîtes, leur énergie d'émission est fortement liée à leur hauteur et dépend peu de la taille latérale.

L'émission de la transition fondamentale des boîtes quantiques est facilement observée par photoluminescence sous une faible puissance d'excitation. A plus forte puissance d'excitation, on distingue fréquemment l'émission d'une ou deux transitions excitées ainsi que l'émission de la couche de mouillage, en général entre 100 et 200 meV au-dessus de la transition fondamentale. Des expériences de photoluminescence résolue en temps ont montrés des temps de relaxation vers l'état fondamental des boîtes quantiques de l'ordre de quelques picosecondes et des temps de recombinaisons radiatives inférieures à la nanoseconde [23].

De nombreux composants travaillant à 1,3  $\mu\text{m}$  ont été réalisés à l'aide de boîtes quantiques InAs/GaAs. Des composants "classiques" ont été améliorés en remplaçant les puits

par des boîtes quantiques. Les efforts pour minimiser le seuil laser ont abouti à des densités de courant de seuil de l'ordre de  $30 \text{ A/cm}^2$  [24]. Les limites de modulation directe des lasers à boîtes quantiques ont été repoussées à 10 GHz [25] et de faibles facteurs de Henry ont été obtenus [26]. Des études de l'électroabsorption de boîtes montrent également la possibilité de les utiliser pour émettre des pulses de 0,1 ps en blocage de modes ou encore pour fabriquer des modulateurs à électroabsorption travaillant autour de 1 THz [27]. Des détecteurs intrabandes pour le moyen infrarouge ont également été réalisés [28]. Enfin, des composants plus innovants comme des lasers à cristaux photoniques ont également été démontrés à  $1,3 \mu\text{m}$  [29].

Les premières expériences de micro-photoluminescence de boîtes quantiques uniques ont été réalisées à l'aide de boîtes quantiques InGaAs/GaAs émettant autour de 950 nm [30,31]. Des boîtes quantiques à fluctuations d'interface InGaAs/GaAs émettant dans cette gamme d'énergie et présentant une grande force d'oscillateur ont été insérées dans des micro-cavités. Ce dispositif a permis à *E. Peter et al.* d'observer le régime de couplage fort exciton-photon dans une micro-cavité [32]. Enfin, l'observation de micro-photoluminescence de boîte quantique unique autour de  $1,3 \mu\text{m}$  a permis de réaliser des expériences d'antibunching [33] ou des sources de photons uniques [34] dans cette fenêtre télécom.

### **2.3. Fabrication de boîtes quantiques InAs/GaAs par MOVPE**

La plupart des études portant sur la croissance de boîtes quantiques In(Ga)As/GaAs ont été réalisées en MBE, bénéficiant notablement du suivi *in situ* par RHEED. La MOVPE, bien qu'attrayante pour des applications industrielles, a été peu utilisée pour les études de croissance de boîtes quantiques dans un premier temps, principalement du fait de l'absence de suivi *in situ*, empêchant le contrôle de la transition de croissance 2D-3D et rendant difficile le contrôle des fines épaisseurs. On peut relever quelques différences dans l'influence des paramètres de croissance sur les propriétés des plans de boîtes quantiques préparés par MOVPE et par MBE.

En MOVPE, l'augmentation de la quantité d'InAs déposée fait augmenter la densité de boîtes quantiques, mais peut aussi favoriser la formation de gros îlots relaxés pour de trop grandes épaisseurs déposées [35]. De même qu'en MBE, la réduction de la température ou l'augmentation de la vitesse de croissance par MOVPE entraîne une réduction de la longueur

de diffusion, ce qui conduit à une augmentation de la densité de boîtes [36]. L'encapsulation joue également un rôle important pour le contrôle de la longueur d'onde d'émission ou de la morphologie des plans de boîtes. Une encapsulation en deux étapes peut par exemple dissoudre de gros îlots relaxés, évitant ainsi les pertes non radiatives dues à ces défauts [37] et rendant possible l'utilisation de ces plans pour des applications à 1,3  $\mu\text{m}$ .

Néanmoins, la qualité optique des boîtes quantiques InAs/GaAs obtenues par MOVPE n'égalent pas celle des boîtes obtenues par MBE. Bien que la MOVPE soit une technique de croissance courante dans l'industrie, certains industriels ont abandonné l'optimisation de la croissance de ces boîtes par MOVPE et préfèrent plutôt augmenter la capacité des réacteurs MBE pour passer à la production en masse avec cette technique de croissance sous ultravide [38].

## 2.4. Limitations de la longueur d'onde d'émission des boîtes quantiques InAs/GaAs

Nous avons vu que "naturellement", les boîtes quantiques InAs/GaAs émettent autour de 1  $\mu\text{m}$ , tandis que les applications télécoms reposent plus sur les fenêtres de 1,3  $\mu\text{m}$  et 1,55  $\mu\text{m}$ . De nombreuses méthodes permettant d'étendre la longueur d'onde d'émission des boîtes quantiques InAs/GaAs ont été étudiées. Comme nous l'avons vu, des méthodes reposant principalement sur une encapsulation à basse température ou sur l'encapsulation par un alliage de faible *gap* permet d'atteindre la fenêtre de 1,3  $\mu\text{m}$ .

Plus récemment, d'autres travaux ont essayé d'étendre encore la longueur d'onde d'émission des boîtes quantiques InAs/GaAs pour atteindre la fenêtre télécom de 1,55  $\mu\text{m}$ . L'objectif est de conserver les bonnes propriétés optiques des boîtes quantiques émettant à 1,3  $\mu\text{m}$  en gardant les intérêts de la filière GaAs (faible coût des substrats et forts contrastes d'indices optiques). Hsieh *et al.* a par exemple réussi à étendre l'énergie d'émission de boîtes InAs/GaAs à 1,55  $\mu\text{m}$  par une encapsulation à l'aide de précurseurs particuliers [39]. Malgré l'optimisation des matériaux d'encapsulation, l'extension de la longueur d'onde de 1,3  $\mu\text{m}$  à 1,55  $\mu\text{m}$  s'accompagne d'une chute de l'intensité d'émission d'un facteur de l'ordre de 30. Des méthodes de croissance plus originales ont également été explorées comme l'utilisation d'éléments surfactants (antimoine) lors de la croissance de l'InAs [40] ou encore la croissance de l'InAs sur des couches tampon métamorphiques relaxées. Cette dernière technique a permis d'obtenir un effet laser [41]. Néanmoins, l'originalité de ces méthodes, basées de plus sur des

techniques d'épitaxie sous ultraviolet peu usitées dans l'industrie, compromettent leur utilisation à l'échelle industrielle.

### 3. Fabrication de boîtes quantiques InAs/InP

La filière InP est aujourd'hui bien maîtrisée dans l'industrie des composants télécoms qui a acquis une grande expérience dans la fabrication de composants à puits quantiques sur substrats d'InP(001) par MOVPE. L'expérience des industriels la fait apparaître comme la filière de choix pour l'intégration de différents composants sur un même substrat. De plus, rester dans la filière InP permet d'éviter toute rupture technologique dommageable pour l'industrie : en effet, l'éclatement de la bulle télécom en 2001 est en partie attribuée au foisonnement de nouvelles filières sans qu'une de ces filières n'émerge nettement.

Dans les années 90, tandis que la plus grande partie des travaux sur la fabrication de boîtes quantiques III/V est réalisée dans le système InAs/GaAs, quelques rares articles montrent la possibilité d'exploiter le faible désaccord de maille entre l'InAs et l'InP (3,2% au lieu de 7,2% entre l'InAs et le GaAs) pour fabriquer des îlots tridimensionnels dans le régime de croissance de Stranski-Krastanow. Ainsi, Carlin *et al.* [42] ont obtenu par épitaxie par jet chimique (CBE) des îlots tridimensionnels d'InAs/InP(001) présentant une large émission entre 1,0 et 1,5  $\mu\text{m}$ . Toutefois, ces rares études de la fabrication d'îlots InAs/InP(001) ne susciteront pas de véritable intérêt avant les années 2000.

#### 3.1. Fabrication de boîtes quantiques InAs/InP par MBE

Aux vues des succès obtenus dans la fabrication de composants à boîtes quantiques InAs/GaAs par MBE, de nombreuses équipes ont travaillé sur la fabrication de boîtes quantiques InAs/InP par cette technique d'épitaxie. La fabrication de boîtes quantiques par MBE est assez délicate, comme en atteste la variété des résultats publiés. L'épitaxie d'InAs sur une couche tampon d'InP ne donne pas toujours lieu à une transition de Stranski-Krastanow immédiate et un arrêt de croissance peut-être nécessaire. La transition 2D-3D est le plus souvent observée par RHEED pendant cet arrêt de croissance. Dès les premières études de croissance d'InAs/InP(001) par MBE [43], il apparaît que la transition de Stranski-Krastanow donne lieu à la formation de structures allongées dans la direction

cristallographique  $[1\bar{1}0]$ . Selon le rapport d'aspect longueur sur largeur (et selon les équipes...), ces structures sont appelées fils quantiques (fort rapport d'aspect) ou bâtonnets<sup>iv</sup> quantiques (faible rapport d'aspect). García *et al.* ont expliqué l'allongement des structures dans la direction  $[1\bar{1}0]$  par l'anisotropie de contrainte due à la cohabitation de différents éléments V [44]. La formation de fils est également expliquée par l'anisotropie de la diffusion des adatoms sur le substrat ou encore par l'anisotropie des énergies de surface des semi-conducteurs III/V. Face à la formation par MBE de structures InAs/InP(001) unidimensionnelles (fils, bâtonnets...) plutôt que réellement "zero-dimensionnelles" (boîtes), différentes stratégies ont été déployées.

Certaines équipes ont choisi d'optimiser la croissance MBE et les propriétés optiques des bâtonnets quantiques sur substrat d'InP(001). Cette stratégie permet de conserver des conditions de croissance et une orientation de substrat standard. Il est alors possible de profiter du large gain (jusqu'à 300 nm) de ces structures pour la fabrication d'émetteurs ou d'amplificateurs larges bandes [45]. Un confinement quasi-tridimensionnel peut également être obtenu dans les bâtonnets. Le contrôle précis de leurs paramètres de croissance par l'équipe de M. Gendry a par exemple permis d'obtenir des plans de bâtonnets avec de faibles dispersions des hauteurs et présentant alors des propriétés optiques proches de celles des boîtes [46].

La plupart des équipes ont plutôt travaillé à l'obtention de véritables boîtes quantiques afin d'obtenir les propriétés d'émission attendues pour un confinement tridimensionnel des porteurs. L'influence de la composition et de la morphologie de la couche précédant celle d'InAs a été particulièrement étudiée. L'utilisation de sous couches en alliages quaternaires (InGaAlAs) ou de substrats légèrement désorientés peut par exemple favoriser la formation de boîtes. Récemment, le contrôle poussé des processus de maturation des bâtonnets sous flux d'éléments V ont permis à Dupuy *et al.* d'obtenir de véritables boîtes quantiques en très faibles densités [47].

Enfin, les problèmes rencontrés lors de la croissance d'InAs directement sur une surface d'InP(001) par MBE peuvent être contournés en utilisant des surfaces d'InP de haut indice. L'utilisation de substrats d'InP(113)B a notamment permis d'obtenir des plans de

(iv) Appelés quantum dashes ou quantum sticks dans la littérature anglophone.

boîtes quantiques avec de très fortes densités. L'utilisation de la procédure double-cap [48] sur ces boîtes a permis à l'équipe de l'INSA de Rennes d'obtenir des lasers à très faible seuil émettant à  $1,55 \mu\text{m}$  [49]. Cependant, le coût des substrats désorientés et de la croissance MBE compromet l'utilisation de ces résultats à une échelle industrielle. De plus, ces composants ne pourraient pas être intégrés en optoélectronique classique sur substrat orienté (001).

Signalons enfin que quelques équipes ont fabriqué des boîtes quantiques InAs/InP(001) par CBE. Cette technique d'épitaxie sous ultravide se différencie de la MBE principalement par l'utilisation d'organométalliques comme précurseurs des éléments III. Bien que cette technique permette d'obtenir des boîtes quantiques par un dépôt direct d'InAs sur InP(001) [50], des arrêts de croissance sont souvent nécessaires pour bien contrôler la morphologie des boîtes [51]. Cependant, cette technique d'épitaxie sous ultravide, peu répandue dans les laboratoires et *a fortiori* dans l'industrie, semble peu porteuse pour des applications.

## 3.2. Fabrication de boîtes quantiques InAs/InP par MOVPE

L'étude de la fabrication de boîtes quantiques InAs/InP par MOVPE a démarré avec les travaux de Marchand *et al.* en 1997 [52]. Dans cet article fondateur, les auteurs présentent les premières boîtes quantiques InAs/InP(001) fabriquées par MOVPE. Cet article est rapidement suivi par la publication d'un article plus étendu par Carlsson *et al.* [53]. Ces travaux montrent clairement que la MOVPE permet de former des boîtes quantiques et non des fils quantiques comme observé par MBE. Ces deux articles présentent des spectres de photoluminescence des boîtes InAs/InP(001) à basse température. Il nous apparaît clairement que ces spectres sont coupés vers  $0,77 \text{ eV}$  par le détecteur germanium utilisé pour ces expériences. L'énergie d'émission de ces boîtes quantiques à température ambiante est donc vraisemblablement au maximum de  $0,72 \text{ eV}$  (c'est-à-dire au delà de  $1,7 \mu\text{m}$ ).

Quelques équipes ont commencé à étudier la croissance des boîtes quantiques InAs/InP(001) par MOVPE à la suite de ces premières publications. La plupart de ces premières études concernent essentiellement les propriétés structurales des boîtes quantiques et mettent en évidence l'importance des effets de l'échange arsenic/phosphore (As/P) sur la formation des boîtes. L'échange As/P peut en effet provoquer des effets singuliers : Yoon *et al.* ont par exemple observé que le dépôt direct de l'InAs sur l'InP pouvait donner lieu à la formation d'une couche de boîtes quantiques correspondant à une épaisseur nominale



supérieure à celle déposée [54]. Wang *et al.* observent même la formation de boîtes quantiques en se contentant d'exposer une surface d'InP à un flux d'arsine [55]. Des travaux sont également consacrés à l'étude de l'influence sur les boîtes de la morphologie, de la composition ou de la désorientation de la couche tampon sous les boîtes, ou encore d'arrêts de croissance après le dépôt d'InAs. Très peu d'études sont véritablement consacrées à l'influence des paramètres de croissance de l'InAs.

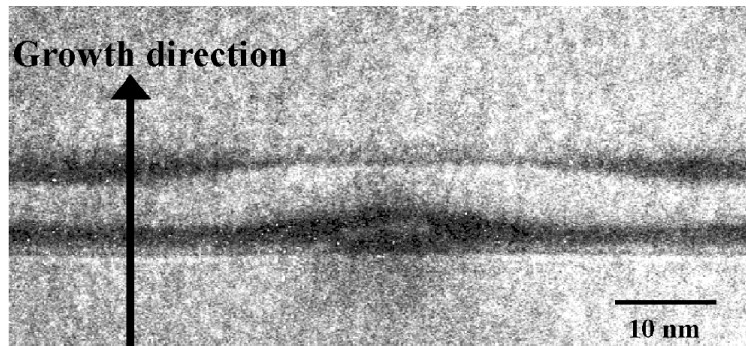
Il est marquant de constater que tous les spectres de photoluminescence de boîtes quantiques InAs/InP(001) fabriquées par MOVPE publiés jusqu'en 2005 (après le début de nos travaux) sont obtenus à basse température (77 K ou moins, à l'exception des références [56] et [57]). Au commencement de ce travail de thèse, les conditions de croissance MOVPE permettant d'obtenir des boîtes quantiques InAs/InP(001) présentant de bonnes propriétés optiques sont donc mal identifiées ; en particulier, l'influence des paramètres de croissance de l'InAs est peu étudiée. Seuls deux articles présentent un moyen de contrôler l'émission des boîtes, l'un par l'épaisseur nominale d'InAs [58], et l'autre par des arrêts de croissance [56]. Les boîtes InAs/InP(001) fabriquées par MOVPE sont alors loin des applications.

## 4. Définition des objectifs de la thèse

### 4.1. Etat de l'art au laboratoire

Le laboratoire possède une longue expérience dans la fabrication et la caractérisation de boîtes quantiques. La plus grande partie des résultats concernent les boîtes quantiques InAs/GaAs fabriquées par MBE. Les moyens technologiques du laboratoire ont permis de démontrer différents composants à boîtes quantiques InAs/GaAs fabriquées par MBE pour les applications télécoms à 1,3  $\mu\text{m}$ . Des expériences de physique plus fondamentale ont été réalisées à l'aide de boîtes quantiques InAs/GaAs émettant autour de 950 nm fabriquées par MBE. Citons par exemple la démonstration du couplage fort exciton-photon dans une boîte en micro-cavité par E. Peter *et al.* [32] ou la réduction du temps de vie radiatif des boîtes en micro-cavité grâce à l'effet Purcell par S. Laurent *et al.* [30].

D'autres systèmes de boîtes quantiques ont été développés par MBE au laboratoire, notamment le système de boîtes quantiques à base de nitrure. Toutefois, la croissance de boîtes quantiques n'a pas été explorée sur substrat InP par MBE.



**Figure 4 : Coupe d'une boîte quantique In(Ga)As/GaAs fabriquée par MOVPE au LPN. La taille latérale de la boîte est d'environ 20 nm et sa hauteur de 6 nm (d'après la référence [59])**

L'étude de la fabrication de boîtes quantiques InAs/GaAs par MOVPE est plus récente. Celle-ci a aboutie à la réalisation de lasers à boîtes quantiques émettant autour de 1,3  $\mu\text{m}$  [59]. Le laboratoire possède en outre une grande expérience de la fabrication de structures sur substrat d'InP. Des VCSELs accordables ou des cavités à cristaux photoniques travaillant autour de 1,55  $\mu\text{m}$  ont été réalisés à partir de structures fabriquées par MOVPE sur substrat d'InP. Les zones actives sont alors des multi puits quantiques à base de quaternaire

InGaAsP ou InGaAlAs. Malgré l'expérience de la croissance sur InP et le besoin d'émetteurs novateurs à 1,55  $\mu\text{m}$ , la croissance de boîtes quantiques InAs/InP(001) par MOVPE n'avait pas encore été abordée avant le démarrage de ces travaux de thèse en 2004.

## **4.2. Objectifs de la thèse**

L'objectif premier de la thèse est donc la fabrication de boîtes quantiques auto-organisées InAs/InP(001) par MOVPE. Les plans de boîtes doivent avant tout être exempts de défauts afin de garantir une bonne efficacité radiative. Par la suite, des études structurales et optiques doivent permettre de comprendre l'influence des différents paramètres de croissance sur la morphologie des boîtes. La maîtrise de la densité de boîtes quantiques est particulièrement importante : pour les applications à fort gain, il est important d'obtenir des plans de boîtes avec des fortes densités. Il est également intéressant de pouvoir fabriquer des plans de boîtes en faibles densités pour l'étude de la micro-photoluminescence de boîtes quantiques uniques et pour toutes les applications innovantes liées à l'exploitation des propriétés particulières de ces objets isolés (réalisation de lasers sans seuil à boîte unique ou de sources de photons uniques pour la cryptographie quantique). Dans les deux cas, il faut pouvoir contrôler la longueur d'onde d'émission des boîtes autour de 1,55  $\mu\text{m}$ . Il est donc essentiel de trouver plusieurs "leviers" de croissance pour obtenir les propriétés structurales et optiques des boîtes quantiques InAs/InP(001) qui sont exigées par les différentes applications.

## Bibliographie du chapitre I

- [1] L. Goldstein, F. Glas, J. Y. Marzin, M. N. Charasse, and G. Le Roux, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 1099 (1985) : *Growth by molecular beam epitaxy and characterization of InAs/GaAs strained-layer superlattices.*
- [2] Une description plus détaillée de l'évolution des lasers :  
P. G. Eliseev, *Quantum Electronics* **32**, 1085 (2002) :  
*Semiconductor lasers : from homojunctions to quantum dots.*
- [3] Le premier volume d'Applied Physics Letters contient ainsi trois de ces papiers, soumis à moins de trois semaines d'intervalle :  
M.I. Nathan, W.P. Dumke, G. Burns, J.H. Dill Jr., and G.J. Lasher, *Appl. Phys. Lett.* **1**, 62 (1962) :  
*Stimulated emission of radiation from GaAs p-n junctions*  
N. Holonyak Jr. and S.F. Bevaqua, *Appl. Phys. Lett.* **1**, 82 (1962) :  
*Coherent (visible) light emission from Ga(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>) junctions*  
A.L. McWhorter and H.J. Zeigel, *Appl. Phys. Lett.* **1**, 91 (1962) :  
*Semiconductor MASER of GaAs*
- [4] A. Y. Cho, R. W. Dixon, H. C. Casey, Jr, and R. L. Hartman : *Appl. Phys. Lett.* **28**, 501 (1976) :  
*Continuous room temperature operation of GaAs-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As double-heterostructure laser prepared by molecular-beam epitaxy.*
- [5] R. D. Dupuis and P. D. Dapkus, *Appl. Phys. Lett.* **32**, 406 (1978) :  
*Continuous room-temperature operation of Ga<sub>(1-x)</sub>Al<sub>x</sub>As-GaAs double-heterostructure lasers grown by metalorganic chemical vapor deposition.*
- [6] R. D. Dupuis and P. D. Dapkus, *Appl. Phys. Lett.* **32**, 295 (1978) :  
*Room-temperature operation of quantum-well Ga<sub>(1-x)</sub>Al<sub>x</sub>As-GaAs laser diodes grown by metalorganic chemical vapor deposition.*
- [7] R. Chin, N. Holonyak, Jr, B. A. Vojak, K. Hess, R. D. Dupuis and P. D. Dapkus, *Appl. Phys. Lett.* **36**, 19 (1980) : *Temperature dependance of threeshold current for quantum-well Al<sub>x</sub>Ga<sub>(1-x)</sub>As-GaAs heterostructure laser diodes.*
- [8] Y. Arakawa and H. Sakaki, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 939 (1982) :  
*Multidimensional quantum well laser and temperature dependance of its threshold current*
- [9] M. Asada, Y. Miyamoto, Y. Suematsu, *IEEE Quant. Electron.* **22**, 1915 (1986) :  
*Gain and the threshold of three-dimensional quantum-box lasers.*
- [10] W. T. Tsang, *Appl. Phys. Lett.* **39**, 134 (1981) :  
*A graded-index waveguide separate-confinement laser with very low threshold and a narrow Gaussian beam*
- [11] K. Fukuchi, T. Kasamatsu, K. R. Morie, R. Ohhira, T. Ito, K. Sekiya, D. Ogasahara, and T. Ono, *OFC'2001, PD24-P1-3*, (2001) :  
*10.92 Tb/s (273/spl times/40-Gb/s) triple-band/ultra-dense WDM optical-repeatered transmission experiment*
- [12] Y. Q. Wei, M. Sadeghi, S. M. Wang, P. Modh, and A. Larsson, *Electron. Lett.* **41**, 1328 (2005) : *High performance 1.28 lm GaInNAs double quantum well lasers.*
- [13] M. Grundmann, *Physica E* **5**, 167 (2000) : *The present status of quantum dot lasers.*
- [14] L. Chu, M. Arzberger, G. Böhm, and G. Abstreiter, *J. Appl. Phys.* **85**, 2355 (1998) :  
*Influence of growth conditions on the photoluminescence of self-assembled InAs/GaAs quantum dots.*

- [15] T. R. Ramachandran, A. Madhukar, I. Mukhametzhanov, R. Heitz, A. Kalburge, Q. Xie, and P. Chen, J. Vac. Sci. Technol. B **16**, 1330 (1998) : *Nature of Stranski–Krastanov growth of InAs on GaAs(001)*.
- [16] P. B. Joyce, T. J. Krzyzewski, G. R. Bell, T. S. Jones, S. Malik, D. Childs, and R. Murray, Phys. Rev. B **62**, 10891 (2000) : *Effect of growth rate on the size, composition, and optical properties of InAs/GaAs quantum dots grown by molecular-beam epitaxy*.
- [17] J. X. Chen *et al.*, J. Appl. Phys **91**, 6710 (2002) :  
*Tuning InAs/GaAs quantum dot properties under Stranski-Krastanov growth mode for 1.3  $\mu\text{m}$  applications*
- [18] K. Yamaguchi, K. Yujobo, and T. Kaizu, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, L1245 (2000) :  
*Stranski-Krastanov growth of InAs quantum dots with narrow size distribution*.
- [19] J. T. Ebner and J. R. Arthur, J. Vac. Sci. Technol. A **5**, 2007 (1987) :  
*The effect of lattice mismatch on the dynamical microstructure of III-V compound surfaces*
- [20] J. M. García, J. P. Silveira, and F. Briones, Appl. Phys. Lett. **77**, 409 (2000) :  
*Strain relaxation and segregation effects during self-assembled InAs quantum dots formation on GaAs(001)*.
- [21] K. Nishi, H. Saito, S. Sugou, and J.-S. Lee, Appl. Phys. Lett. **74**, 1111 (1999) :  
*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*.
- [22] T. Amano, T. Sugaya, and K. Komori, Jpn. J. Appl. Phys. **44**, L432 (2005) :  
*Highest density 1.3  $\mu\text{m}$  InAs quantum dots covered with gradient composition InGaAs strain reduced layer grown with an As<sub>2</sub> source using molecular beam epitaxy*
- [23] A. S. Shkolnik, L. Ya. Karachinsky, N. Yu. Gordeev, G. G. Zegrya, V. P. Evtikhiev, S. Pellegrini, and G. S. Buller, Appl. Phys. Lett. **86**, 211112 (2005) : *Observation of the biexponential ground-state decay time behavior in InAs self-assembled quantum dots grown on misoriented substrates*
- [24] H. Y. Liu *et al.*, Appl. Phys. Lett. **89**, 073113 (2006) : *p-doped 1.3  $\mu\text{m}$  InAs/GaAs quantum-dot laser with a low threshold current density and high differential efficiency*.
- [25] M. Ishida, N. Hatori, K. Otsubo, T. Yamamoto, Y. Nakata, H. Ebe, M. Sugawara and Y. Arakawa, El. Letters **43**, 219 (2007) : *Low-driving-current temperature-stable 10 Gbit/s operation of p-doped 1.3  $\mu\text{m}$  quantum dot lasers between 20 and 90°C*
- [26] D.-Y. Cong, A. Martinez, K. Merghem, G. Moreau, A. Lemaître, J.-G. Provost, O. Le Gouezigou, M. Fischer, I. Krestnikov, A. R. Kovsh and A. Ramdane, El. Letters **43**, 222 (2007) :  
*Optimisation of  $\alpha$ -factor for quantum dot InAs/GaAs Fabry-Pérot lasers emitting at 1.3  $\mu\text{m}$*
- [27] D. B. Malins, A. Gomez-Iglesias, S. J. White, W. Sibbett, A. Miller, and E. U. Rafailov, Appl. Phys. Lett. **89**, 171111 (2006) : *Ultrafast electroabsorption dynamics in an InAs quantum dot saturable absorber at 1.3  $\mu\text{m}$*
- [28] S.-T. Chou, J. Vac. Sci. Technol. B **23**, 1129 (2005) :  
*High-performance 30-period quantum-dot infrared photodetector*
- [29] K. Inoue *et al.*, Opt. Express, **12**, 5502 (2004) :  
*InAs quantum-dot laser utilizing GaAs photonic crystal line-defect waveguide*
- [30] S. Laurent, S. Varoutsis, L. Le Gratiet, A. Lemaître, I. Sagnes, F. Raineri, A. Levenson, I. Robert-Philip, I. Abram, Appl. Phys. Lett. **87**, 163107 (2005) :  
*Indistinguishable single photons from a single-quantum dot in a two-dimensional photonic crystal cavity*

- [31] S. Varoutsis, S. Laurent, P. Kramper, A. Lemaître, I. Sagnes, I. Robert-Philip, and I. Abram, Phys. Rev. B **72**, 41303R (2005) : *Restoration of photon indistinguishability in the emission of a semiconductor quantum dot*
- [32] E. Peter *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95**, 067401 (2005) :  
*Exciton-photon strong-coupling regime for a single quantum dot embedded in a microcavity.*
- [33] C. Zinoni *et al.*, Appl. Phys. Lett. **88**, 131102 (2006) :  
*Time-resolved and antibunching experiments on single quantum dots at 1300 nm*
- [34] M. B. Ward, O. Z. Karimov, D. C. Unitt, Z. L. Yuan, P. See, D. G. Gevaux, A. J. Shields, P. Atkinson, and D. A. Ritchie, Appl. Phys. Lett. **86**, 201111 (2005) : *On-demand single-photon source for 1.3 mm telecom fiber*
- [35] G. Saint-Girons, G. Patriarche, A. Mereuta, and I. Sagnes, J. Appl. Phys. **91**, 3859 (2002) : *Origin of the bimodal distribution of low-pressure metal-organic-vapor phase-epitaxy grown InGaAs/GaAs quantum dots.*
- [36] J. Oshinowo, M. Nishioka, S. Ishicia, and Y. Arakawa, Appl. Phys. Lett. **65**, 1421 (1994) :  
*Highly uniform InGaAs/GaAs quantum dots (-15 nm) by metalorganic chemical vapor deposition.*
- [37] G. Saint-Girons, G. Patriarche, L. Largeau, J. Coelho, A. Mereuta, J. M. Gérard, and I. Sagnes, J. Cryst. Growth **235**, 89 (2002) :  
*Metal-organic vapor-phase epitaxy of defect-free InGaAs/GaAs quantum dots emitting around 1.3  $\mu\text{m}$*
- [38] A. Wilk, A. R. Kovsh, S. S. Mikhrin, C. Chaix, I. I. Novikov, M. V. Maximov, Yu. M. Shernyakov, V. M. Ustinov, and N.N. Ledentsov, J. Cryst. Growth **278**, 335 (2005) :  
*High-power 1.3  $\mu\text{m}$  InAs/GaInAs/GaAs QD lasers grown in a multiwafer MBE production system*
- [39] T.-P. Hsieh, P.-C. Chiu, J.-I. Chyia, N.-T. Yeh, W.-J. Ho, W.-H. Chang, and T.-M. Hsu, Appl. Phys. Lett. **87**, 151903 (2005) : *1.55  $\mu\text{m}$  emission from InAs quantum dots grown on GaAs*
- [40] D. Guimard, S. Tsukamoto, N. Nishioka, and Y. Arakawa, Appl. Phys. Lett. **89**, 083116 (2006) :  
*1.55  $\mu\text{m}$  emission from InAs/GaAs quantum dots grown by metal organic chemical vapor deposition via antimony incorporation.*
- [41] L. Ya. Karachinsky *et al.*, Electron. Lett. **41**, 478 (2005) :  
*High-power singlemode CW operation of 1.5  $\mu\text{m}$ -range quantum dot GaAs-based laser.*
- [42] J. F. Carlin, R. Houdré, A. Rudra, and M. Illegems, Appl. Phys. Lett. **59**, 3018 (1991) :  
*Island formation in ultra-thin InAs/InP quantum wells grown by chemical beam epitaxy.*
- [43] A. Ponchet, A. Le Corre, H. L'Haridon, B. Lambert, and S. Salaün, Appl. Phys. Lett. **67**, 1850 (1995) :  
*Relationship between self-organization and size of InAs island on InP(001) grown by gas-source molecular beam epitaxy*
- [44] J. M. García, L. González, M. U. González, J. P. Silveira, Y. González, and F. Briones, J. Cryst. Growth **227**, 975 (2001) :  
*InAs/InP(001) quantum wire formation due to anisotropic stress relaxation: in situ stress measurement*
- [45] A. Somers, W. Kaiser, J. P. Reithmaier, A. Forchel, M. Gioannini, and I. Montrosset, Appl. Phys. Lett. **89**, 061107 (2006) : *Optical gain properties of InAs/InAlGaAs/InP quantum dash structures with a spectral gain bandwidth of more than 300 nm*
- [46] M. Gendry *et al.*, J. Appl. Phys. **95**, 4761 (2004) :  
*From large to low height dispersion for self-organized InAs quantum sticks emitting at 1.55  $\mu\text{m}$  on InP (001)*

- [47] E. Dupuy, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **89**, 123112 (2006) :  
*Low density of self-assembled InAs quantum dots grown by solid-source molecular beam epitaxy on InP(001).*
- [48] C. Paranthoen, N. Bertru, O. Dehaese, A. Le Corre, S. Loualiche, B. Lambert, and G. Patriarche, Appl. Phys. Lett. **78**, 1751 (2001) : *Height dispersion control of InAs/InP quantum dots emitting at 1.55  $\mu\text{m}$ .*
- [49] Philippe Caroff-Gaonac'h, thèse de doctorat, INSA de Rennes (2005) :  
*Croissance de boîtes quantiques InAs/InP(113)B pour les applications en télécommunications optiques*
- [50] P. J. Poole, J. McCaffrey, R. L. Williams, J. Lefebvre, and D. Chithrani, J. Vac. Sci. Technol. B **19**, 1467 (2001) : *Chemical beam epitaxy growth of self-assembled InAs/InP quantum dots*
- [51] P. J. Poole, R. L. Williams, J. Lefebvre, and S. Moisa, J. Cryst. Growth **257**, 89 (2003) :  
*Using As/P exchange processes to modify InAs/InP quantum dots*
- [52] H. Marchand, P. Desjardins, S. Guillon, J.-E. Paultre, Z. Bougrioua, R. Y.-F. Yip, and R. A. Masut, Appl. Phys. Lett. **71**, 527 (1997) :  
*Metalorganic vapor phase epitaxy of coherent self-assembled InAs nanometer -sized islands in InP(001).*
- [53] N. Carlsson, T. Junno, L. Montelius, M.-E. Pistol, L. Samuelson, and W. Seifert, J. Cryst. Growth **191**, 347 (1998) : *Growth of self-assembled InAs and InAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub> dots on InP by metalorganic vapour phase epitaxy*
- [54] S. Yoon, Y. Moon, T.-W. Lee, E. Yoon, and Y. D. Kim, Appl. Phys. Lett. **74**, 2029 (1999) :  
*Effect of As/P exchange reaction on the formation of InAs/InP quantum dots.*
- [55] B. Wang, F. Zhao, Y. Peng, Z. Jin, Y. Li, and S. Liu, Appl. Phys. Lett. **72**, 2433 (1998) :  
*Self-organized InAs quantum dots formation by As/P exchange reaction on (001) InP substrates.*
- [56] B. Wang, S.-J. Chua, Z. Wang, and S. Liu, Physica E **8**, 290 (2000) : *Effect of growth interruption on photoluminescence of self-assembled InAs quantum dot structures grown on (001)InP substrate*
- [57] Y. Qiu and D Uhl, J. Cryst. Growth **257**, 225 (2003) : *Effect of thin GaAs interface layer on InAs quantum dots grown on InGaAs/InP using metalorganic vapor phase epitaxy*
- [58] W. G. Jeong, P. D. Dapkus, U. H. Lee, J. S. Yim, D. Lee, and B. T. Lee, Appl. Phys. Lett. **78**, 1171 (2001) :  
*Epitaxial growth and optical characterization of InAs/InGaAsP/InP self-assembled quantum dots*
- [59] Guillaume Saint-Girons, thèse de doctorat, Université Paris VI (2002) : *Epitaxie en phase vapeur aux organométalliques et caractérisations structurales et optiques de boîtes quantiques d'In(Ga)As pour l'émission autour de 1,3  $\mu\text{m}$  sur substrat de GaAs*

## Chapitre II

# Fabrication de boîtes quantiques InAs/InP(001) par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que la MOVPE apparaissait comme la technique d'épithaxie la plus favorable à la fabrication de boîtes quantiques auto-organisées d'InAs/InP(001). Dans ce chapitre, nous allons présenter cette technique d'épithaxie et les mécanismes de croissance associés. Nous décrirons également le régime de croissance de Stranski-Krastanow qui permet de fabriquer des boîtes quantiques auto-organisées. Nous présenterons ensuite nos premières explorations des conditions de croissance qui permettront de fabriquer les boîtes quantiques d'InAs sur substrat InP(001) par MOVPE. Enfin, nous décrirons en détail l'échantillon à boîtes quantiques de référence du bâti D125. L'étude de cet échantillon permettra de poser les différentes problématiques autour de la croissance des boîtes et servira de base pour organiser la suite de l'étude.

## 1. Epithaxie en phase vapeur aux organométalliques de III-V

La croissance monocristalline, ou épithaxie, a débuté dans les années 1960 (voir chapitre I) avec les techniques d'épithaxie en phase liquide ou en phase vapeur (précurseurs chlorés ou hydrures). Manasevit *et al.*, en travaillant sur le remplacement des précurseurs chlorés par des organométalliques, est à l'origine du développement de la MOVPE. Depuis, les progrès de cette technique en ont fait l'un des moyens d'épithaxie les plus utilisés pour les croissances de IV-IV, de III-V, ou de II-VI. Nous allons décrire ici le fonctionnement et les mécanismes de croissance de la MOVPE [1] des semi-conducteurs III-V "classiques" (hors nitrures).



## 1.1. Fonctionnement du bâti de MOVPE

En MOVPE, les éléments à épitaxier, sous forme de molécules appelées précurseurs, sont amenés vers le substrat par un gaz vecteur qui balaye la chambre de réaction en permanence. Dans les bonnes conditions de flux, de température et de pression, les précurseurs se pyrolysent sur le substrat et les éléments métalliques à incorporer s'adsorbent à sa surface. Les deux types de précurseurs utilisés sont les organométalliques et les hydrures ; le gaz vecteur est le plus souvent du dihydrogène.

Les hydrures sont des molécules du type  $MH_n$  ; ils sont utilisés comme précurseurs des éléments V ou des éléments dopants. Les hydrures utilisés dans le cadre de cette étude sont l'arsine ( $AsH_3$ ) et la phosphine ( $PH_3$ ), précurseurs de l'arsenic et du phosphore. Le silane ( $SiH_4$ ) est utilisé pour incorporer du silicium (élément IV dopant). Les sources d'hydrures sont des bouteilles sous pression. L'utilisation des hydrures, présentant de très faibles seuils de toxicité, contraint les utilisateurs à appliquer des normes de sécurité très strictes.

Les organométalliques sont des molécules du type  $MR_n$ , où R est un radical organique (le plus souvent un méthyl). Les organométalliques sont couramment utilisés comme précurseurs d'éléments III ou d'éléments dopants. Nous utilisons dans notre bâti le triméthylindium (TMIn ou TMI) pour l'indium, le triméthylgallium (TMGa) pour le gallium, le triméthylaluminium (TMAI) pour l'aluminium, et le diéthylzinc (DEZn) pour le zinc (élément II dopant de type P). Il est également possible d'utiliser des organométalliques précurseurs d'éléments V (tertiarybutylphosphine ou tertiarybutylarsine) ; leurs avantages sont d'une part des températures de craquage plus basses et d'autre part une toxicité plus faible que celle des hydrures.

Les organométalliques sont liquides ou solides à température ambiante. Ils sont mélangés au gaz vecteur par un dispositif intégré à chaque source d'organométallique. Pour les liquides (TMGa, TMAI, et DEZn), le dispositif utilisé est un bulleur : l'hydrogène, en barbotant dans le composé, se charge en organométallique. Pour les solides (TMI), le dispositif utilisé est un diffuseur : le composé est chauffé, et les vapeurs dégagées, après passage par un verre fritté, se mélangent au gaz vecteur. Pour un bulleur, le flux d'organométalliques dépend du flux incident d'hydrogène dans la source, de la pression de la source et de la température du bain thermostaté dans lequel baigne la source. Dans le cas du diffuseur, le flux d'organométalliques ne dépend que de la pression et du flux d'hydrogène.

Avant d'envoyer le flux d'organométalliques issus de la source vers la chambre de réaction, un temps de stabilisation de la source est nécessaire. Pendant ce temps de stabilisation, le flux est directement dévié vers une évacuation.

Les précurseurs des éléments III dilués dans l'hydrogène sont mélangés dans un *manifold*. Un flux d'hydrogène additionnel dans le *manifold* assure un débit constant à sa sortie. De même, les précurseurs des éléments V sont mélangés dans un second *manifold*. Les flux issus des deux *manifolds* sont conduits séparément jusqu'à la chambre de réaction où ils sont injectés verticalement dans le réacteur, chacun en trois points pour assurer une homogénéité des flux sur le substrat. L'hydrogène additionnel dans les *manifolds* et dans la chambre de réaction assure la stabilité de la pression dans la chambre, régulée à 60 Torr (0,079 atm). La figure 1 résume le parcours des gaz.

Le substrat à épitaxier est placé sur un suscepteur dans le sas d'introduction adjacent à la chambre de réaction. Après fermeture du sas et avant ouverture vers la chambre de réaction, celui-ci est pompé pour éviter toute pollution de la chambre. Le suscepteur portant le substrat est ensuite introduit dans la chambre et placé sur un support rotatif. Lors de la croissance, la rotation du suscepteur permet d'homogénéiser encore les flux à la surface du substrat.

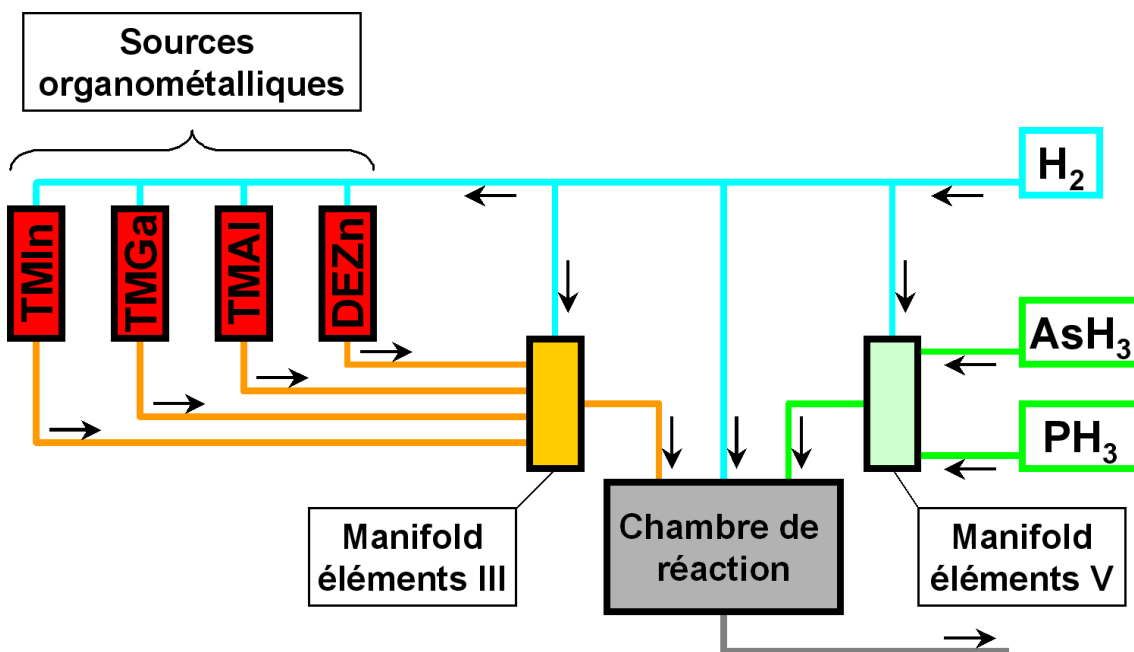


Figure 1 : Schéma de l'alimentation en précurseurs de la chambre de réaction.

La température du substrat est un paramètre important de la croissance ; cependant, celle-ci ne peut être déterminée de manière très fiable. Deux mesures de température sont disponibles : l'une provient d'un thermocouple placé sous le suscepteur, l'autre est obtenue par pyrométrie sur le substrat posé sur le suscepteur. Le thermocouple ne peut pas être mis en contact direct avec le suscepteur en raison de la nécessité de le faire tourner pour homogénéiser les flux sur le substrat. Le thermocouple placé quelques millimètres sous le suscepteur ne peut donner une mesure précise de la température. La mesure par pyrométrie sur le substrat donne une mesure de température plus directe ; cependant, l'émissivité mesurée dépend des dépôts parasites (arsenic notamment) sur le suscepteur. La température mesurée par pyrométrie dérive donc légèrement au fur et à mesure des croissances successives sur un même suscepteur. Les températures mesurées par ces deux moyens peuvent présenter des écarts d'autant plus grands que la température est basse : moins de 20°C autour de 750°C et jusqu'à 50°C autour de 400°C. La température souhaitée pour le substrat (entre 450 et 750°C) est obtenue à l'aide d'une résistance chauffante placée sous le suscepteur. Ce chauffage est régulé à partir de la mesure de la température du thermocouple en raison de sa stabilité. Dans la suite, les températures indiquées sont celles mesurées par pyrométrie.

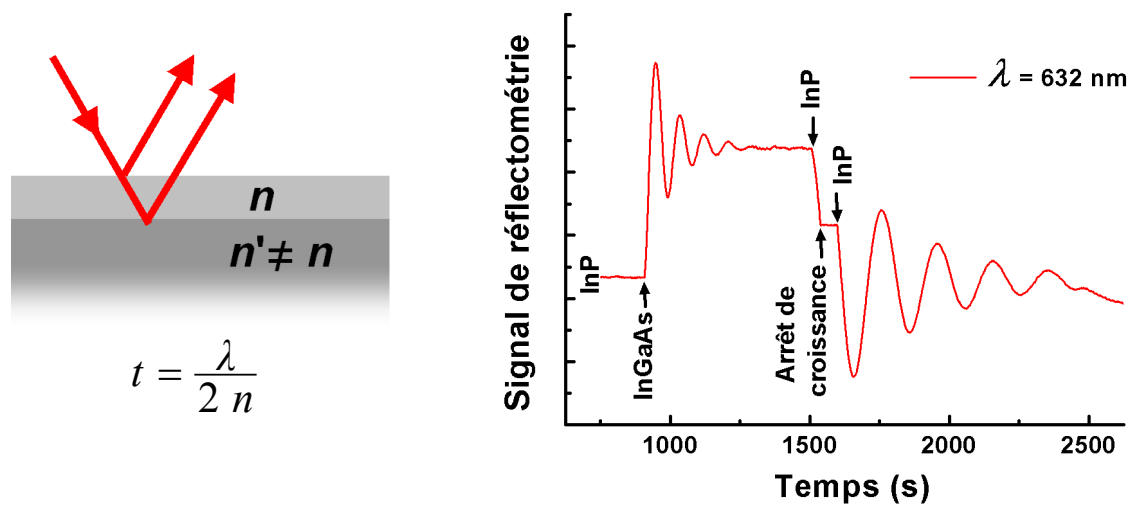


Figure 2 : Principe de la réflectométrie et exemple de signaux obtenus.

La chambre de réaction est équipée d'un système de réflectométrie en lumière blanche : un faisceau polychromatique est envoyé sur le substrat et certaines longueurs d'onde (632, 900 et 950 nm) du signal réfléchi sont analysées. Le signal obtenu dépend d'abord de la réflectivité du matériau épitaxié. Lors de l'hétéroépitaxie de matériaux d'indices différents, on peut observer les interférences entre le signal réfléchi par la surface et le signal réfléchi par l'interface avec le matériau précédent ; la période d'oscillation correspond alors à la croissance

d'une épaisseur  $t = \lambda/2n$ , où  $n$  est l'indice optique de la couche supérieure et  $\lambda$  la longueur d'onde (figure 2). La période d'oscillation est typiquement comprise entre 70 et 150 nm pour nos matériaux. Ces oscillations sont observables lorsque l'épaisseur déposée est supérieure à cette période et que le matériau n'absorbe pas le signal réfléchi par l'interface inférieure. La réflectométrie peut alors fournir un étalonnage assez précis de la vitesse de croissance.

Les couches contraintes (cas d'InAs sur InP) ne pouvant pas être épitaxiées avec des épaisseurs suffisantes pour observer des oscillations de réflectométrie, la calibration de leur vitesse de croissance ne peut pas être obtenue par cette méthode. On recourt alors à la croissance de couches fines (moins de 10 nm) caractérisées en coupe par microscopie électronique en transmission (TEM) ou à la croissance de super-réseaux du type couche fine contrainte / couche non-contrainte caractérisées par diffraction de rayons X.

## 1.2. Mécanismes de croissance et paramètres clefs de la MOVPE

Les processus physiques et chimiques de la croissance par MOVPE sont particulièrement complexes et ont fait l'objet de nombreuses études. Nous allons résumer ici les mécanismes les plus importants [1,2] pour la suite de l'étude.

Le gaz vecteur chargé de précurseurs est injecté au sommet de la chambre de réaction et évacué à sa base. La géométrie de la chambre et de l'injection des gaz est optimisée pour obtenir un flux laminaire à la surface du substrat. Les processus permettant la croissance ont lieu à la surface du substrat et à proximité de celui-ci dans une zone appelée couche limite. Près de la surface du substrat chauffé, plusieurs réactions successives permettent la pyrolyse (ou "craquage") des précurseurs. La déplétion en précurseurs de la couche limite alimente celle-ci en nouveaux précurseurs. Les produits des réactions de pyrolyse sont d'une part des radicaux méthyls ou hydrogène se recombinaient en gaz (principalement du méthane avec nos précurseurs), et d'autre part les éléments à épitaxier (adatoms), le plus souvent sous forme atomique. Les adatoms sont adsorbés sur la surface du substrat ; ils occupent alors un site cristallographique à la surface de celui-ci. Ils restent cependant mobiles sur la surface de croissance : ils peuvent sauter d'un site cristallographique à un autre. Ce mécanisme de saut

de site en site étant thermiquement activé, la mobilité des adatoms à la surface du substrat augmente avec la température de croissance. Les adatoms migrent sur la surface de croissance jusqu'à leur incorporation, préférentiellement sur un bord de marche atomique du substrat. Des concentrations d'adatoms peuvent également s'incorporer spontanément sur une surface plane. Dans les deux cas, l'incorporation peut être favorisée par la présence de défauts ou de contraintes locales.

Ce schéma de croissance est obtenu pour des conditions bien précises. Le choix de la température est de première importance puisque celle-ci intervient dans les réactions de pyrolyse ainsi que dans les processus de migration et de nucléation. Les adatoms adsorbés et mobiles sur le substrat, notamment les éléments V, peuvent désorber dans le cas de températures de croissance trop élevées. Pour cette raison, la température de croissance est typiquement choisie inférieure à 700°C. A basse température, la croissance est limitée par la chute du rendement des réactions de craquage des précurseurs, et plus particulièrement des hydrures. Les basses températures de croissance peuvent de plus favoriser l'incorporation de carbone provenant des radicaux méthyls dans les couches, ce qui peut altérer les propriétés du matériau épitaxié (dopage non intentionnel par exemple). Ces limites sont clairement illustrées par l'étude de la variation de la vitesse de croissance du GaAs en fonction de la température de croissance (figure 3). Pour ce matériau, les températures de croissance idéales sont en général comprises entre 600 et 700°C [2].

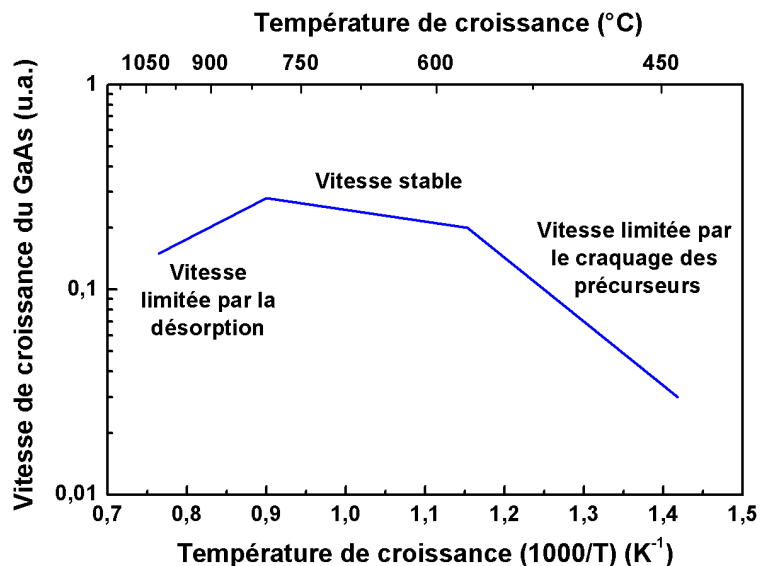


Figure 3 : Tracé d'Arrhenius de la vitesse de croissance du GaAs en fonction de la température de croissance (d'après [2]).

Dans toute la gamme optimale de températures de croissance que nous venons de définir, le taux de pyrolyse est plus faible pour les précurseurs des éléments V que pour ceux des éléments III. De plus, les adatoms d'éléments V en surface sont moins stables et désorbent plus facilement que les adatoms d'éléments III. Ces deux effets doivent être compensés par un fort excès de précurseurs des éléments V dans la phase vapeur. Pour un excès de précurseurs des éléments V suffisant, la croissance est limitée par le flux d'élément III ; la vitesse de croissance est alors proportionnelle au flux d'éléments III (croissance limitée par les éléments III). Dans la suite de l'étude, nous utilisons des conditions de croissance limitées par les éléments III. L'excès d'éléments V est caractérisé par le rapport des flux incidents d'éléments V et d'éléments III, appelé rapport V/III ; celui-ci varie typiquement de 3 à 300.

### **1.3. Comparaison de la MOVPE avec les techniques d'épitaxie sous ultravide**

Les autres méthodes de croissance utilisées pour la fabrication de boîtes quantiques sont essentiellement des techniques d'épitaxie sous ultravide. Celles-ci consistent à envoyer un jet moléculaire des matériaux à incorporer vers le substrat chauffé à une température adéquate (autour de 500°C typiquement). On distingue, selon la nature des molécules envoyées, l'épitaxie par jets moléculaires (MBE) lorsque les matériaux purs sont employés ; l'épitaxie par jets moléculaires à source gazeuse (GS-MBE) lorsque les éléments V arrivent sous forme d'hydrures ; et l'épitaxie par jets chimique (CBE) lorsque les éléments III et V arrivent respectivement sous forme d'organométalliques et d'hydrures. Pour toutes ces techniques, l'ultravide rend possible un suivi en temps réel de l'état cristallographique de la couche épitaxiée par diffraction d'électrons (RHEED), ce qui permet de caractériser *in situ* le front de croissance à l'échelle atomique mais aussi d'étalonner les vitesses de croissance et la température au début de chaque nouvelle croissance. Ces techniques sont donc particulièrement avantageuses pour le développement de nouvelles structures en laboratoire. Les faibles vitesses de croissance et les difficultés liées à l'utilisation de l'ultravide ont cependant freiné l'utilisation de ces techniques à l'échelle industrielle. Aujourd'hui, les bâtis de MBE de grande capacité pour la production [3] présentent des capacités équivalentes à celle des bâtis de MOVPE actuels.

La MOVPE ne peut pas profiter des nombreuses techniques de caractérisations *in situ* disponibles sous ultravide. Les suivis *in situ* en MOVPE, par réflectométrie notamment, sont d'un usage assez restreint. De plus, la mesure de la température est sujette à des dérives d'une croissance à l'autre. Ces inconvénients sont cependant compensés par la très grande reproductibilité de la MOVPE qui garantit des conditions quasi identiques d'une croissance à l'autre sans étalonnage en début de croissance. La compréhension de la croissance et le développement de structures par MOVPE passent donc uniquement par les caractérisations *ex situ* des structures épitaxiées complètes.

Les conditions à la surface du substrat sont également différentes selon les techniques d'épitaxie. En MBE, le coefficient de collage des espèces est particulièrement élevé et la longueur de diffusion est relativement faible : les espèces arrivant sur le substrat migrent peu et presque toutes se déposent. Au contraire, en MOVPE, les espèces ont une grande longueur de diffusion à la surface du substrat qui s'ajoute à la diffusion en phase vapeur. Les grandes longueurs de diffusion alliées aux coefficients de collage plus faibles de la MOVPE sont favorables à la réalisation de croissances sélectives, c'est-à-dire que la zone de croissance peut être définie par un masque diélectrique déposé à la surface du substrat.

Notons enfin que la MOVPE permet d'obtenir de fortes vitesses de croissance, ce qui est particulièrement avantageux pour la fabrication de structures épaisses telles que des miroirs de Bragg par exemple. Les fortes vitesses de croissance alliées à la grande reproductibilité de la MOVPE en ont fait le moyen d'épitaxie le plus couramment utilisé dans l'industrie.

## 1.4. Spécificités des bâtis de MOVPE utilisés dans cette étude

Les échantillons étudiés dans ce manuscrit ont été fabriqués à l'aide de deux bâtis de MOVPE légèrement différents dont nous allons ici préciser les principales caractéristiques et différences. La première partie des échantillons a été réalisée sur le bâti EMCORE D125, un bâti de MOVPE de recherche et développement de petite capacité (3□2") acheté par le CNET de Bagneux en 1995. Par la suite, les échantillons ont été fabriqués sur un bâti EMCORE D180, plus récent et de plus grande capacité (6□2"). Acheté par le LPN en 2005 au cours de

ce travail de thèse, son panneau de gaz a pu être adapté pour répondre à certains besoins apparus lors de l'étude de la croissance des boîtes quantiques InAs/InP.

Les deux bâtis sont équipés des mêmes sources d'organométalliques : deux sources de TMI ( $\text{TMI}_1$  et  $\text{TMI}_2$ ), deux sources de TMGa, deux sources de TMAI, et une source de DEZn. Sur le D125 comme sur le D180, les flux d'organométalliques envoyés vers la chambre de réaction sont contrôlés soit par les températures des bains thermostatés dans lesquels baignent les sources, soit par les flux d'hydrogène arrivant dans les sources et contrôlés par des débitmètres massiques. Les flux réels d'organométalliques arrivant à la surface du substrat ne peuvent pas être directement connus. Par commodité, les flux d'organométalliques sont parfois désignés par les conditions qui permettent de les obtenir. Sur le D125, les flux de TMI sont obtenus en ajustant la température du bain thermostaté à flux incident d'hydrogène constant. On parlera donc par exemple de TMI à 70°C. Sur le D180, les flux de TMI sont obtenus en ajustant le flux d'hydrogène incident à température de la source constante. On parlera alors de TMI à 50 cc<sup>i</sup>. Rappelons que les flux d'organométalliques précurseurs des éléments III déterminent les vitesses de croissance. Lorsque les vitesses de croissance seront connues, nous préférerons indiquer directement la vitesse de croissance plutôt que les conditions qui permettent de les obtenir.

La régulation des flux d'hydrogène ou des températures des sources ne garantit pas une stabilité absolue : au fur et à mesure que la source se vide, la fraction molaire d'organométalliques décroît lentement. Cela peut provoquer des dérives des conditions de croissance, surtout lorsque la source est presque vide. Sur le D180, les fractions molaires d'organométalliques peuvent être mesurées et régulées à l'aide de méthodes acoustiques par des Piezocons<sup>®</sup>. Le débit d'hydrogène dans la source est alors ajusté pour assurer la stabilité de sa concentration en organométallique pendant toute la vie de la source.

Le contrôle du flux de TMI par la température de la source sur le D125 est peu flexible. En effet, la modification du flux demande un changement puis une stabilisation de la température, ce qui peut prendre typiquement plusieurs minutes. Un changement de flux plus rapide est possible en utilisant les deux sources de TMI, mais la configuration du *manifold* des

(i) cc est l'abréviation de sccm. 1 sccm (standard cubic centimeter per minute) est l'équivalent de 1 cm<sup>3</sup>/min dans les conditions standard de température et de pression.



organométalliques demande tout de même un temps pour la stabilisation des flux, ce qui empêche de changer de flux de TMI entre deux couches successives sans arrêt de croissance.

Le *manifold* des organométalliques du bâti D180 a été configuré pour permettre le changement de source de TMI entre deux couches successives. Le D180 a également été équipé de deux lignes à dilution, l'une pour une ligne d'arsine, l'autre pour la ligne du TMI<sub>2</sub> ; celles-ci permettent d'obtenir de très faibles flux d'arsine ou de TMI.

Les échantillons et les résultats obtenus sur les deux bâtis de MOVPE sont difficiles à comparer rigoureusement. Nous avons vu que la mesure absolue de la température de croissance est difficile en MOVPE. Les thermocouples n'étant pas placés exactement dans les mêmes positions sur les deux bâtis, et les suscepteurs utilisés dans les deux bâtis n'étant pas du même matériau (molybdène sur le D125 et graphite sur le D180) et donc d'émissivité différente, les températures mesurées sur le D125 sont difficilement comparables à celles mesurées sur le D180, aussi bien pour les mesures par thermocouple que par pyrométrie.

Les flux de précurseurs à la surface du substrat dépendent de la géométrie du réacteur et notamment de la position des échantillons sur le suscepteur, de la position des injecteurs et du flux incident d'hydrogène dans la chambre. Les deux réacteurs sont différents sur ces points ; par exemple, le flux incident d'hydrogène dans la chambre de réaction est de 26 l/min sur le D125 contre 42 l/min sur le D180. Les flux des deux bâtis ne peuvent donc pas être comparés de manière absolue. Par ailleurs, le plus grand volume du réacteur D180 limite la rapidité du changement de flux et le temps minimal d'épitaxie d'une couche ; celui-ci est d'environ 0,1 min.

## 2. Conditions de croissance pour la fabrication de boîtes quantiques.

### 2.1. Considérations thermodynamiques

Lors du dépôt d'un matériau sur un autre, différents comportements de croissance sont possibles selon les énergies de surface et de volume mis en jeu. Nous allons discuter ici des différents comportements observables de manière purement thermodynamique.

Le dépôt d'un matériau M (énergie de surface  $\sigma_M$ ) sur un substrat S (énergie de surface  $\sigma_S$ ) n'est *a priori* possible que si  $\gamma_{SM} \leq \sigma_S + \sigma_M$  (éq. 2.1), où  $\gamma_{SM}$  est l'énergie de l'interface entre le matériau et le substrat. Autrement dit, il n'y aura adhésion (formation d'une interface entre le substrat et le matériau) que si l'interface est moins coûteuse en énergie que les deux surfaces séparées. On définit l'énergie d'adhésion du système par :

$$\beta = \sigma_S + \sigma_M - \gamma_{SM}. \quad (\text{éq. 2.2})$$

Plus  $\beta$  est élevé, plus la croissance est favorable. Notre condition de croissance devient alors  $\beta > 0$ . Dans la suite, nous considérons que cette condition est réalisée.

Intéressons-nous d'abord au cas simple d'une croissance ne générant pas de contraintes (épitaxie à l'accord de maille ou croissance d'une couche amorphe). En l'absence de contrainte, il n'y a pas de termes d'énergie de volume et le comportement de la croissance ne dépend que des énergies de surface mises en jeu. Un calcul très simplifié permet de décrire les différents comportements : si nous considérons le système constitué par un volume du matériau M sur le substrat S, la variation de l'énergie  $E$  du système avec la surface de contact  $S$  est de la forme :

$$\frac{dE}{dS} = 2 \sigma_M - \beta - \frac{g \cdot \sigma_M}{\sqrt{S}} \quad (\text{éq. 2.3})$$

Le terme  $2 \sigma_M - \beta$  décrit l'évolution des énergies des surfaces parallèles au plan de croissance, et le terme en  $S^{-1/2}$  les surfaces latérales, avec  $g$  un paramètre géométrique (celui-ci dépend de la forme du matériau déposé que nous ne précisons pas ici). Selon les valeurs de  $\beta$  et  $\sigma_M$ , deux comportements sont possibles (voir figure 4) :

- ◆ Si  $\beta > 2 \sigma_M$ ,  $dE/dS$  est toujours négatif et l'énergie du système est réduite en augmentant la surface de contact au maximum. Le matériau déposé croît alors de manière bidimensionnelle, en couvrant toute la surface du substrat : on dit que le matériau "mouille" le substrat. Ce régime de croissance est dit de "Frank-van der Merwe" ou bien 2D.
- ◆ Si  $0 < \beta < 2 \sigma_M$ ,  $dE/dS$  admet un zéro correspondant à une surface de contact finie. L'énergie du système est minimisée par la formation d'îlots dont la taille dépend de la compétition entre les différentes énergies de surface mises en jeu. Entre les îlots, le substrat n'est pas entièrement recouvert par le matériau déposé (mouillage partiel du substrat). Ce régime de croissance est dit de "Volmer-Weber" ou bien 3D.

Ainsi, dans le cas d'une croissance non contrainte, seules des énergies de surface interviennent et le bilan énergétique met en évidence trois possibilités. Selon les valeurs relatives de  $\beta$  et de  $\sigma_M$ , soit la croissance n'est pas possible, soit la croissance est possible par formation d'îlots, soit la croissance est bidimensionnelle.

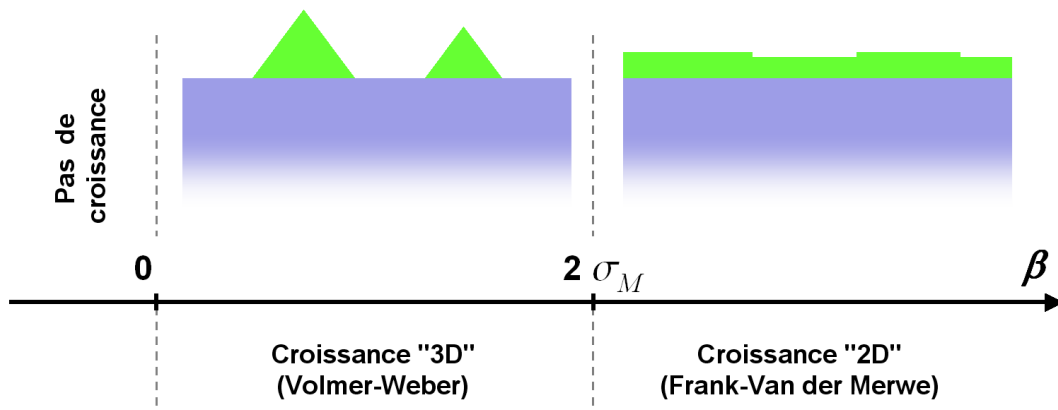


Figure 4 : Régimes de croissance de matériaux non contraints.

Dans le cas d'une croissance cristalline avec un léger désaccord de paramètre de maille, le matériau peut tout de même se déposer sur les sites cristallographiques du substrat ; le matériau déposé adopte le paramètre de maille du substrat dans le plan de croissance : on parle alors de croissance pseudomorphique. Dans le cas du dépôt d'un matériau de plus grand paramètre de maille que celui du substrat (cas d'InAs/GaAs ou d'InAs/InP), le matériau est en compression dans le plan de croissance. La contrainte accumulée par unité de surface s'écrit d'après les lois de l'élasticité linéaire :

$$E_{el.} = \lambda \cdot \left(\frac{\Delta a}{a}\right)^2 \cdot t, \quad (\text{éq. 2.4})$$

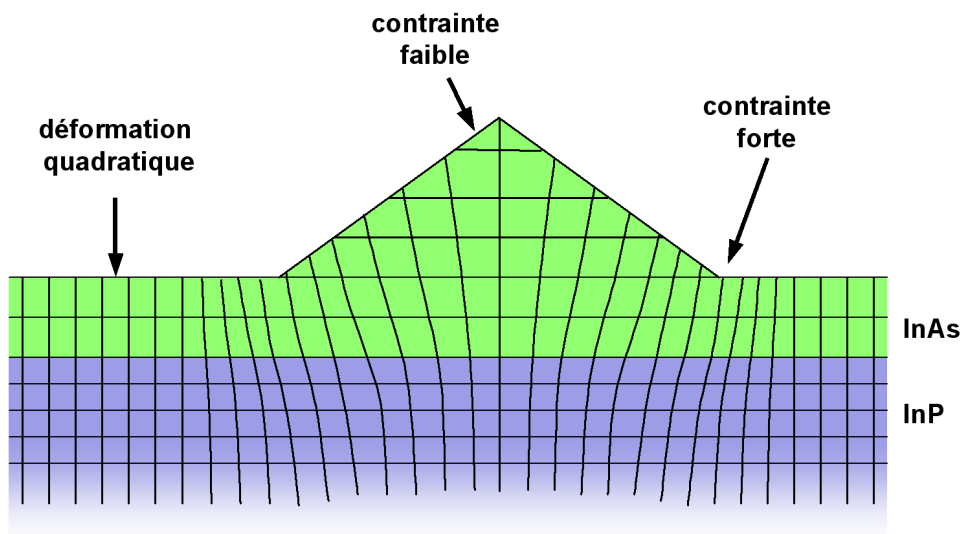
où  $\frac{\Delta a}{a}$  est le désaccord de paramètre de maille entre le matériau et le substrat,  $\lambda$  est un coefficient élastique et  $t$  est l'épaisseur de la couche déposée. La contrainte dans la couche épitaxiée augmente linéairement avec celle-ci. La croissance bidimensionnelle est de plus en plus coûteuse en énergie et donc défavorable lorsque l'épaisseur déposée augmente. Cela se traduit dans notre formalisme par une diminution de l'énergie d'adhésion  $\beta$ . La croissance commence donc de manière pseudomorphique ( $\beta$  élevé, croissance 2D) jusqu'à une épaisseur critique au-delà de laquelle la croissance continue en relaxant la contrainte par formation d'îlots (diminution de  $\beta$ , croissance 3D) sur la couche bidimensionnelle déjà formée (appelée alors couche de mouillage). Ce régime de croissance, dit de Stranski-Krastanow (ou 2D-3D), forme des boîtes quantiques auto-organisées pour relaxer élastiquement la contrainte. Ce mécanisme de relaxation est par ailleurs en concurrence avec la relaxation par formation de dislocations (relaxation plastique). Nous allons exploiter le régime de croissance de Stranski-Krastanow (relaxation élastique) pour former nos boîtes quantiques.

## 2.2. Mécanismes cinétiques dans le régime de Stranski-Krastanow

Nous avons décrit le régime de croissance de Stranski-Krastanow de manière assez simple en partant de la description de la croissance d'un matériau non contraint. La réalité est évidemment plus difficile à décrire, notamment en raison de l'existence d'une grande variété de forme d'îlots. Pour décrire correctement la transition, il faut prendre en compte les différents types de surfaces possibles pour les îlots formés (accumulation de marches atomiques ou facettes orientées). Il est également nécessaire de calculer le champ de contrainte (non homogène) dans l'îlot. Nous proposerons un modèle simple décrivant la formation des boîtes quantiques dans la suite, après avoir observé nos premières boîtes quantiques. Dans la suite immédiate, nous décrivons la transition de manière plus pratique en s'appuyant sur des résultats théoriques et expérimentaux en prenant en compte les phénomènes cinétiques ignorés pour l'instant.

Dans le régime de croissance de Stranski-Krastanow (SK), la croissance est d'abord bidimensionnelle. L'incorporation des espèces se fait sur des marches atomiques ou bien par

nucléation entre adatoms, comme dans le régime de croissance classique 2D. L'énergie élastique s'accumule dans la couche quand l'épaisseur augmente ce qui doit l'amener à relaxer par formation d'îlots dans le cas idéal. De nombreux modèles montrent cependant qu'il existe une taille critique pour la formation d'îlots [4,5,6] : la transition SK n'a donc pas lieu dès que l'épaisseur critique est atteinte et la formation des îlots dépend d'autres paramètres, notamment cinétiques. Pour de fortes vitesses de croissance, la surface est riche en adatoms et ceux-ci se rencontrent facilement pour former des îlots stables, ce qui permet d'obtenir de fortes densités de boîte [5,7]. Au contraire, pour de faibles vitesses de croissance, la surface est pauvre en adatoms et ceux-ci doivent migrer sur de plus grandes distances pour se rencontrer. La nucléation plus lente peut diminuer la densité de boîtes nucléant spontanément ce qui favorise la nucléation de boîtes sur des défauts ou sur des champs de contraintes résiduelles. Dans le cas d'une nucléation essentiellement spontanée, les îlots formés sont éloignés les uns des autres d'une distance de l'ordre de grandeur de la longueur sur laquelle les adatoms ont diffusé à la surface du substrat. De ce point de vue, la forte mobilité des adatoms en MOVPE semble plutôt défavorable à l'obtention de plan de boîtes quantiques en fortes densités.



**Figure 5 : Vue schématique de la contrainte dans une boîte quantique non recouverte.**

Les îlots formés relaxent la contrainte en adoptant un paramètre de maille proche de celui du matériau massif (figure 5). Ils constituent donc un site de nucléation favorable pour les adatoms arrivant sur le substrat. Après la nucléation des premières boîtes, le matériau apporté à la surface du substrat alimente la croissance des îlots et non plus celle de la couche

de mouillage. La migration des adatoms sur le substrat étant plutôt aléatoire, les adatoms vont statistiquement nucléer sur la boîte quantique la plus proche. Par conséquent, plus une boîte est isolée, plus la quantité de matériau alimentant sa croissance sera importante et plus elle sera grosse. En continuant de déposer le matériau, les îlots continuent de croître ; la partie la plus relaxée au sommet de la boîte impose de plus fortes contraintes à sa base, encore à l'accord de maille avec le substrat. Après une taille critique, des dislocations se forment à la base de la boîte. Ces dislocations constituant des pièges non radiatifs pour les porteurs sont fortement préjudiciables pour les applications.

La cinétique de croissance joue donc un rôle important lors de la formation des boîtes quantiques. Notons enfin que pour obtenir une transition de croissance 2D-3D permettant d'obtenir des boîtes quantiques, il faut augmenter la longueur de diffusion des adatoms en surface pour favoriser une relaxation par formation d'îlots plutôt que par formation de dislocations dans une couche 2D. Cependant, dans le cas de la formation d'îlots, l'augmentation de la longueur de diffusion des adatoms réduit la densité d'îlots. La longueur de diffusion étant liée à la température et à la vitesse de croissance, le choix de ces deux paramètres de croissance apparaît crucial pour la fabrication de boîtes quantiques.

### **3. Etude préliminaire : recherche des conditions de croissance pour la fabrication de boîtes quantiques InAs/InP(001)**

Nous allons décrire dans cette partie les premiers résultats issus des essais de croissance de boîtes quantiques. Nous verrons que les premiers essais infructueux résultent en la formation de couches bidimensionnelles épaisses. Celles-ci nous permettront de calibrer la vitesse de croissance de l'InAs. Enfin, nous présenterons nos premiers échantillons à boîtes quantiques. Tous les échantillons présentés dans la fin de ce chapitre ont été obtenus sur le bâti D125.

Ces premières études comme les suivantes reposent en partie sur la microscopie électronique en transmission. Cette puissante technique de caractérisation a la particularité d'être une technique de microscopie (dans le sens "imagerie") capable de sonder l'épaisseur d'un l'échantillon et non uniquement sa surface. La technique expérimentale est présentée d'un point de vue technique dans l'annexe B. Plusieurs conditions d'imagerie sont possibles, donnant chacune un contraste différent. Dans un souci de clarté, les explications sur l'origine du contraste et l'interprétation des images TEM seront données au fur et à mesure de l'emploi de nouvelles conditions d'imagerie.

#### **3.1. Description de la séquence de croissance**

Nous allons décrire ici la séquence de croissance standard ainsi que les paramètres de la croissance que nous allons explorer pour l'étude de la fabrication de boîtes quantiques.

La plupart des croissances sur le bâti D125 ont été réalisées sur des substrats d'InP(001) dopé S. Nous avons également utilisé des substrats dopés Fe ou semi-isolants. Une fois le substrat d'InP(001) introduit dans la chambre de réaction, la température est portée à environ 710°C pendant 5 minutes (séquence standard de désoxydation). Un flux de phosphine de 150 cc est envoyé avant la montée en température pour éviter toute désorption du substrat. La température est ensuite stabilisée à la température de croissance standard de l'InP, soit 690°C. La croissance commence par le dépôt d'une couche tampon de 150 nm à environ 0,7 MC/s (TMI à 70°C). La couche tampon permet d'obtenir une surface de croissance propre avec une densité de défauts réduite. Avant la croissance des boîtes quantiques, un arrêt de

croissance est nécessaire pour stabiliser les conditions de croissance "spéciales" des boîtes quantiques (faible température et vitesse de croissance). Pendant l'arrêt de croissance, le flux de phosphine est maintenu à 50 cc afin d'éviter toute désorption de la surface. La température du substrat est réduite à la température de croissance des boîtes, le plus souvent entre 520 et 550°C. La température du bain de la source de TMI est également réduite pour obtenir de faibles vitesses de croissance. Une fois la température de croissance et le flux de TMI stabilisés, la croissance de l'InAs peut commencer. Le flux de phosphine est remplacé par un flux d'arsine de et le flux de TMI est envoyé vers la chambre. Pour obtenir la faible épaisseur nominale d'InAs nécessaire à la formation des boîtes, le temps de croissance de la couche est souvent faible (de 0,08 à 1 min). Les faibles temps sont à la limite inférieure des possibilités du bâti. Après la croissance de l'InAs, les boîtes sont directement encapsulées dans 10 à 80 nm d'InP. Pour ce faire, le flux de TMI est maintenu constant et le flux d'arsine est directement remplacé par celui de phosphine. Après croissance de la couche d'encapsulation, la température de la chambre est ramenée à la température ambiante sous flux de phosphine.

L'annexe A présente la liste des échantillons étudiés dans ce travail avec leurs conditions de croissance. Les échantillons obtenus sur le bâti D125 sont désignés par "In xxxx".

## **3.2. Premiers essais : croissances bidimensionnelles**

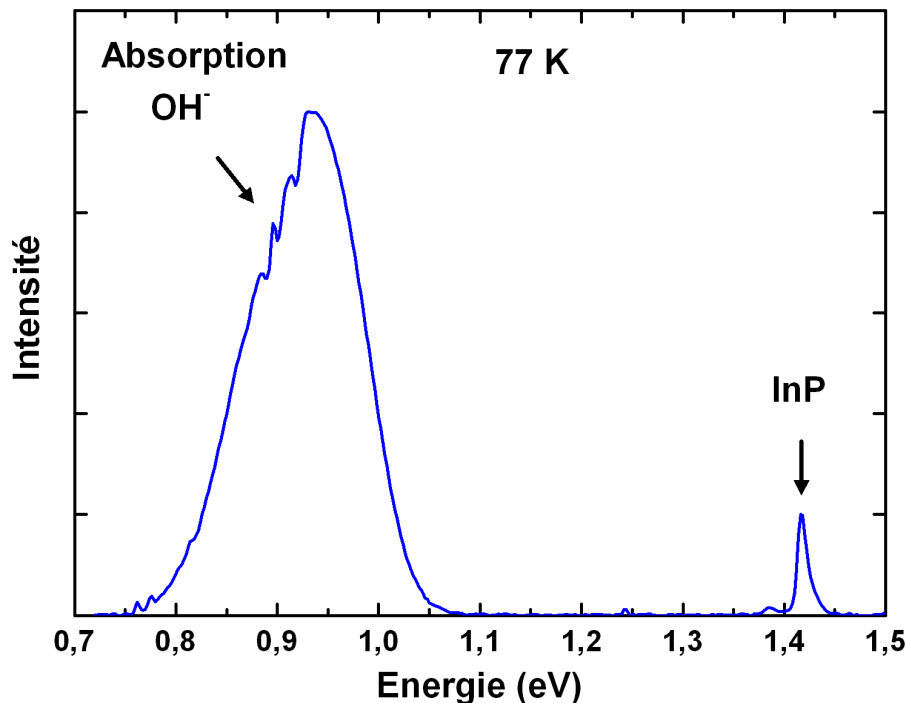
### **3.2.a. Echantillons contenant un plan d'InAs**

Nous avons vu qu'il est difficile en MOVPE de bien connaître la vitesse de croissance de l'InAs en raison de son désaccord de maille avec le substrat. Nous avons de plus vu que la vitesse de croissance pouvait dépendre de la température de croissance. Lors des premiers essais de croissance de boîtes quantiques, nous connaissions mal les vitesses de croissance de l'InAs, ce qui a rendu les premiers résultats difficiles à interpréter.

L'échantillon In 2665 est l'un des premiers échantillons réalisés pour cette étude. Il contient une couche d'InAs déposée à une température de 500°C. Le dépôt d'InAs d'une durée de 0,33 min a été réalisé avec une température de la source de TMI de 60°C et sous un flux d'arsine de 6 cc. La photoluminescence à basse température (77 K) et sous une forte puissance d'excitation de cet échantillon est présentée sur la figure 6. On distingue à 1,42 eV l'émission de l'InP (couche d'encapsulation et couche tampon). Nous attribuons le large pic autour de 0,93 eV à l'émission de la couche d'InAs. Nous observons sur ce pic une légère structuration



entre 0,88 et 0,92 eV. En faisant varier la température lors de la mesure de luminescence, le pic principal se déplace vers les basses énergies tandis que la structuration reste fixe en énergie, ce qui montre que celle-ci ne provient pas de l'échantillon. Cette structuration provient en fait de l'absorption des ions hydroxyles dans les lentilles en silice<sup>ii</sup> du montage de photoluminescence. Nous avons étudié la photoluminescence de cet échantillon à différentes températures et sous différentes puissances d'excitation. Nous n'observons rien d'autre que ce pic et celui de l'InP, ce qui laisse penser qu'il n'y a pas eu formation de boîtes mais plutôt d'une couche bidimensionnelle. D'autres échantillons préparés dans des conditions de croissance proches présentent également des spectres de photoluminescence laissant supposer une absence de transition 2D-3D.



**Figure 6 : Photoluminescence à basse température de l'échantillon In 2665 (détecteur germanium). La puissance d'excitation est de 60  $\mu$ W.**

La photoluminescence de la plupart des premiers échantillons semble montrer la présence de couches bidimensionnelles n'ayant pas subi de transition 2D-3D. Dans un premier temps, nous avons essayé d'augmenter l'épaisseur nominale d'InAs déposée. Ceci est réalisé

(ii) Remarquons que cette absorption vers 1,4  $\mu$ m dans la silice définit également les fenêtres télécom de 1,3  $\mu$ m et 1,55  $\mu$ m (voir chapitre 1).

en augmentant la durée du dépôt d'InAs ou en augmentant la température de la source de TMI (et donc la vitesse de croissance de l'InAs).

L'échantillon In 2663 contient une couche d'InAs déposée à une température de 500°C. Le dépôt d'InAs d'une durée de 0,5 min est réalisé avec une température de la source de TMI de 70°C et sous un flux d'arsine de 6 cc. La photoluminescence de cet échantillon laisse également supposer qu'il n'y a pas eu de transition de croissance 2D-3D. Une image de l'échantillon observé en coupe TEM en "champ sombre 002" est présentée sur la figure 7. Dans ces conditions d'imagerie, le contraste de l'image dépend directement du facteur de structure de la tache 002, lequel dépend des facteurs de diffusion atomique des matériaux diffractant. Le contraste de l'image est donc principalement d'origine chimique : le phosphore ayant un facteur de diffusion différent de celui de l'arsenic, l'InAs et l'InP apparaissent avec des contrastes différents [2]. Dans le cas d'inhomogénéités de composition dans l'épaisseur de la lame mince, le contraste de l'image correspond à la composition moyenne dans l'épaisseur de la lame mince. La contrainte participe pour une faible part au contraste dans ces conditions d'imagerie.

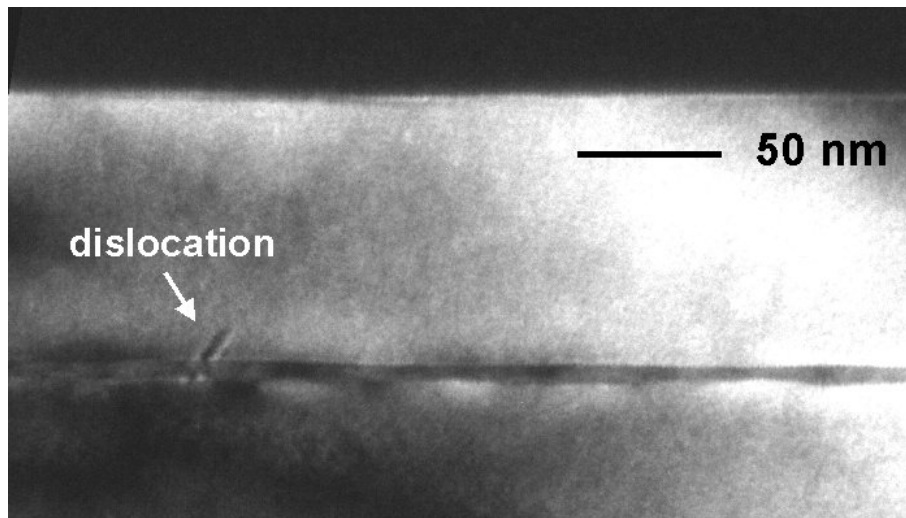
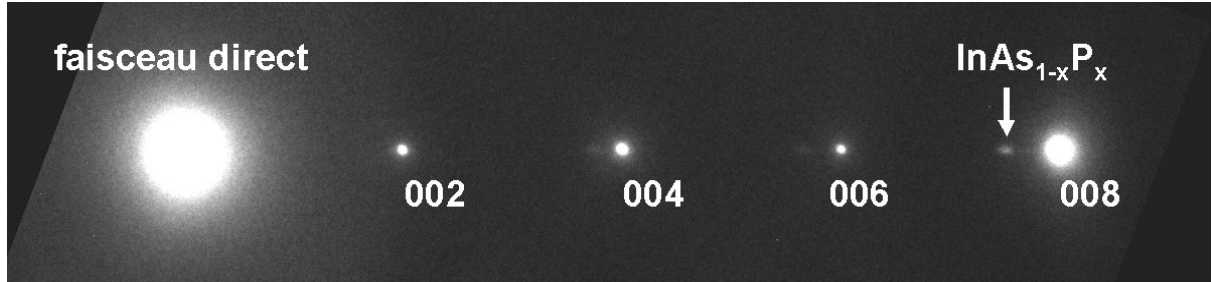


Figure 7 : Coupe TEM (tache 002) de l'échantillon In 2663.

L'échantillon In 2663 ne présente pas de boîtes quantiques mais une couche bidimensionnelle dont l'épaisseur fluctue entre 4 et 7 nm. On observe une forte rugosité de la couche sur les deux interfaces. La forte rugosité sur l'interface inférieure indique un mauvais démarrage de la croissance de la couche d'InAs. Les dislocations sont rares sur cet échantillon ; on en distingue une commençant dans la couche (c'est la seule dislocation que nous ayons pu observer sur cet échantillon). Bien que l'épaisseur nominale déposée soit

nettement supérieure aux épaisseurs critiques couramment observées en MBE [8,9] ou en CBE [10], nous n'observons pas de relaxation par formation de boîtes ou par formation de dislocations. Nous avons étudié la diffraction électronique de cette couche afin de déterminer sa composition. L'image de diffraction électronique correspondante est présentée sur la figure 8.



**Figure 8 : Diffraction électronique de l'échantillon In 2663. La direction de croissance est orientée selon [001].**

A côté de la tache associée au faisceau direct, on distingue successivement les taches de diffraction 002, 004, 006, et 008, correspondant à la diffraction par l'InP. On distingue également à côté de la tache 008 de l'InP une tache surnuméraire correspondant à la diffraction par les plans d'InAs(P) déformé quadratiquement. Le rapport des distances de ces taches à la tache 001 vaut ici 1,0636. Ce rapport est égal au rapport entre le paramètre de maille de l'alliage  $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$  déformé quadratiquement dans la direction de croissance et le paramètre de maille de l'InP.

Le paramètre de maille massif  $a_B$  de l'alliage  $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$  suit une loi de Vegard :

$$a_B = (1-x) \cdot a_{\text{InAs}} + x \cdot a_{\text{InP}}, \quad (\text{éq. 3.1})$$

avec  $a_{\text{InP}} = 5,8687 \text{ \AA}$  et  $a_{\text{InAs}} = 6,0583 \text{ \AA}$  les paramètres de maille de l'InAs et de l'InP. Lors de la déformation de l'alliage InAsP par mise à l'accord de maille avec le substrat (paramètre de maille  $a_{\text{InP}}$ ), le paramètre de maille de l'alliage dans la direction de croissance  $a_{\perp}$  devient :

$$a_{\perp} = a_{\text{InP}} + \frac{1+\nu}{1-\nu} (a_B - a_{\text{InP}}), \quad (\text{éq. 3.2})$$

où  $\nu$  est le coefficient de Poisson de l'alliage InAsP. Dans le cas d'un alliage riche en arsenic et étant donné le faible écart entre les coefficients de Poisson de l'InAs et de l'InP, nous pouvons considérer que  $\nu_{\text{InAsP}} \approx \nu_{\text{InAs}} = 0,36$ . Nous avons tracé sur la figure 9 le demi paramètre de maille (valeur de la monocouche) déformé quadratiquement dans la direction de croissance ( $a_{\perp}$ ) de l'alliage  $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$ . Nous le comparons à son demi paramètre de maille massif.

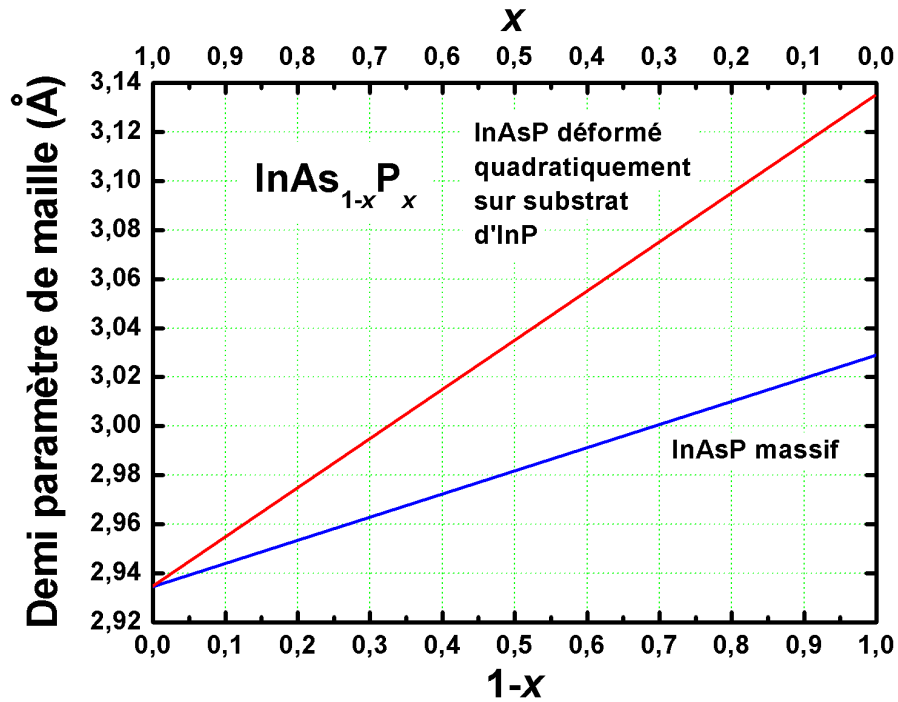


Figure 9 : Demi paramètre de maille de l'alliage  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  massif et demi paramètre de l'alliage  $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$  à l'accord de maille avec l'InP dans la direction de croissance.

Nous avons déduit de la diffraction électronique le rapport entre le paramètre de maille de l'alliage  $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$  déformé quadratiquement dans la direction de croissance ( $a_{\perp}$ ) et le paramètre de maille de l'InP :  $a_{\perp} / a_0 = 1,0636$ . On en déduit  $a_{\perp} = 3,121 \text{ \AA}$ . D'après la courbe présentée plus haut, on en déduit un taux d'arsenic dans l'alliage  $1-x \approx 95 \pm 1\%$ . La couche est donc essentiellement formée d'InAs avec une faible incorporation de phosphore (5%).

Nous avons donc observé la formation de couches épaisses, et l'étude par diffraction électronique prouve qu'il s'agit d'InAs avec une faible incorporation de phosphore (5%) homogène dans toute la couche. Ce résultat est particulièrement surprenant : l'épaisseur critique semble largement dépassée sans qu'il n'y ait eu relaxation des contraintes par transition 2D-3D ou par formation de dislocations. Dans un premier temps, nous n'avons obtenu que ce type de couches bidimensionnelles épaisses.

### 3.2.b. Echantillons multiplans

Nous avons essayé d'augmenter les épaisseurs déposées jusqu'à observer une relaxation. L'échantillon In 2685 est composé de plusieurs couches d'InAs d'épaisseurs croissantes séparées par des espaceurs d'InP. La température de croissance est de 530°C. Les plans d'InAs sont obtenus avec une température de la source de TMI à 70°C et un flux d'arsine de 6 cc. Les temps de croissance des couches d'InAs sont de 0,15, 0,3, 0,6, 0,9, et 1,2 min. Le flux de phosphine pour la croissance des espaceurs d'environ 50 nm est de 50 cc. Une coupe TEM de cet échantillon est présentée sur la figure 10. Les deux premières couches sont des couches bidimensionnelles non relaxées avec de fortes fluctuations d'épaisseur. La première couche a une épaisseur variant entre 1,5 et 2 nm, la deuxième entre 2,5 et 4 nm. A partir de la troisième couche, on observe une relaxation par formation de dislocations. On observe parfois sur ces couches la présence de larges amas d'InAs relaxé (figure 11). Les zones relaxées par formation de dislocations constituent pour les couches suivantes des sites de nucléation préférentielle pour l'InAs sur lesquels il va à nouveau s'amasser. L'épaisseur des amas d'InAs, largement supérieure à l'épaisseur déposée, témoigne de la forte migration des espèces à la surface. L'augmentation de l'épaisseur déposée conduit donc ici à une forte relaxation par formation d'amas d'InAs et de dislocations.

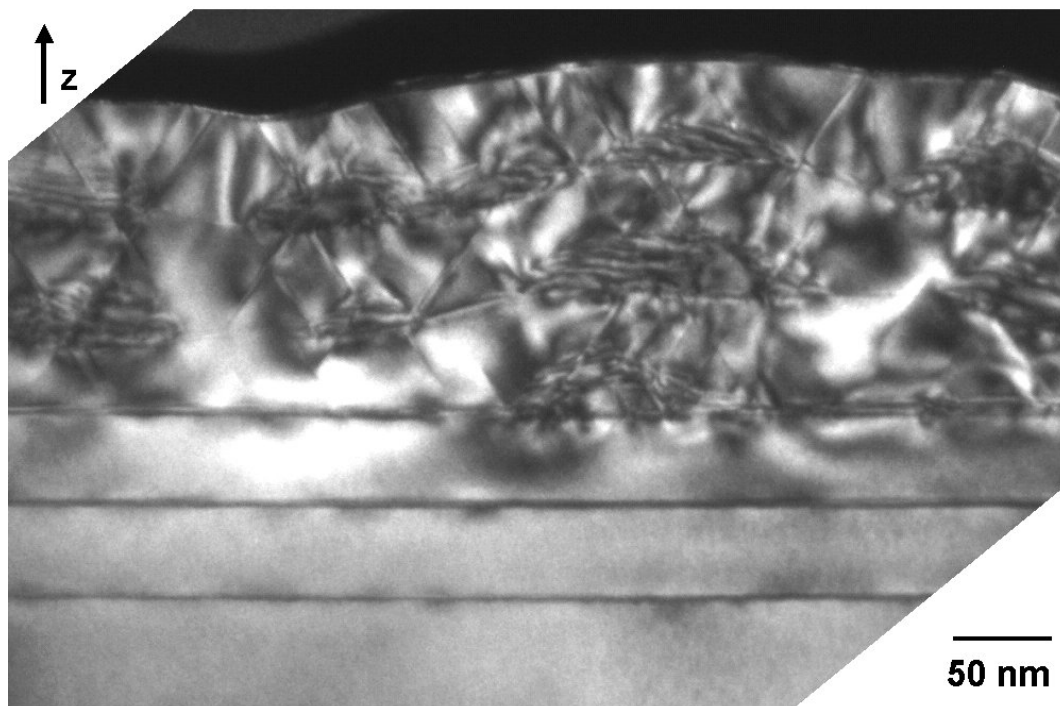
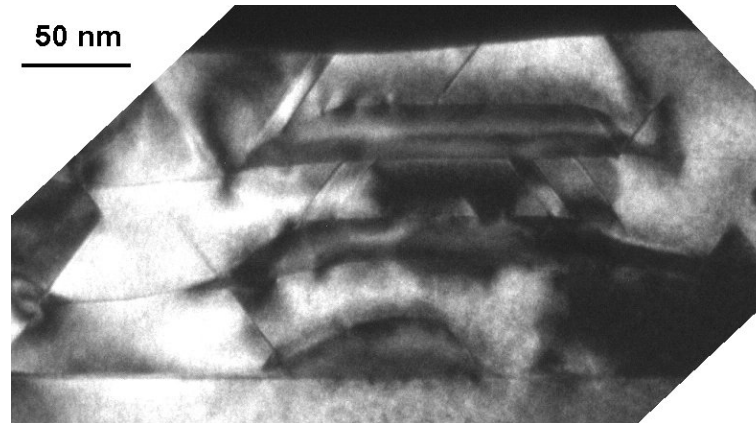


Figure 10 : Vue en coupe TEM de l'échantillon In 2685.



**Figure 11 : Détail d'une coupe TEM de l'échantillon In 2685 (couches N°3, 4, et 5). On observe sur les trois couches de larges amas d'InAs.**

L'échantillon In 2688 est semblable à In 2685 pour les épaisseurs déposées et seul le flux de phosphine dans les espaceurs a été modifié : il est de 100 cc (au lieu de 50 cc sur l'échantillon In 2685). Une coupe TEM est présentée sur la figure 12. Tandis que sur In 2685 nous observons une relaxation par formation de dislocations à partir de la troisième couche ( $t_{Cr} = 0,6$  min), sur In 2688, seule la cinquième couche ( $t_{Cr} = 1,2$  min) présente quelques dislocations en plutôt faible nombre. De manière surprenante, les interfaces inférieures des couches d'InAs sont moins planes que les interfaces supérieures. Nous pouvons penser que la contrainte irrégulière engendrée par les couches d'InAs d'épaisseurs irrégulières favorise la croissance de l'InP dans certaines zones et moins dans d'autres. Le front de croissance de l'InP peut être alors assez ondulé (comme observé sur la coupe TEM). La croissance de l'InAs sur la surface d'InP ondulée permet peut-être de relaxer légèrement sa contrainte (une relaxation 3D "à l'envers"), ce qui lui permet d'avoir une interface supérieure plus lisse. Nous mesurons successivement sur les cinq couches des épaisseurs de 1,9, 3,8, 6,8, 9,7, et 11,8 nm. Les clichés de diffraction électronique montrent par ailleurs que la composition est semblable à celle de l'échantillon In 2663 (InAs avec 5% de phosphore). Ces couches quasi bidimensionnelles d'InAs sont les plus épaisses que nous ayons obtenues.

La comparaison des échantillons In 2685 et In 2688 dont les espaceurs en InP sont obtenus sous des flux de phosphine différents montre bien l'effet lissant du flux de phosphine sur les couches d'InP. Dans ces deux échantillons, la contrainte irrégulière engendrée par les couches d'InAs d'épaisseurs irrégulières peut favoriser une mauvaise planéité du front de croissance de l'InP. Sur l'échantillon In 2685 ( $F_{PH3} = 50$  cc), les couches d'InP sont mal lissées. L'InAs déposé sur la surface fortement ondulée forme plus facilement de larges amas

qui relaxent la contrainte par formation de dislocations. Au contraire, dans le cas d'In 2688 ( $F_{PH_3} = 100$  cc), le fort flux de phosphine lisse mieux le front de croissance de l'InP. L'espaceur présente finalement une surface plus plane que sous faible flux de phosphine. La planéité de l'InP favorise alors une croissance bidimensionnelle sans relaxation.

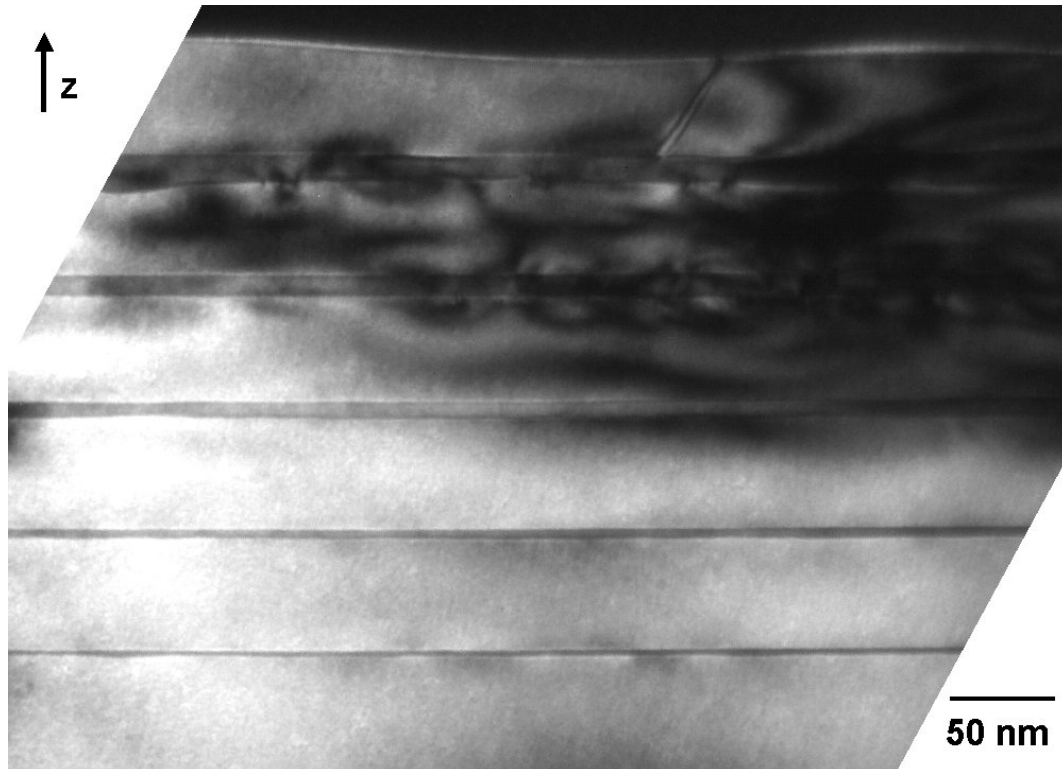


Figure 12 : Vue en coupe TEM de l'échantillon In 2688.

### 3.2.c. Applications des couches épaisses d'InAs en électronique

L'étude des échantillons précédents a montré que l'on pouvait obtenir par MOVPE des couches épaisses d'InAs. L'étude de la diffraction électronique a montré qu'il s'agissait bien d'InAs avec une faible incorporation de phosphore. Nous avons ainsi obtenu une couche d'InAs bidimensionnelle non relaxée d'environ 10 nm d'épaisseur (quatrième plan d'InP 2688).

L'InAs et l'InSb massif présentent les plus fortes mobilités de porteurs reportées pour les semi-conducteurs. Cependant, les forts désaccords de paramètres de mailles avec les substrats classiques (particulièrement pour l'InSb) qui ne permettent pas d'obtenir des couches d'une épaisseur suffisante freinent leur utilisation en microélectronique. Il est cependant possible de bénéficier des fortes mobilités de ces matériaux en épitaxiant soit des couches fines, soit des alliages de ces matériaux, ou encore en réalisant des croissances métamorphiques. L'équipe de X. Wallart [11] a par exemple obtenu de fortes mobilités dans

des couches d' $\text{In}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{As}/\text{InP}$  de 12 nm d'épaisseur sur des couches tampons métamorphiques fabriquées par MBE.

Les couches d'InAs non relaxé que nous avons obtenues sont plus riches en indium et presque aussi épaisses que les couches permettant d'obtenir des mobilités à l'état de l'art. Les couches d'InAs épaisses que nous avons obtenues ouvrent donc des perspectives d'applications au-delà de l'optoélectronique, pour la réalisation de transistors III-V à canal de haute mobilité par exemple. Nous n'avons cependant pas essayé de développer ces couches épaisses d'InAs en raison de l'éloignement de leur domaine d'application à ceux visés par ce travail.

### 3.3. Calibration de la vitesse de croissance de l'InAs

Lors des premiers essais de croissance de boîtes quantiques, nous n'avions pas à notre disposition un étalonnage précis des vitesses de croissance de l'InAs. Ces premières croissances ont par ailleurs le plus souvent conduit à la formation de couches d'InAs bidimensionnelles épaisses. Nous avons utilisé l'une d'entre elle pour calibrer la vitesse de croissance de l'InAs à une température de croissance de 530°C pour la suite de l'étude. L'échantillon In 2754 contient un plan d'InAs obtenu à une température de croissance de 530°C avec la source de TMI à 70°C, 6 cc d'arsine, et un temps de croissance de 0,35 min. La couche d'InAs est encapsulée avec 80 nm d'InP. Une coupe TEM de cet échantillon est présentée sur la figure 13. L'échantillon ne contient pas de boîtes quantiques mais une couche bidimensionnelle dont les interfaces inférieure et supérieure, peu rugueuses, sont bien définies. On mesure une épaisseur de 5 nm  $\pm$  0,5 nm. On en déduit la vitesse de croissance lorsque la source de TMI est à 70°C :  $V_{\text{InAs}} = 0,24$  nm/s, soit 0,8 MC/s. Le flux de TMI en fonction de la température de la source  $T_{\text{TMI}}$  est de la forme :

$$F_{\text{TMI}} = C \cdot \sqrt{T_{\text{TMI}}} \cdot \exp(b/T_{\text{TMI}}), \quad (\text{éq. 3.3})$$

où  $b = 4580$  K est la température caractéristique de la pression de vapeur saturante du TMI et  $C$  une constante dépendant du diffuseur et du flux incident d'hydrogène [1]. La vitesse de croissance étant proportionnelle au flux de TMI (croissance limitée par les éléments III) et indépendante du flux d'arsine, cette formule associée à notre calcul de la vitesse de croissance pour le TMI à 70°C nous permet de calculer la vitesse de croissance à  $T_{Cr} = 530^\circ\text{C}$  pour toute



température de la source de TMI. Les vitesses de croissance de l'InAs des échantillons du bâti D125 indiquées dans la suite sont calculées à partir de cette calibration.

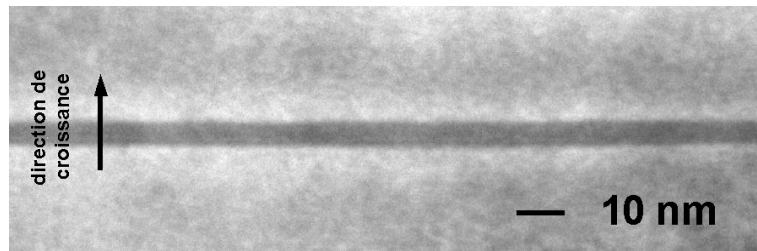


Figure 13 : Vue en coupe TEM de l'échantillon In 2754.

### 3.4. Obtention des premières boîtes quantiques InAs/InP(001)

Lors des premiers essais infructueux pour obtenir des boîtes quantiques, nous avons principalement fait varier la température de croissance et l'épaisseur déposée. L'influence de la vitesse de croissance n'a par contre été explorée que sur une faible gamme. Nous avons donc choisi d'étudier par la suite l'influence de la vitesse de croissance sur une plus grande gamme, en particulier en abaissant celle-ci fortement.

#### 3.4.a. Faible vitesse de croissance

L'échantillon In 2775 contient une couche d'InAs de 0,33 min déposée avec la source de TMI à 39°C, soit 4 MC déposées avec une vitesse de croissance de 0,2 MC/s. La température de croissance est de 530°C. La couche d'InAs est encapsulée avec 40 nm d'InP. La photoluminescence de l'échantillon In 2775 à température ambiante avec un détecteur germanium est présentée sur la figure 14 pour différentes puissances d'excitation.

On observe sur le spectre de photoluminescence l'émission de l'InP (couche d'encapsulation et substrat) à 1,35 eV. A partir d'environ 0,77 eV, l'émission est coupée par le détecteur germanium (partie grisée sur le spectre). L'émission à basse énergie peut être attribuée à des boîtes quantiques ou à un puits quantique épais d'InAs tel que ceux décrits plus haut. Nous notons la présence d'un pic émettant à 1,04 eV, à peine observable à une puissance d'excitation de 60  $\mu$ W. Lorsque la puissance d'excitation augmente, l'émission de ce pic est de plus en plus intense par rapport au reste du spectre. Ce comportement est caractéristique de

l'émission d'une couche de mouillage. Nous pouvons alors attribuer l'émission coupée à 0,77 eV à des boîtes quantiques.

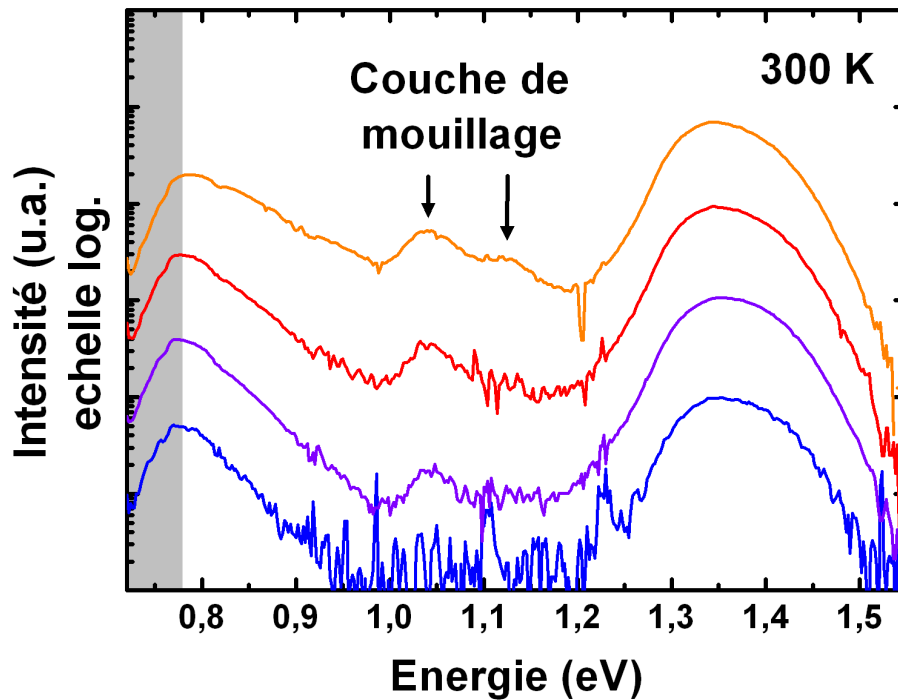


Figure 14 : Photoluminescence de l'échantillon In 2775 à température ambiante. Le détecteur germanium utilisé coupe l'émission des boîtes en deçà de 0,77 eV (partie grisée sur le graphique). La puissance d'excitation varie entre 60  $\mu$ W et 60 mW.

A forte puissance d'excitation, nous voyons apparaître un pic autour de 1,12 eV que nous attribuons également à l'émission de la couche de mouillage. Le dédoublement de l'émission de la couche de mouillage peut être expliqué de deux manières différentes : soit la couche de mouillage présente une fluctuation d'épaisseur de une monocouche, soit nous observons une levée de dégénérescence trous lourds / trous légers due à la contrainte dans la couche de mouillage. L'écart entre ces deux pics est en effet comparable à des valeurs reportées dans la littérature pour des levées de dégénérescence trous lourds / trous légers [12] ou pour des puits à fluctuations d'interface [13]. Nous pouvons estimer l'épaisseur de la couche de mouillage à partir de son énergie d'émission grâce à un modèle **k.p** développé par J.-Y. Marzin et J.-M. Gérard [14]. En supposant que cette couche soit homogène et composée d'InAs avec une incorporation de phosphore de 5% (c'est-à-dire une composition identique à celle déduite pour l'échantillon In 2663 dans la partie 3.2.a), l'énergie d'émission du pic principal (1,04 eV) correspond à une épaisseur d'environ 3,9 MC. Le même modèle fait correspondre au pic secondaire (1,12 eV) une épaisseur d'environ 3,0 MC, ce qui semble

appuyer l'hypothèse des fluctuations d'épaisseur. Nous verrons par ailleurs plus tard que les boîtes quantiques présentent également des fluctuations de hauteur de une monocouche. Nous attribuons donc le dédoublement de l'émission de la couche de mouillage à des fluctuations d'épaisseur de celle-ci de une monocouche.

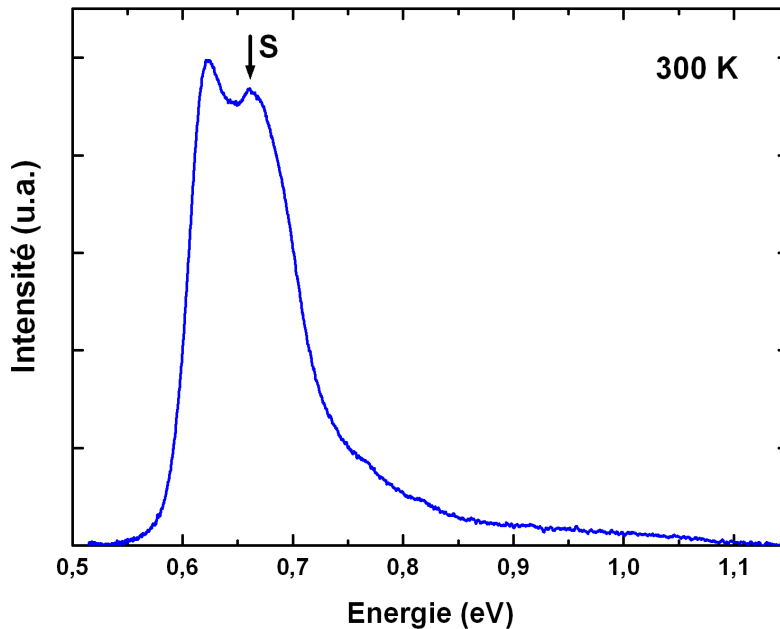


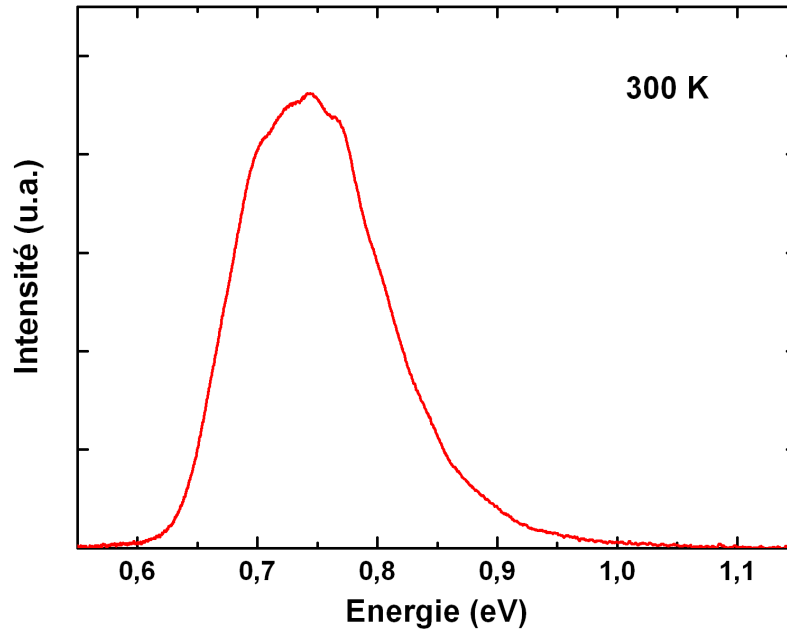
Figure 15 : Photoluminescence de l'échantillon In 2775 à température ambiante avec un détecteur InGaAs.

L'émission des boîtes quantiques de l'échantillon In 2775 a été étudiée par photoluminescence à température ambiante avec un détecteur InGaAs ; le spectre est présenté sur la figure 15. Le pic vers 0,68 eV est attribué à l'émission de l'impureté soufre dans le substrat (dopage N). On attribue le pic émettent à 0,62 eV à l'émission des boîtes quantiques. L'émission de la couche de mouillage (vers 1,04 eV d'après les spectres présentés plus haut) n'est pas observable d'une part en raison de la faible puissance d'excitation du laser de pompe et d'autre part en raison de la plus faible réponse du détecteur InGaAs dans cette gamme d'énergie.

### 3.4.b. Forte vitesse de croissance

La faible vitesse de croissance de l'InAs dans l'échantillon In 2775 nous a permis de fabriquer des boîtes quantiques tandis que les plus fortes vitesses de croissance utilisées dans les premiers échantillons n'ont conduit qu'à la fabrication de couches bidimensionnelles, ce qui montre l'importance des phénomènes cinétiques. Nous avons donc étudié en détail l'influence de la vitesse de croissance ; les résultats seront présentés dans le chapitre suivant.

Dans la suite immédiate, nous allons présenter l'échantillon que nous considérons être celui de référence sur le D125, obtenu avec une vitesse de croissance plus élevée que pour In 2775 (0,5 MC/s au lieu de 0,2 MC/s).



**Figure 16 : Photoluminescence de l'échantillon In 2775 à température ambiante avec un détecteur InGaAs.**

L'échantillon In 2812 est semblable à In 2775. La couche d'InAs est obtenue par le dépôt de la même épaisseur nominale (4 MC) avec une vitesse de croissance de 0,5 MC/s (TMI à 59°C), soit  $t_{Cr} = 0,132$  min. Les boîtes sont encapsulées par 35 nm d'InP. La photoluminescence d'In 2812 obtenue à température ambiante avec un détecteur InGaAs est présentée sur la figure 16. L'émission des boîtes présente un maximum vers 0,75 eV (1,65  $\mu\text{m}$ ). Le pic à 0,68 eV attribué à l'impureté soufre présente dans le substrat est noyé dans l'émission des boîtes. Le spectre de photoluminescence à température ambiante avec un détecteur germanium ne permet pas d'observer d'émission de la couche de mouillage, ce qui semble indiquer une augmentation de la densité de boîtes quantiques. L'augmentation de la vitesse de croissance conduit également à un décalage de l'émission vers 1,55  $\mu\text{m}$ . Ce point sera étudié et expliqué dans le chapitre suivant. Retenons pour l'instant que l'émission est intense et proche de 1,55  $\mu\text{m}$ , ce qui fait de l'échantillon In 2812 notre échantillon de référence. Dans la partie suivante, nous présentons une étude structurale approfondie de cet échantillon.

## 4. Etude structurale et optique des boîtes quantiques de référence

Les premières études de la fabrication de boîtes quantiques ont permis d'arriver à un jeu de paramètres de croissance permettant d'obtenir des boîtes en forte densité dont l'émission est proche de  $1,55 \mu\text{m}$  (échantillon In 2812). Ces conditions sont les suivantes :

- ◆ Température de croissance : environ  $530^\circ\text{C}$
- ◆ Epaisseur nominale d'InAs : 4 MC
- ◆ Vitesse de croissance de l'InAs :  $0,5 \text{ MC/s}$  (TMI à  $70^\circ\text{C}$ )
- ◆ Flux d'arsine : 6 cc
- ◆ Encapsulation : 50 cc de phosphine et flux de TMI inchangé.

Ces conditions de croissance sont devenues les conditions de croissance de référence pour le bâti D125.

### 4.1. Boîtes encapsulées

#### 4.1.a. Etude en coupe TEM

La figure 17 présente une coupe TEM de l'échantillon. On observe d'abord sur toute la largeur de l'image la présence d'une fine couche d'InAs (contraste sombre) d'une épaisseur de l'ordre du nanomètre : il s'agit de la couche de mouillage. On observe sous la couche de mouillage une frange claire. Le contraste de cette frange dépend fortement de la focalisation du faisceau électronique sur l'échantillon, ce qui prouve qu'il s'agit de franges de Fresnel provenant de la présence d'une interface entre deux matériaux différents. La figure 18 présente le profil de contraste moyen à travers la couche de mouillage. Les deux maxima locaux avant et après le minimum correspondent aux franges de Fresnel. Malgré leur présence, on peut observer la variation de contraste chimique et donc de composition. On observe en particulier que l'interface inférieure (InP  $\rightarrow$  InAs) est plus abrupte que l'interface supérieure (InAs  $\rightarrow$  InP). Cela peut être dû à l'échange As/P, à une ségrégation de l'arsenic, ou à la présence d'arsine résiduelle dans la phase vapeur lors de la croissance de la couche

d'encapsulation. La mesure précise de l'épaisseur de couches fines est difficile puisque l'épaisseur est du même ordre de grandeur que la distance de variation de contraste. Cette mesure est également rendue difficile par la présence de franges de Fresnel. L'épaisseur moyenne de la couche de mouillage mesurée sur le profil de la coupe TEM est de  $0,8 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$ , soit  $2,7 \text{ MC} \pm 0,7 \text{ MC}$ . Cette épaisseur est comparable à celle mesurées par Sakuma *et al.* [15] sur des boîtes quantiques InAs/InP(001) également obtenues par MOVPE.

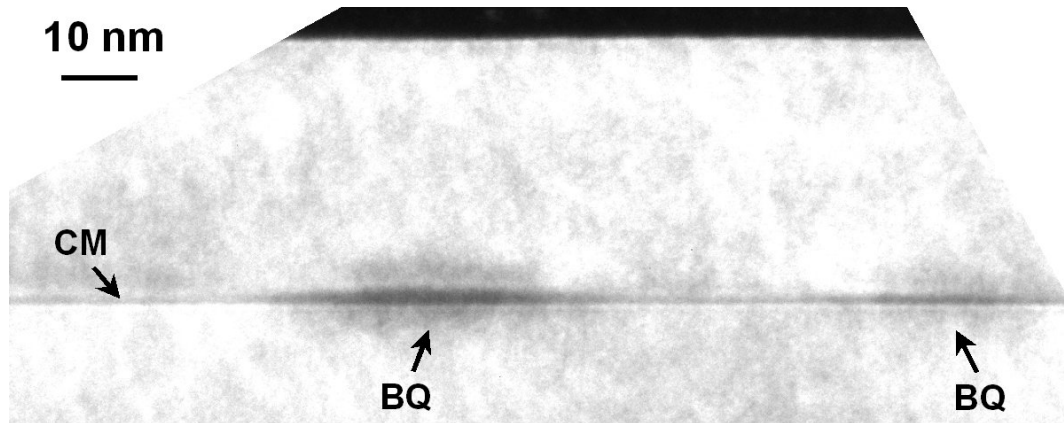


Figure 17 : Vue en coupe TEM de l'échantillon In 2812

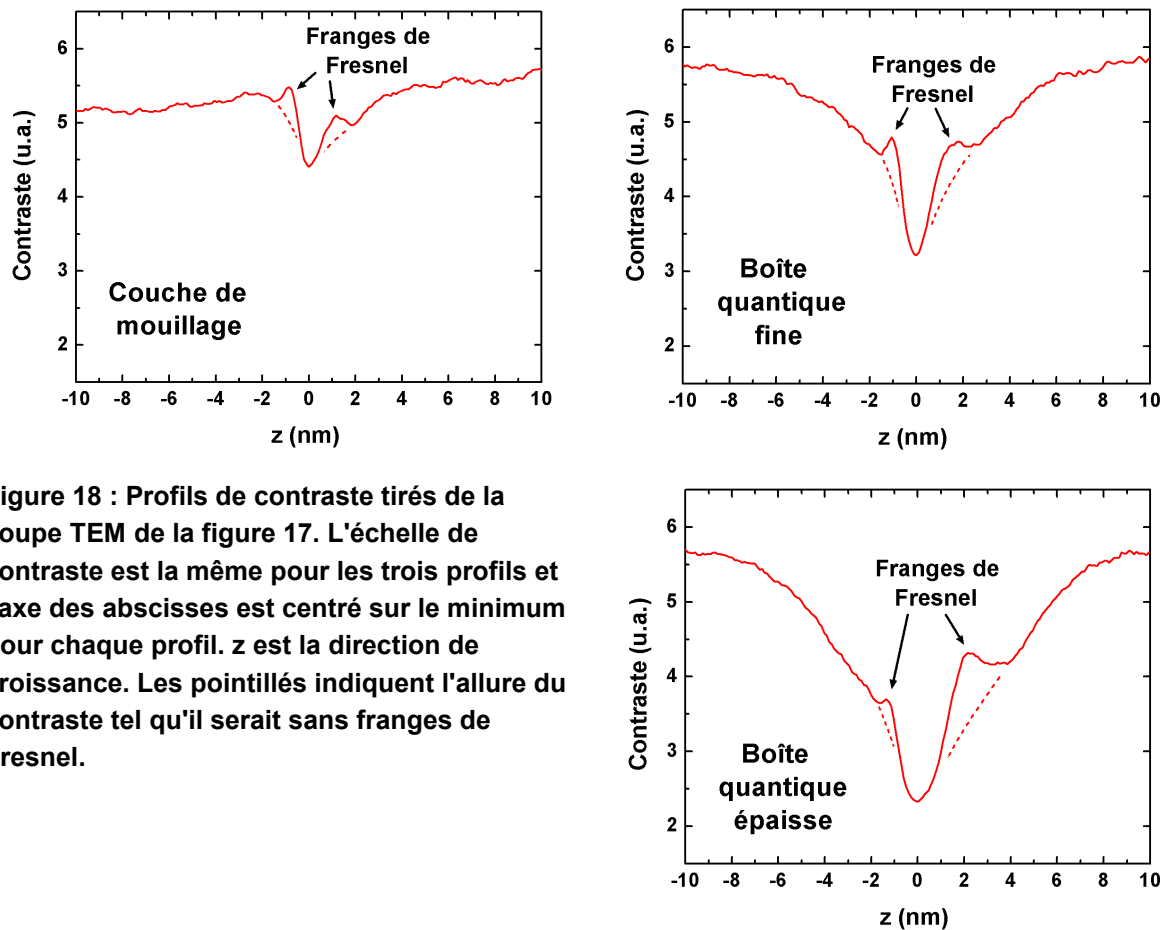
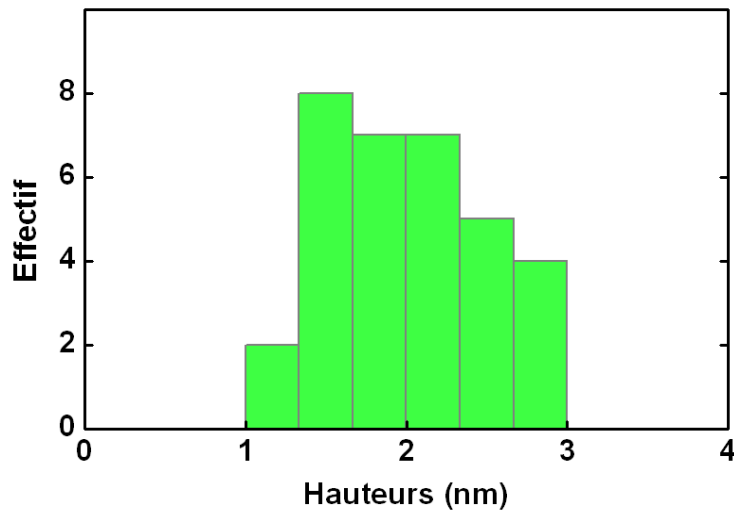


Figure 18 : Profils de contraste tirés de la coupe TEM de la figure 17. L'échelle de contraste est la même pour les trois profils et l'axe des abscisses est centré sur le minimum pour chaque profil.  $z$  est la direction de croissance. Les pointillés indiquent l'allure du contraste tel qu'il serait sans franges de Fresnel.

On observe sur la couche de mouillage une concentration d'InAs en forme de plateau d'une épaisseur supérieure à celle de la couche de mouillage : il s'agit d'une boîte quantique. Le profil de contraste dans la boîte quantique est présenté sur la figure 18. On observe au-dessus et en dessous de la boîte un halo sombre s'étendant sur environ 5 nm. Ces halos sont tout deux séparés de la boîte par une frange de Fresnel qui leur donne un faux aspect discontinu. Ces halos sont difficilement explicables par des phénomènes d'interdiffusion étant donné la faible température de croissance. On vérifie par ailleurs sur l'image formée à partir de la tache de diffraction  $00\bar{2}$  que ce contraste provient d'une déformation élastique. Le contraste observé ici provient donc de la contrainte créée par la boîte quantique sur l'InP environnant.



**Figure 19 : Histogramme de hauteur (incluant l'épaisseur de la couche de mouillage) de boîtes quantiques encapsulées.**

La boîte quantique est donc bien le fin plateau visible entre les deux franges claires. Sa hauteur<sup>iii</sup> est de  $2,1 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$  ( $7 \text{ MC} \pm 0,7 \text{ MC}$ ) couche de mouillage incluse. On observe également sur la coupe une autre boîte quantique plus petite. Sa hauteur est de  $1,3 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$  ( $4,3 \text{ MC} \pm 0,7 \text{ MC}$ ), c'est-à-dire à peine supérieure à l'épaisseur de la couche de mouillage. La boîte est visible essentiellement par le contraste de contrainte créé dans l'InP

*(iii) Certaines équipes distinguent pour les boîtes quantiques l'épaisseur (incluant la couche de mouillage) et la hauteur (excluant la couche de mouillage). Ici, le terme "épaisseur" est utilisé pour les couches bidimensionnelles, et le terme "hauteur" désigne la hauteur des boîtes en incluant la couche de mouillage (sauf indication contraire).*

environnant. Ces observations tendent à indiquer que nous avons naturellement une forte dispersion des hauteurs des boîtes quantiques.

Nous avons mesuré les hauteurs d'une trentaine de boîtes sur des images TEM en coupe. Nous obtenons l'histogramme des hauteurs présenté sur la figure 19. Celui-ci confirme que les hauteurs des boîtes sont fortement dispersées (entre 1,2 et 2,9 nm). La hauteur moyenne des boîtes est de 2,1 nm. Cette hauteur moyenne est faible en regard des tailles latérales mesurées sur les vues planes (de l'ordre de 20 nm) : les rapports d'aspect (hauteur / largeur) sont de l'ordre de 0,1.

#### **4.1.b. Etude par TEM en vue plane**

L'échantillon de référence In 2812 a été largement étudié par microscopie électronique en transmission. La figure 20 présente une vue plane en "champ sombre 220" de l'échantillon. Dans ces conditions d'observation, le contraste est dû à la désorientation des plans (110). Il n'y a pas de contraste (gris) en l'absence de déformation. Si la contrainte désoriente des plans (110) autour de la direction  $[1\bar{1}0]$ , l'intensité augmente (blanc) ou diminue (noir) selon le sens de la désorientation des plans. Dans une boîte quantique, la déformation des plans est symétrique de parts et d'autres de son centre (voir plus loin la figure 22). La présence d'une boîte quantique est donc caractérisée par un contraste clair-obscur (plans déformés dans un sens et dans l'autre). Ce contraste, bien visible sur l'agrandissement de l'image TEM (insert de la figure 20), laisse deviner une forme de losange pour les boîtes. Il permet également de bien observer la distribution des boîtes.

On observe sur une grande partie de l'image TEM une distribution assez homogène de boîtes avec une forte densité. Dans cette zone, la nucléation a été gouvernée par les processus aléatoires de diffusion et nucléation d'adatoms. Parmi la distribution aléatoire, nous remarquons un alignement de boîtes. Des images plus larges montrent que des alignements semblables sont disposés parallèlement à celui-ci et à distance régulière (environ 1350 nm), ce qui indique une nucléation favorisée sur des bords de marches atomiques de la couche tampon. La densité de boîtes quantiques mesurée dans une zone de distribution homogène (sans l'alignement de boîtes) de  $2\ \mu\text{m}^2$  est de  $245 \times 10^8/\text{cm}^2$ . La distribution aléatoire entraîne une erreur en  $N^{-1/2}$ , où N est le nombre de boîtes quantiques comptées ; cette erreur est ici de  $\pm 10\ \text{boîte}/\mu\text{m}^2$ .



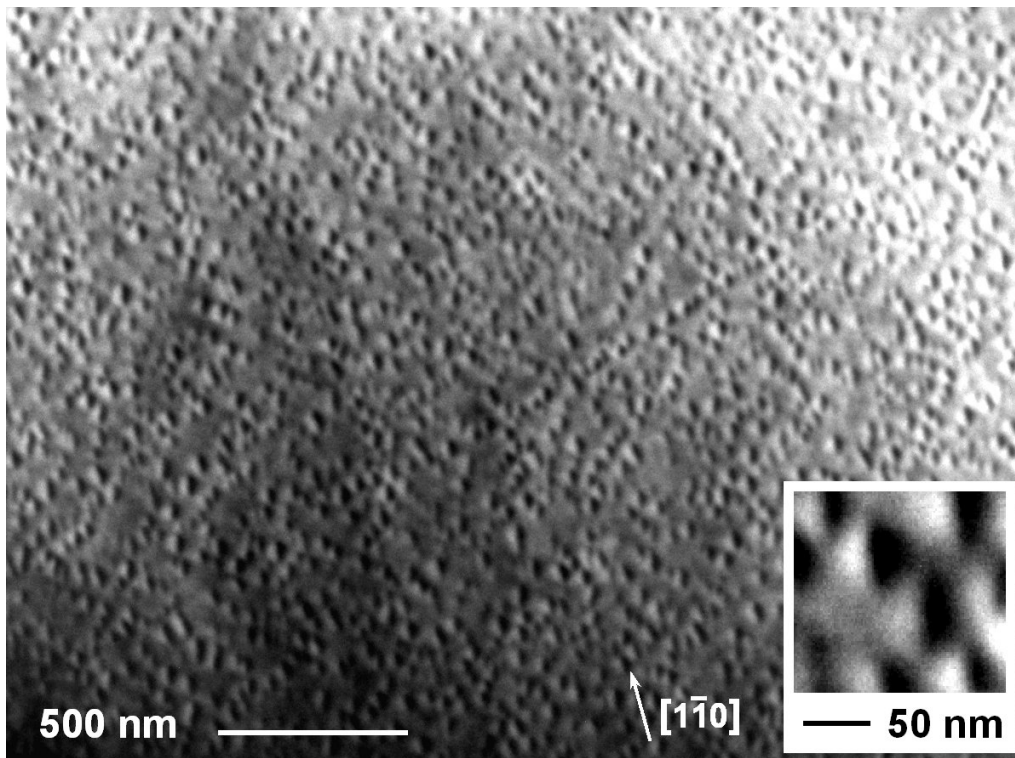


Figure 20 : Vue plane par TEM en champ sombre 220 de l'échantillon In 2812.

La figure 21 présente une vue plane en "champ clair 001" de l'échantillon In 2812. La traînée sombre dans le coin supérieur droit est due au polissage non homogène de la lame mince lors de sa préparation pour le TEM (voir annexe B sur le TEM). Dans ces conditions d'imagerie, les boîtes quantiques apparaissent sous forme de parallélogrammes faiblement allongés. En champ clair 001, l'image est formée à partir du faisceau direct. La contrainte, en induisant une légère désorientation des plans, entraîne une augmentation de l'intensité des faisceaux diffractés et une diminution de l'intensité du faisceau direct, ce qui crée le contraste sombre. A la différence des conditions de champ sombre 220, où seule la désorientation des plans autour de la direction  $[1\bar{1}0]$  crée un contraste, en champ clair, la désorientation des plans autour de n'importe quelle direction crée un contraste. Nous avons vu plus haut que les boîtes quantiques de l'échantillon In 2812 sont assez plates, comme représenté sur la figure 22. Le schéma montre que la contrainte dans la boîte quantique crée une désorientation des plans à la périphérie de la boîte, aussi bien dans la boîte que dans l'InP. La symétrie de la boîte est à l'origine d'une déformation purement quadratique (sans désorientation des plans) au centre de la boîte. Etant donné la forme plate de la boîte quantique, il existe une zone de déformation quasi quadratique étendue, ce qui explique le contraste clair au centre de celles-ci. Par conséquent, la forme de parallélogramme observée sur l'image TEM correspond à la forme de la boîte.

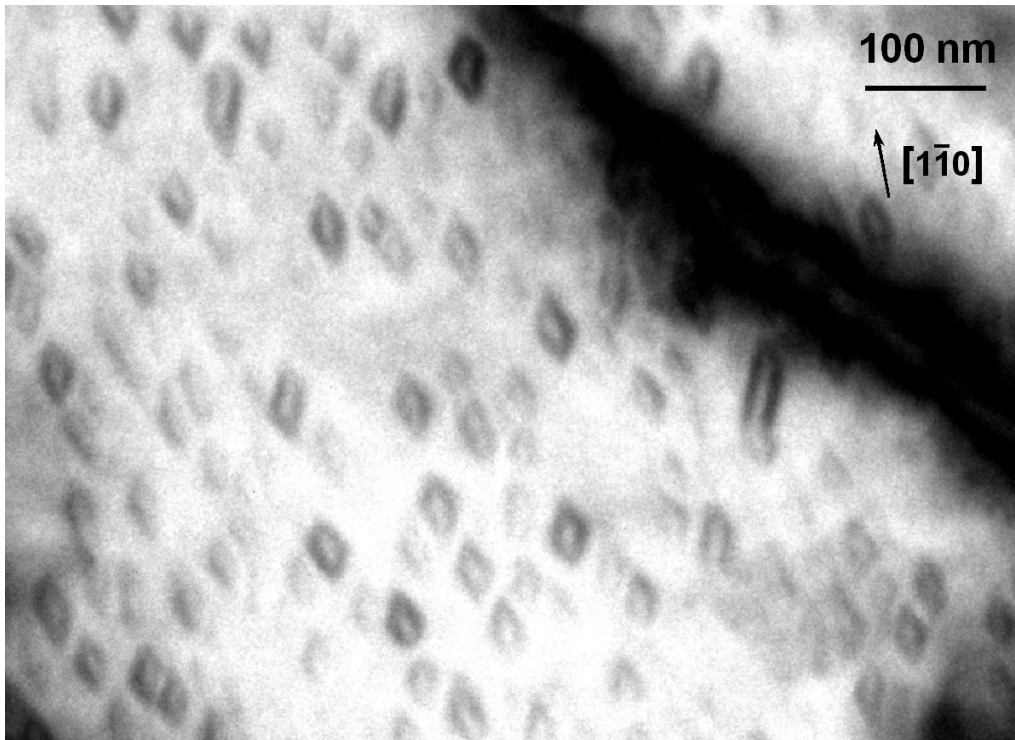


Figure 21 : Vue plane par TEM en champ clair 001 de l'échantillon In 2812.

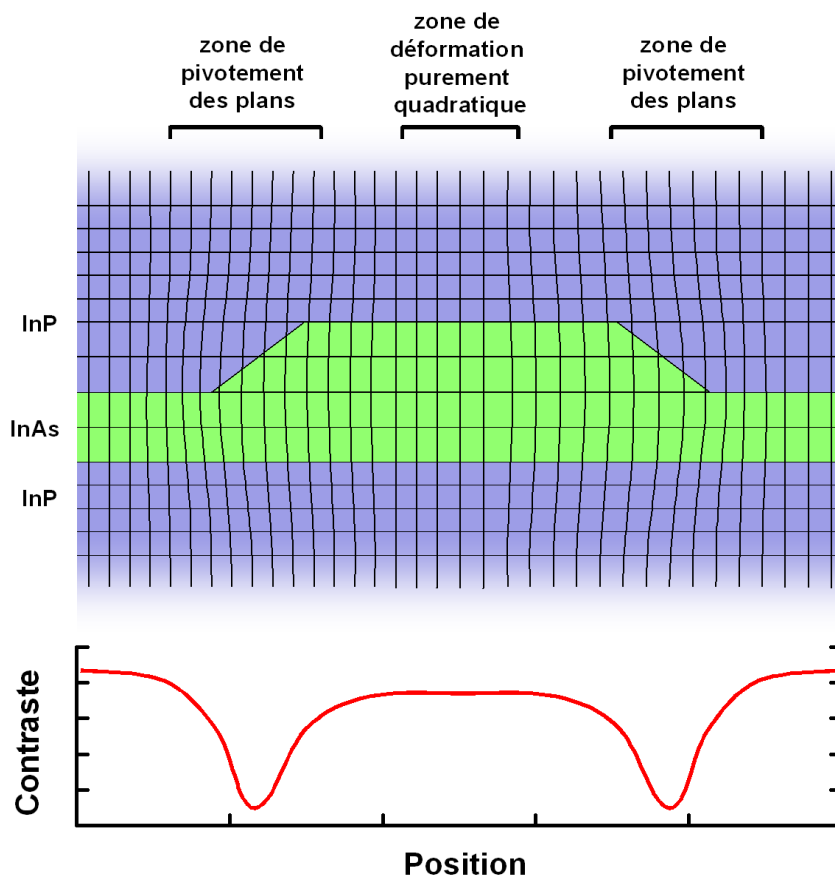


Figure 22 : Déformation dans une boîte quantique encapsulée et contraste en TEM en champ clair (la déformation des plans (001), sans influence sur le contraste, n'est pas représentée).

La zone de l'échantillon réalisant les conditions d'axe de zone est en général assez réduite. De plus, les défauts de surface créés par la préparation des échantillons pour le TEM peuvent être à l'origine de forts contrastes parasites dans ces conditions d'imagerie. Les zones d'observation exploitables en champ clair sont donc souvent assez réduites. La densité de boîtes mesurée sur une image en champ clair de l'échantillon In 2812 sur une zone de  $0,3 \mu\text{m}^2$  est de  $220 \pm 25 \times 10^8/\text{cm}^2$  (au lieu de  $245 \pm 10 \times 10^8/\text{cm}^2$  mesurée sur une image en champ sombre). La réduction de la surface d'observation est à l'origine de la plus grande incertitude sur la densité de boîtes mesurée. Bien que les densités de boîte mesurées en champ clair et en champ sombre soient compatibles, la plus faible densité mesurée en champ clair est significative. En effet, le contraste d'une boîte quantique sur une image en champ clair est plus faible. Les boîtes quantiques les plus petites, et donc les moins contraintes (par exemple la petite boîte quantique visible sur la coupe TEM, figure 17), peuvent présenter un contraste à peine visible. Les images TEM en champ clair ne sont donc pas idéales pour déterminer les densités de boîtes. Dans la suite, les densités de boîtes indiquées seront celles mesurées sur des images TEM en champ sombre.

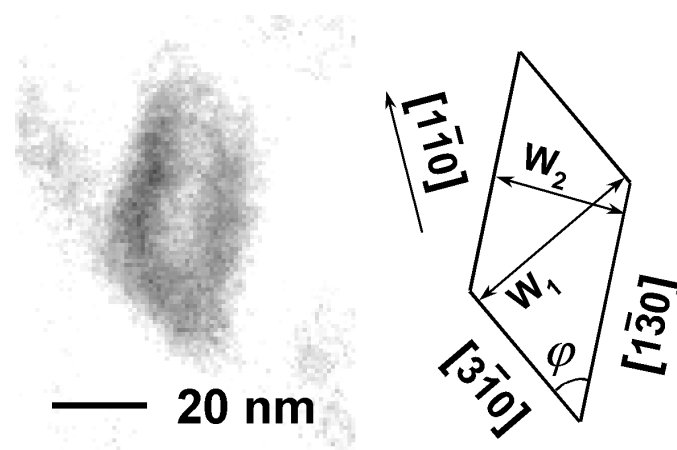


Figure 23 : Détail d'une vue plane par TEM en champ clair 001 de l'échantillon In 2812 et schéma d'une boîte quantique.

Tandis que les images en champ sombre ne montrent qu'un contraste prouvant la présence d'une boîte quantique, les images en champ clair ont l'intérêt de montrer précisément la forme de la boîte quantique. L'image TEM en champ clair de l'échantillon (figure 21) présente de nombreuses boîtes quantiques en forme de parallélogramme légèrement allongé dans la direction cristallographique  $[1\bar{1}0]$ . Les cotés des parallélogrammes semblent tous alignés selon deux directions cristallographiques symétriques par rapport à  $[1\bar{1}0]$ . Pour le

vérifier, nous avons mesuré l'angle  $\varphi$  (voir figure 23) sur une vingtaine de boîtes quantiques présentant un contraste suffisant. La statistique sur ces mesures nous donne  $\varphi = 53,5 \pm 4^\circ$ . Cet angle est pratiquement égal à l'angle entre les directions  $[1\bar{3}0]$  et  $[3\bar{1}0]$ , symétriques par rapport à  $[1\bar{1}0]$ , de  $53,1^\circ$ . La base des boîtes quantique est donc en forme de parallélogrammes dont les cotés sont orientés selon les directions cristallographiques  $[1\bar{3}0]$  et  $[3\bar{1}0]$ . Les parallélogrammes ainsi orientés sont globalement allongés dans la direction  $[1\bar{1}0]$ . On retrouve donc la direction d'allongement préférentielle des fils quantiques InAs/InP(001) généralement obtenus par MBE [16,17].

La mesure de la longueur des diagonales des parallélogrammes est sujette à une grande incertitude de mesure liée au faible contraste des coins. En revanche, le bon contraste des cotés permet une mesure assez précise de la hauteur entre deux cotés parallèles. Par ailleurs, cette dimension semble assez pertinente notamment pour décrire le confinement latéral (dans la plus petite dimension latérale). Dans la suite, on entendra par taille latérale ou largeur de la boîte quantique la mesure de la hauteur du parallélogramme formé par le maximum de contraste en champ clair ; cette grandeur sera en général notée  $W$ . Nous avons mesuré les largeurs d'une soixantaine de boîtes quantiques de l'échantillon In 2812 sur une même image TEM en champ clair en différenciant les largeurs mesurées dans les directions perpendiculaires aux cotés  $[3\bar{1}0]$  ( $W_1$ ) et  $[1\bar{3}0]$  ( $W_2$ ). La statistique sur ces mesures nous donne  $W_1 = 21,0$  nm avec une dispersion de 4,2 nm (soit 20%), et  $W_2 = 25,2$  nm avec une dispersion de 7,1 nm (soit 28%) ; il semble donc y avoir un peu plus de boîtes allongées dans la direction  $[1\bar{3}0]$ . L'écart entre les moyennes sur  $W_1$  et  $W_2$  est cependant faible (4 nm) et peu reproductible : dans d'autres zones de l'échantillon (sur d'autres images), les proportions peuvent être inversées. Il ne semble donc pas y avoir de direction d'allongement privilégié. En différenciant pour chaque boîte la petite et la grande largeur ( $W_{min}$  et  $W_{max}$ ) et en réalisant les statistiques séparément pour les petites et les grandes largeurs, on obtient  $W_{min} = 19,2$  nm avec une dispersion de 2,2 nm (soit 12%), et  $W_{max} = 27,1$  nm avec une dispersion de 6,4 nm (soit 24%). La diminution des dispersions lorsque l'on réalise les statistiques séparément sur les petites et les grandes largeurs montre la pertinence de cette distinction. Il semble donc exister pour les boîtes quantiques une taille latérale "d'équilibre" de l'ordre de  $W_{min}$ . Lors de la croissance de la boîte au delà de la taille d'équilibre, l'autre largeur est augmentée par un éventuel excès de matériau. La distribution irrégulière des boîtes dans le plan pourrait alors

être à l'origine de la dispersion de la quantité de matériau alimentant la croissance de chaque boîte, et donc de la dispersion de la grande largeur. Ce point sera rediscuté dans la suite.

#### **4.1.c. Etude de la photoluminescence à basse température**

Nous avons étudié la photoluminescence de l'échantillon In 2812 à basse température (détecteur germanium). Les spectres obtenus sous différentes puissances d'excitation sont présentés sur la figure 24. Le spectre présente une série de pics régulièrement espacés entre 0,8 et 1,05 eV. En faisant varier la puissance d'excitation sur plus de 5 ordres de grandeur, les intensités relatives des différents pics sont pratiquement inchangées, ce qui exclue l'attribution de cette structuration à l'émission d'états excités. Nous attribuons donc cette structuration du spectre à l'émission de différentes familles de boîtes quantiques. Les images TEM en coupe ont montré que les boîtes quantiques présentaient de faibles rapports d'aspect (rapport hauteur/largeur). Leur énergie d'émission est donc principalement gouvernée par leur hauteur (la plus petite dimension). Nous pouvons donc supposer que les différentes familles de boîtes se distinguent par leur hauteur moyenne. La grande largeur de l'émission à basse température est alors cohérente avec la forte dispersion des hauteurs des boîtes mesurées sur la coupe TEM (figure 19). Nous pouvons supposer que les hauteurs des boîtes se "discrétisent" par variation de hauteur d'une monocouche entière. Pour vérifier cette hypothèse, nous pouvons attribuer à l'émission de la  $i^{\text{ème}}$  famille de boîte une hauteur  $h = i + i_0$  monocouche et comparer leur énergie d'émission à celle d'un puits quantique InAsP/InP contenant 5% de phosphore (voir la partie 3.2.a). On choisit l'*offset* de hauteur  $i_0$  pour se rapprocher de l'allure de l'émission du puits quantique. L'allure de l'émission du puits quantique est calculée à l'aide d'un modèle développé par J.-Y. Marzin et J.-M. Gérard [14]. Les énergies d'émission du puits quantique et des familles de boîtes (courbes  $E(n)$ ) en fonction des hauteurs sont tracées sur la figure 25. On trouve un bon accord entre les énergies d'émission en supposant des hauteurs des différentes familles de boîtes comprises entre 4 et 10 MC, c'est-à-dire entre 1,2 et 3,0 nm. Ces hauteurs sont en très bon accord avec celles mesurées sur la coupe TEM (entre 1,2 et 2,9 nm).

Finalement, on peut résumer l'étude présentée ici en disant que l'on a une "émission de famille de boîtes quantiques dont les hauteurs sont des nombres entiers de monocouche". La réalité est bien sûr plus subtile. Les interfaces supérieures et inférieures des boîtes ne sont pas des surfaces d'une planéité absolue avec un saut de composition abrupte. Il y a au

contraire des interfaces "mal définies" résultant de l'interdiffusion ou de la présence de marches atomiques sur la couche tampon. Nous pensons cependant que ces phénomènes sont très reproductibles sur l'ensemble des boîtes observées. Ils résultent alors en la formation d'une interface moyenne en dessous et au-dessus de la boîte. Ce sont les distances entre ces deux interfaces moyennes qui varient "d'une monocouche entière" entre deux familles de boîtes. Ce comportement a déjà été reporté pour des puits, des fils ou des boîtes InAs/InP(001) [12,15,18,19]. Dans notre étude, cette explication est en très bon accord avec les propriétés structurales déduites des coupes TEM.

Le bon accord entre les énergies d'émission calculées pour le puits et les énergies d'émission des différentes familles observées par photoluminescence montre par ailleurs que l'on peut raisonnablement approximer l'énergie d'émission des boîtes par celle d'un puits de même épaisseur. Cela est cohérent avec les faibles rapports d'aspect (hauteur / largeur) observés sur les boîtes : ceux-ci étant de l'ordre de 0,1, le confinement latéral ne joue qu'au second ordre.

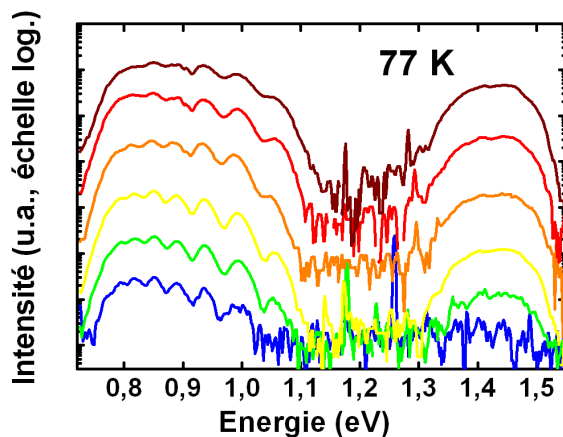


Figure 24 : Photoluminescence à basse température de l'échantillon In 2812. Les puissances d'excitation varient de 0,6  $\mu$ W à 60 mW.

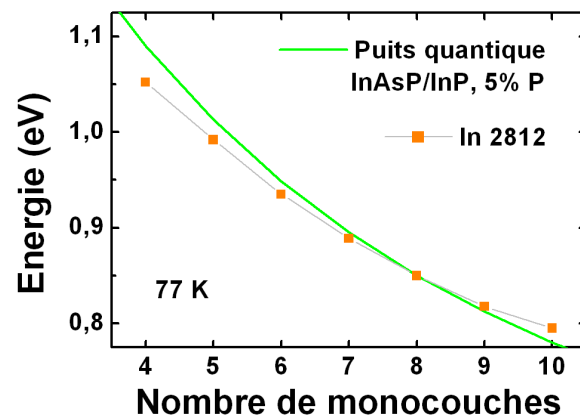


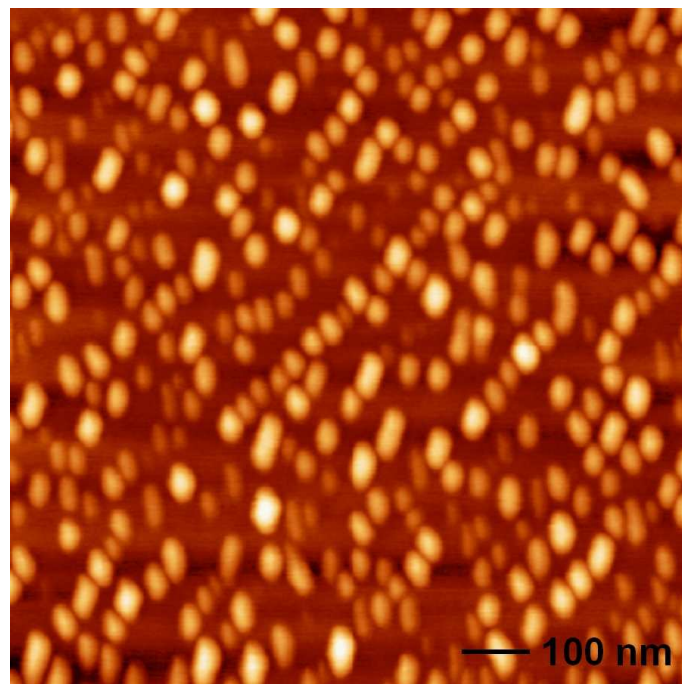
Figure 25 : Courbe  $E(n)$  pour l'échantillon In 2812.

## 4.2. Boîtes non encapsulées

### 4.2.a Morphologie des boîtes non encapsulées

L'échantillon In 2846 contient un plan de boîtes quantiques formé dans les mêmes conditions de croissance que celui de l'échantillon de référence In 2812. Au lieu d'encapsuler

les boîtes après leur formation, la température de l'échantillon est ramenée à température ambiante sous flux d'hydrogène (échantillon In 2846). La figure 26 présente une image AFM en mode tapping de l'échantillon In 2846. La base des boîtes quantiques non encapsulées présente une forme de parallélogramme aligné selon des directions cristallographiques  $[1\bar{3}0]$  et  $[3\bar{1}0]$ . Cette forme de la base des boîtes a également été observée sur la vue plane en champ clair de l'échantillon encapsulé. L'observation de l'alignement des facettes selon des directions cristallographiques particulières laisse supposer l'existence de facettes sur les boîtes. Les directions cristallographiques observées ( $[1\bar{3}0]$  et  $[3\bar{1}0]$ ) correspondent à l'intersection de facettes de type  $\{13x\}$  avec la surface (001) du substrat. L'étude des images AFM ne permet cependant pas d'observer clairement des facettes sur les boîtes essentiellement en raison des problèmes de convolution de pointe [20]. Ces effets sont d'autant plus importants que les objets observés sont petits, ce qui est le cas pour nos boîtes. Ces effets sont également renforcés pour de fortes densités de boîtes : la pointe a du mal à descendre entre deux boîtes trop proches. Il nous est donc difficile de connaître précisément la géométrie des boîtes de l'échantillon In 2846 par AFM.

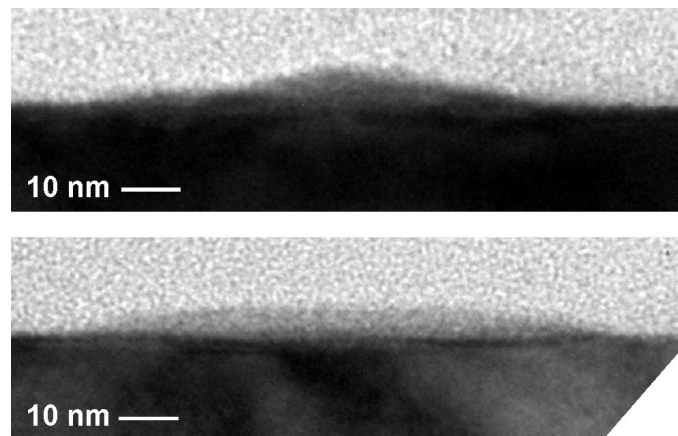


**Figure 26 : Image AFM de l'échantillon In 2846.  
L'échelle de hauteur est de 10nm.**

Nous avons également observé l'échantillon In 2846 en coupe TEM. La figure 27 présente deux images TEM de boîtes quantiques dans les plans  $(1\bar{1}0)$  et  $(110)$ . Les boîtes

semblent facettées. Cependant, les bords sont mal définis et il est difficile de mesurer précisément un angle. Une des boîtes présente un sommet "pointu" tandis que l'autre semble présenter un plateau (001) à son sommet. Les autres boîtes observées en TEM présentent des formes semblables (sommet pointu ou apparence de plateau).

Nous sommes certains de l'orientation des bases des boîtes quantiques selon des directions  $[1\bar{3}0]$  et  $[3\bar{1}0]$ , ce qui semble indiquer la formation de facettes du type  $\{13x\}$ . La formation de facettes  $\{136\}$  a été reportée sur des boîtes quantiques d'InAs sur substrat de GaAs et d'InP. Lee *et al.*[21] a étudié la forme de boîtes quantiques InAs/GaAs(001) fabriquées par MBE. Les diagrammes RHEED mettent en évidence la formation de facettes  $\{136\}$ . Dans cette étude, les auteurs proposent une géométrie de boîte quantique pyramidale formée de quatre facettes  $\{136\}$  et présentant une base en forme de losange. Cette géométrie de boîte a été observée plus récemment par AFM par Hwang *et al.* [22] sur des boîtes quantiques InAs/InP(001) fabriquées par MOVPE. Hwang observe également une géométrie de boîte à facettes  $\{136\}$  présentant une base en forme de parallélogramme. Dans cette géométrie, le sommet des boîtes ne présente plus une pointe mais une arête. Notons enfin que d'autres équipes ont reporté la formation de facettes  $\{137\}$  [23,24]. Les formes de boîtes proposées ou observées sont alors semblables à celles proposées dans le cas des facettes  $\{136\}$ .

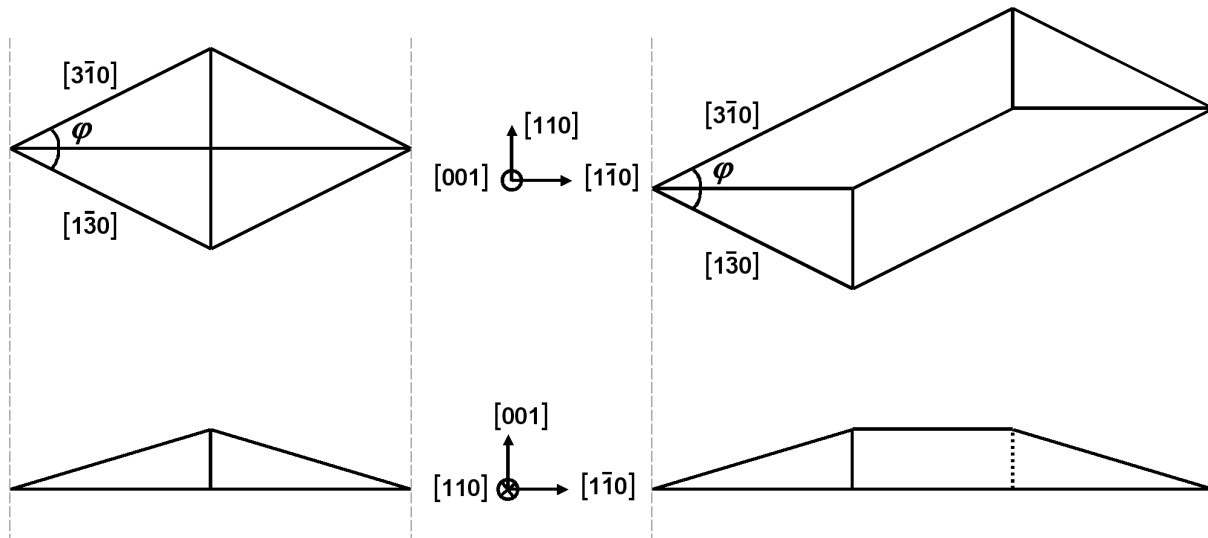


**Figure 27 : Coupe TEM de l'échantillon In 2846. Les coupes sont selon des plans (110) (en haut) et (1-10) (en bas).**

Dans notre cas, la géométrie de boîte allongée proposée par Hwang semble bien correspondre aux formes observées par TEM ou par AFM. Cette géométrie est présentée sur la figure 28. Cette géométrie explique bien la forme de la base de la boîte en losange ou en



parallélogramme orienté selon des directions  $[1\bar{3}0]$  et  $[3\bar{1}0]$ , comme nous l'observons sur les images TEM en vue plane ou par AFM. Cette géométrie présente à son sommet une pointe ou une arête, comme le suggère les images AFM. Enfin, on observe parfois en coupe TEM des boîtes semblant présenter un plateau (001) à son sommet. La géométrie proposée ici suggère qu'il s'agit plutôt de l'arête au sommet d'une boîte allongée (en forme de parallélogramme).



**Figure 28 : Forme proposée pour nos boîtes quantiques. Le sommet de la boîte présente une arête ; pourtant, la vue de profil peut laisser supposer la présence d'un plateau (001) au sommet de la boîte (forme de pyramide tronquée).**

#### **4.2.b. Comparaison des boîtes encapsulées et non encapsulées**

Nous avons mesuré sur l'image AFM les hauteurs (couche de mouillage exclue) des boîtes quantiques non encapsulées (plus d'une centaine de boîtes mesurées). Connaissant l'épaisseur de la couche de mouillage d'après la coupe TEM de l'échantillon encapsulé, nous pouvons tracer un histogramme des hauteurs des boîtes quantiques non encapsulées en ajoutant l'épaisseur de la couche de mouillage (figure 29). Nous pouvons comparer cet histogramme à celui des hauteurs des boîtes de l'échantillon In 2812 déduit des coupes TEM. Avant encapsulation, les boîtes quantiques, en forme de pyramide, présentent des hauteurs comprises entre 3,3 et 10,0 nm ; la hauteur moyenne est de 6,1 nm. Après encapsulation, les boîtes quantiques se présentent sous forme de pyramides tronquées assez fines. Les hauteurs sont alors comprises entre 1,2 et 2,9 nm et la hauteur moyenne est de 2,0 nm. L'encapsulation

semble donc modifier fortement les hauteurs des boîtes quantiques. Cette diminution des hauteurs semble mettre en évidence une désorption partielle des boîtes lors de l'encapsulation.

Nous pouvons également comparer les densités des échantillons à boîtes encapsulées ou non. Avant encapsulation, nous mesurons une densité de  $340 \times 10^8/\text{cm}^2$  (échantillon In 2846). Après encapsulation, la densité n'est plus que de  $250 \times 10^8/\text{cm}^2$  (échantillon In 2812). L'encapsulation se traduit donc également par une diminution de la densité de boîtes d'environ 25%. Nous avons évoqué la possible désorption partielle des boîtes lors de l'encapsulation. Nous pouvons penser que la diminution de la densité de boîtes soit due à la désorption totale des plus petites d'entre elles. Cette hypothèse est cohérente avec l'observation de boîtes encapsulées dont la hauteur se confond avec l'épaisseur de la couche de mouillage ; on ne distingue alors plus les boîtes que grâce au halo sombre dû à la contrainte (voir par exemple la petite boîte sur la coupe TEM présentée sur la figure 17). Ces boîtes quantiques montrent le dernier stade de la désorption avant la désorption totale.

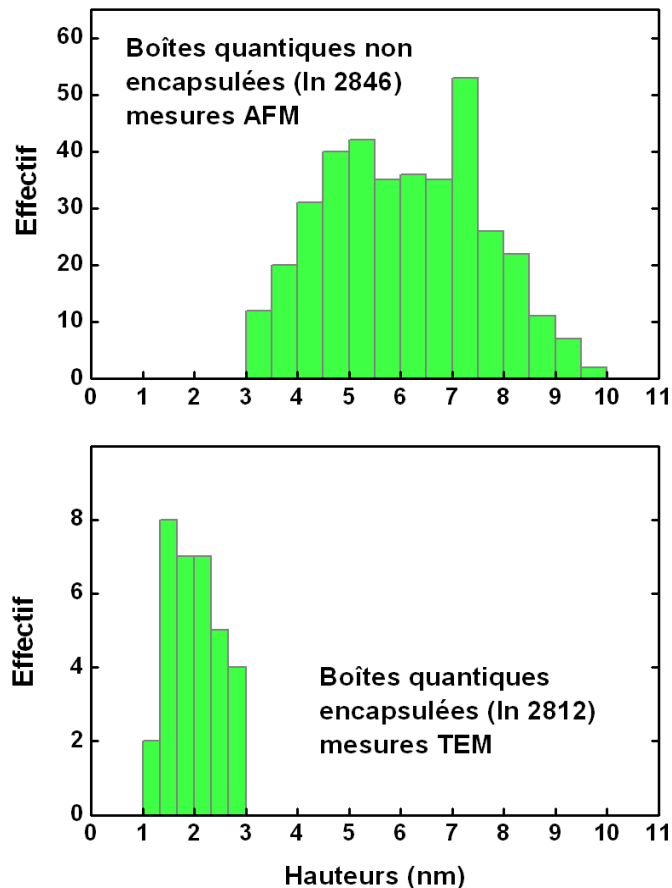


Figure 29 : Comparaison des histogrammes de hauteurs (couche de mouillage incluse) des boîtes encapsulées et non encapsulées.

### 4.3. Conclusion

Les premières explorations des conditions de croissance ont permis d'arriver aux conditions de croissance permettant d'obtenir une forte densité de boîtes quantiques présentant une émission proche de  $1,55 \mu\text{m}$  (échantillon de référence In 2812). Nous devons maintenant comprendre les mécanismes de croissance des boîtes pour essayer d'en maîtriser les propriétés structurales et optiques.

Les premières études de la croissance de boîtes d'InAs/InP(001) par MOVPE présentées ici mettent en évidence l'importance des paramètres de croissance de l'InAs sur la formation de boîtes quantiques. C'est en faisant varier ceux-ci (notamment la vitesse et la température de croissance) que nous sommes arrivés aux conditions de croissance permettant d'obtenir notre échantillon de référence.

Cette première étude met également en évidence l'importance des phénomènes d'encapsulation. Nous avons notamment observé que l'encapsulation des boîtes réduisait fortement leur hauteur. Nous avons par ailleurs vérifié que la hauteur des boîtes gouvernait leur énergie d'émission. La compréhension des mécanismes d'encapsulation s'avère donc importante pour maîtriser les propriétés optiques des boîtes. La forte modification des propriétés structurales des boîtes lors de l'encapsulation nous a par ailleurs incité à étudier directement des échantillons à boîtes encapsulées dans la suite de l'étude.

Il semble probable que les mécanismes d'encapsulation soient liés aux propriétés structurales des plans de boîtes, lesquelles dépendent de leurs mécanismes de formation. Il apparaît de plus que certains paramètres de croissance de la couche d'encapsulation sont liés aux paramètres de croissance de la couche d'InAs. Il est donc difficile d'étudier de manière absolument indépendante les mécanismes de formation des boîtes de ceux liés à leur encapsulation.

Par souci de clarté, nous avons tout de même scindé la suite de l'étude de la croissance des boîtes d'InAs/InP(001) en deux parties. Nous présenterons donc successivement une étude des mécanismes de formation des boîtes et de l'influence des paramètres de croissance de l'InAs sur les propriétés des boîtes quantiques dans le chapitre III, puis une étude des mécanismes d'encapsulation des boîtes et de l'influence des paramètres d'encapsulation sur les propriétés des boîtes dans le chapitre IV.

## Bibliographie du chapitre II

- [1] Plus de détails dans l'ouvrage de référence sur la MOVPE :  
G. B. Stringfellow, Academic Press : *Organométallique vapor-phase epitaxy : theory and practice*.
- [2] Guillaume Saint-Girons, thèse de doctorat, Université Paris VI (2002) : *Épitaxie en phase vapeur aux organométalliques et caractérisations structurales et optiques de boîtes quantiques d'In(Ga)As pour l'émission autour de 1,3  $\mu\text{m}$  sur substrat de GaAs*
- [3] A. Wilk *et al.*, J. Cryst. Growth **278**, 335 (2005) :  
*High-power 1.3  $\mu\text{m}$  InAs/GaInAs/GaAs QD lasers grown in a multiwafer MBE production system*.
- [4] M. Berti *et al.*, J. Appl. Phys. **80**, 1931 (1996) :  
*InP/GaAs self-assembled nanostructures: modelization and experiment*
- [5] K. Shiramine, T. Itoh, S. Muto, T. Kozaki, and S. Sato, J. Cryst. Growth **242**, 332 (2002) :  
*Adatom migration in Stranski–Krastanow growth of InAs quantum dots*.
- [6] W. Seifert, N. Carlsson, J. Johansson, M.-E. Pistol, and L. Samuelsson, J. Cryst. Growth **170**, 39 (1997) :  
*In situ growth of nano-structures by metal-organic vapour phase epitaxy*.
- [7] T. R. Ramachandran, A. Madhukar, I. Mukhametzhanov, R. Heitz, A. Kalburge, Q. Xie, and P. Chen, J. Vac. Sci. Technol. **16**, 1330 (1997) : *Nature of Stranski–Krastanow growth of InAs on GaAs(001)*.
- [8] J. M. García, L. González, M. U. González, J. P. Silveira, Y. González, and F. Briones, J. Cryst. Growth **227**, 975 (2001) :  
*InAs/InP(001) quantum wire formation due to anisotropic stress relaxation: in situ stress measurement*
- [9] J. Brault, M. Gendry, G. Grenet, and G. Hollinger, Appl. Phys. Lett. **73**, 2932 (1998) : *Role of buffer surface morphology and alloying effects on the properties of InAs nanostructures grown on InP(001)*
- [10] P. J. Poole, J. McCaffrey, R. L. Williams, J. Lefebvre, and D. Chithrani, J. Vac. Sci. Technol. B **19**, 1467 (2001) : *Chemical beam epitaxy growth of self-assembled InAs/InP quantum dots*
- [11] X. Wallart, B. Pinsard, and F. Mollot, J. Appl. Phys. **97**, 53706 (2005) :  
*High-mobility InGaAs/InAlAs pseudomorphic heterostructures on InP(001)*.
- [12] P. Paki, R. Leonelli, L. Isnard, and R. A. Masut, J. Vac. Sci. Technol. A, **18**, 956 (2000) :  
*Excitons in ultrathin InAs/InP quantum wells: Interplay between extended and localized states*
- [13] A. Gustafsson, D. Hessman, L. Samuelson, J. F. Carlin, R. Houdré, and A. Rudra, J. Cryst. Growth **147**, 27 (1995) : *Cathodoluminescence investigations of three-dimensional island formation in InAs/InP quantum wells*
- [14] J.-M. Gérard, thèse de doctorat, Université Paris VI (1990) :  
*Croissance par épitaxie par jets moléculaires et études optiques des propriétés électroniques des hétérostructures semiconductrices très contraintes InAs/GaAs*
- [15] Y. Sakuma, M. Takeguchi, K. Takemoto, S. Hirose, T. Usuki, and N. Yokoyama, J. Vac. Sci. Technol. B **23**, 1741 (2005) : *Role of thin InP cap layer and anion exchange reaction on structural and optical properties of InAs quantum dots on InP (001)*
- [16] M. Gendry *et al.*, J. Appl. Phys. **95**, 4761 (2004) :  
*From large to low height dispersion for self-organized InAs quantum sticks emitting at 1.55  $\mu\text{m}$  on InP (001)*

- [17] D. Fuster, L. González, Y. González, M. U. González, and J. Martínez-Pastor, *J. Appl. Phys.* **98**, 33502 (2005) : *Size and emission wavelength control of InAs/InP quantum wires*
- [18] B. Alén, J. Martínez-Pastor, A. García-Cristobal, L. González, and J. M. García, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 4025 (2001) : *Optical transitions and excitonic recombination in InAs/InP self-assembled quantum wires*
- [19] J. F. Carlin, R. Houdré, A. Rudra, and M. Illegems, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 3018 (1991) : *Island formation in ultra-thin InAs/InP quantum wells grown by chemical beam epitaxy.*
- [20] K. Shiramine *et al.*, *J. Appl. Phys.* **101**, 33527 (2007) : *Tip artifact in atomic force microscopy observations of InAs quantum dots grown in Stranski–Krastanow mode*
- [21] H. Lee, R. Lowe-Webb, W. Yang, and P. C. Sercel, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 812 (1998) : *Determination of the shape of self-organized InAs/GaAs quantum dots by reflection high energy electron diffraction*
- [22] H. Hwang, S. Yoon, H. Kwon, E. Yoon, H.-S. Kim, J. Y. Lee, and B. Cho, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 6383 (2004) : *Shapes of InAs quantum dots on InGaAs/InP*
- [23] J. Márquez, L. Geelhaar, and K. Jacobi, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2309 (2001) : *Atomically resolved structure of InAs quantum dots*
- [24] M. C. Xu, Y. Temko, T. Suzuki, and K. Jacobi, *J. Appl. Phys.* **98**, 83525 (2005) : *Shape transition of InAs quantum dots on GaAs(001)*

## Chapitre III

# Processus de formation des boîtes quantiques InAs/InP(001)

Le chapitre précédent a montré que la MOVPE permettait d'obtenir des boîtes quantiques InAs/InP(001) auto-assemblées dans le régime de croissance de Stranski-Krastanow. Nous avons ensuite présenté une étude structurale et optique des boîtes quantiques de référence du bâti D125. Dans ce chapitre, nous allons étudier en détail l'influence des paramètres de croissance du dépôt d'InAs sur la formation, la morphologie et l'émission des boîtes quantiques.

## 1. Modélisation thermodynamique de la formation des boîtes quantiques

Les boîtes quantiques que nous avons étudiées dans le chapitre précédent présentent une forme caractéristique de losange ou de parallélogramme dont les cotés sont orientés selon des directions cristallographiques  $[1\bar{3}0]$  et  $[3\bar{1}0]$ , ce qui leur donne une allure globalement allongée selon la direction  $[1\bar{1}0]$ . Les fils quantiques d'InAs, fréquemment formés lors de l'épitaxie d'InAs sur InP(001) par MBE, sont également allongés dans cette direction (voir le chapitre I). Cette anisotropie de forme est souvent expliquée par une anisotropie de contrainte de surface [1] ou de diffusion des adatoms sur la surface (001). A l'anisotropie de forme déjà observée selon la direction  $[1\bar{1}0]$  s'ajoute dans le cas de nos boîtes une anisotropie selon les directions  $[1\bar{3}0]$  ou  $[3\bar{1}0]$  lorsque la boîte est allongée (parallélogramme plutôt que losange).

Jerry Tersoff est à l'origine de nombreux modèles de physique des solides et des surfaces ; ses travaux couvrent une large gamme de matériaux allant des métaux aux semiconducteurs en passant par les diverses formes de carbone. Parmi tous ses modèles, l'un

d'eux décrit l'allongement d'îlots d'argent contraints au delà d'une taille critique en calculant leur énergie de formation [2]. Nous allons adapter ce modèle à la géométrie de nos boîtes afin de calculer leurs énergies de formation et de comprendre la variété des formes observées.

## 1.1. Description du modèle

Nous avons vu que nos îlots<sup>i</sup> d'InAs se formaient lors d'une transition de croissance 2D-3D permettant de relaxer partiellement la contrainte accumulée dans la couche bidimensionnelle. Le modèle de Tersoff prend pour référence d'énergie du système ( $\Delta E = 0$ ) une couche bidimensionnelle contrainte sans boîte quantique. Le modèle calcule le gain en énergie (ou énergie de formation)  $\Delta E$  du système lorsque cette même quantité de matériau forme un îlot à l'équilibre sur une couche de mouillage. Le modèle considère deux contributions à l'énergie de formation de la boîte : la variation d'énergie de surface  $\Delta E_{surf}$  et le gain en énergie par relaxation élastique  $\Delta E_{él}$ . Peu de travaux évoquent des valeurs de l'énergie des arêtes. Si l'on considère que l'énergie d'une surface ou d'une arête dépend en toute première approximation du nombre d'atomes présents sur l'arête ou sur la surface, il apparaît que l'énergie d'une arête de  $N$  atomes est faible devant l'énergie d'une surface de  $N^2$  atomes pour les tailles de boîtes que nous essayons de décrire ( $N \approx 10$  à  $50$ ). L'énergie des arêtes est donc négligée. On a donc :

$$\Delta E = \Delta E_{surf} + \Delta E_{él}. \quad (\text{éq. 1.1})$$

Le modèle de Tersoff exprime ces deux termes en fonction du volume et des surfaces de la boîte. Le calcul des deux contributions demande la connaissance de la géométrie de la boîte quantique. Nous allons donc d'abord présenter ici la géométrie de nos boîtes quantiques.

### 1.1.a. Géométrie des boîtes quantiques.

Les images AFM présentées dans le chapitre précédent montrent des boîtes quantiques qui semblent présenter des facettes  $\{136\}$ . Cette orientation de facette, déjà observée par diverses équipes, est en accord avec l'observation claire sur les vues planes par TEM de l'orientation des bords de boîtes selon des directions  $[\bar{1}30]$  ou  $[3\bar{1}0]$ . Si l'orientation des facettes laisse peu de doutes, le fait que la pyramide ne soit pas tronquée est plus sujet à

(i) Nous désignons par îlot une boîte quantique en formation.

caution. En effet, des boîtes quantiques en forme de pyramide tronquée d'après des images TEM en coupe peuvent apparaître non tronquées par AFM en raison de problèmes de convolution avec la pointe. Inversement, des pyramides non tronquées mais présentant une arête sommitale non perpendiculaire aux plans de clivage aisés présenteront une allure tronquée sur une coupe TEM (voir le profil de la boîte sur la figure 1). Dans la suite, nous allons considérer que nos boîtes quantiques sont en forme de pyramide non tronquée comme le laisse supposer les images AFM. Nous verrons dans la suite que la hauteur se trouve alors fixée par les tailles latérales, ce qui réduit le nombre de paramètres ajustables.

Nous avons vu que la base de notre boîte quantique typique est en forme de parallélogramme légèrement allongé selon la direction cristallographique  $[1\bar{1}0]$  et dont les cotés sont des directions  $[1\bar{3}0]$  et  $[3\bar{1}0]$ . La boîte quantique présente 4 facettes  $\{136\}$  issues de ces cotés (figure 1). Cette géométrie est caractérisée par deux angles :  $\varphi$ , correspondant à l'angle aigu au sommet de la base de la boîte, et  $\theta$ , l'angle de contact entre un plan  $\{136\}$  et le plan (001) (figure 1), avec :

$$\text{Cos } \varphi = \frac{4}{5}, \text{ soit } \varphi \approx 53,1^\circ, \text{ et} \quad (\text{éq. 1.2})$$

$$\text{Tg } \theta = \frac{\sqrt{5}}{3 \cdot \sqrt{2}}, \text{ soit } \theta \approx 27,8^\circ. \quad (\text{éq. 1.3})$$

Une fois fixée l'orientation des facettes, les deux seules variables nécessaires pour décrire la boîte sont les deux tailles latérales (ou largeurs),  $W_1$  et  $W_2$ . Celles-ci sont perpendiculaires aux cotés de la base et contenues dans le plan (001). On peut distinguer la petite largeur  $W_{min}$  et la grande largeur  $W_{max}$  (figure 1). Dans la suite, nous ne ferons cette distinction que lorsqu'elle est nécessaire. Nous pouvons déduire de  $W_1$  et  $W_2$  la surface  $S_{(001)}$  occupée par la base de la boîte quantique dans le plan (001) de la couche de mouillage :

$$S_{(001)} = \frac{5}{4} \cdot W_1 \cdot W_2 \quad (\text{éq. 1.4})$$

ainsi que la surface totale  $S_{\{136\}}$  des 4 facettes  $\{136\}$  :

$$S_{\{136\}} = \frac{5 \cdot \sqrt{23}}{12 \cdot \sqrt{2}} \cdot W_1 \cdot W_2. \quad (\text{éq. 1.5})$$

Dans le cas de boîtes quantiques pyramidales non tronquées, la hauteur de la boîte quantique est directement proportionnelle à la petite largeur :

$$h = \frac{\sqrt{5}}{6 \cdot \sqrt{2}} \cdot W_{min}. \quad (\text{éq. 1.6})$$



Le volume de la boîte quantique nous est alors donné par :

$$V = \frac{5 \cdot \sqrt{5}}{48 \cdot \sqrt{2}} \cdot W_{\min}^2 \cdot \left( W_{\max} - \frac{W_{\min}}{3} \right) \quad (\text{éq. 1.7})$$

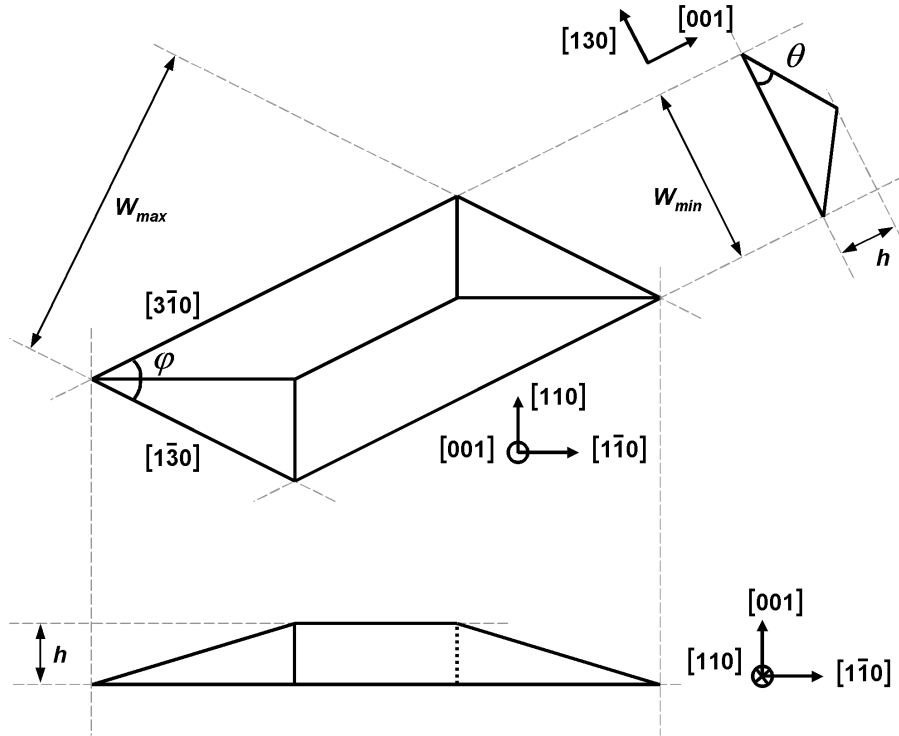


Figure 1 : Géométrie d'une boîte quantique.

### 1.1.b. Energie de formation de la boîte quantique

La référence en énergie de surface est la surface d'InAs(001). La variation d'énergie de surface  $\Delta E_{\text{surf}}$  s'écrit comme la différence entre l'énergie de surface de la boîte quantique ( $S_{\{136\}} \cdot \gamma_{\{136\}}$ ) et l'énergie de la surface de la couche de mouillage occupée par la boîte ( $S_{(001)} \cdot \gamma_{(001)}$ ), où  $\gamma_{\{136\}}$  et  $\gamma_{(001)}$  sont respectivement les énergies des surfaces  $\{136\}$  et  $(001)$ . On a alors :

$$\Delta E_{\text{surf}} = \gamma_{\{136\}} \cdot S_{\{136\}} - \gamma_{(001)} \cdot S_{(001)}. \quad (\text{éq. 1.8})$$

On peut exprimer  $\Delta E_{\text{surf}}$  en fonction de  $W_{\min}$  et  $W_{\max}$  à l'aide des équations 1.4 et 1.5 :

$$\Delta E_{\text{surf}} = \Gamma \cdot W_1 \cdot W_2, \text{ avec} \quad (\text{éq. 1.9})$$

$$\Gamma = \frac{5}{4} \cdot \left( \frac{\sqrt{23}}{3 \cdot \sqrt{2}} \cdot \gamma_{\{136\}} - \gamma_{(001)} \right). \quad (\text{éq. 1.10})$$

$\Gamma$  ne dépend que de la géométrie de la boîte et des énergies de surface  $\gamma_{\{136\}}$  et  $\gamma_{\{001\}}$ . Les surfaces de hauts indices présentent le plus souvent des énergies de surface plus grandes que les surfaces de bas indices. Nous nous attendons donc à ce que l'énergie de surface  $\gamma_{\{136\}}$  soit supérieure à l'énergie de la surface  $\gamma_{\{001\}}$  et que par conséquent,  $\Gamma$  soit positif. Dans ce cas, le terme d'énergie de surface  $\Delta E_{surf}$  est toujours positif et croissant lorsque  $W_{min}$  ou  $W_{max}$  augmente.

Le calcul du terme d'énergie élastique est plus complexe. Tersoff calcule ce terme à l'aide de fonctions de Green en faisant l'hypothèse d'une contrainte uniforme dans la direction de croissance. Cette hypothèse semble admissible pour nos boîtes dont la hauteur est faible devant la largeur. Nous pouvons alors écrire le terme d'énergie élastique  $\Delta E_{el}$  d'après les calculs de Tersoff :

$$\Delta E_{el} = -\frac{2c h^2}{\sin \varphi} \left[ W_1 \cdot \ln \left( e^{1,5} \frac{\tan \theta}{\sin \varphi} \frac{W_2}{h} \right) + W_2 \cdot \ln \left( e^{1,5} \frac{\tan \theta}{\sin \varphi} \frac{W_1}{h} \right) \right], \quad (\text{éq. 1.11})$$

où  $c$  s'exprime par :

$$c = \left( Y \frac{\Delta a}{a} \right)^2 \cdot \frac{1-\nu}{2\pi\mu}, \quad (\text{éq. 1.12})$$

avec  $\Delta a/a = 0,032$  le désaccord de maille entre l'InAs et l'InP ;  $Y = 5,14 \cdot 10^{10}$  Pa est le module d'Young de l'InAs ;  $\mu = 2,25 \cdot 10^{10}$  Pa et  $\nu = 0,39$  sont respectivement le module d'élasticité et le module de Poisson de l'InAs. On a alors  $c = 0,0730$  meV/Å<sup>3</sup>. Nous avons vu que les hauteurs et les largeurs des boîtes quantiques sont liées par l'équation 1.6. Cependant, le modèle de Tersoff ne décrit que les variations d'énergie élastique dans le plan de croissance et non dans la direction perpendiculaire. Nous fixons donc par hypothèse la hauteur de la boîte à la hauteur moyenne des boîtes du même échantillon. Sans cette hypothèse, le modèle ne parvient plus à décrire l'allongement des boîtes dans l'une ou l'autre des directions. Nous discuterons cette hypothèse dans la suite.

La somme des termes d'énergie de surface et d'énergie élastique nous donne alors l'énergie de formation de la boîte quantique en fonction de ses deux tailles latérales  $W_1$  et  $W_2$  :

$$\Delta E = \Gamma \cdot W_1 \cdot W_2 - \frac{2c h^2}{\sin \varphi} \left[ W_1 \cdot \ln \left( e^{1,5} \frac{\tan \theta}{\sin \varphi} \frac{W_2}{h} \right) + W_2 \cdot \ln \left( e^{1,5} \frac{\tan \theta}{\sin \varphi} \frac{W_1}{h} \right) \right] \quad (\text{éq. 1.13})$$

## 1.2. Exploitation du modèle

### 1.2.a. Confrontation du modèle aux résultats expérimentaux

Afin de vérifier l'adéquation du modèle thermodynamique pour décrire les propriétés structurales de nos boîtes, nous allons fixer l'une des largeurs et minimiser l'énergie de formation en faisant varier l'autre largeur. Ce traitement décrit *a priori* mal la réalité physique ; intuitivement, il aurait mieux valu minimiser l'énergie de formation à volume constant plutôt qu'avec une des largeurs fixée. Toutefois, cela rend le calcul et le traitement des données plus lourd ; le traitement proposé ici, plus simple, permet néanmoins de bien décrire l'évolution des tailles latérales des boîtes.

En dérivant l'équation 1.13 par rapport à  $W_2$  tout en maintenant  $W_1$  constant, nous obtenons :

$$\left. \frac{\partial \Delta E}{\partial W_2} \right|_{W_1} = \Gamma \cdot W_2 - \frac{2 c h^2}{\sin \varphi} \left[ \ln \left( e^{1.5} \frac{\tan \theta}{\sin \varphi} \frac{W_1}{h} \right) + \frac{W_1}{W_2} \right]. \quad (\text{éq. 1.14})$$

En annulant cette expression pour trouver un minimum d'énergie de formation, on obtient :

$$f(W_1, W_2) = \ln \left( \frac{W_1}{h} \right) + \frac{W_1}{W_2} = \frac{\Gamma \sin \varphi}{2 c h^2} \cdot W_1 - \ln \left( e^{1.5} \frac{\tan \theta}{\sin \varphi} \right), \text{ soit :} \quad (\text{éq. 1.15})$$

$$f(W_1, W_2) = \ln \left( \frac{W_1}{h} \right) + \frac{W_1}{W_2} = a \cdot W_1 + b. \quad (\text{éq. 1.16})$$

Rappelons que le modèle ne décrit pas les variations de contraintes dans la hauteur de la boîte. Bien que diverses études structurales semblent indiquer que la hauteur des boîtes est directement proportionnelle à la petite largeur, nous avons choisi de traiter le modèle en fixant la hauteur des boîtes. Sans cela, l'énergie de formation est toujours décroissante lorsque les tailles latérales augmentent (lorsque  $W_1$  et  $W_2$  sont tels que l'énergie de formation est négative). Le traitement proposé ici, reposant sur une minimisation de l'énergie de formation, n'est alors plus possible.

La figure 2 présente  $f(W_1, W_2)$  tracée à partir des mesures de tailles latérales de boîtes quantiques sur des images TEM en champ clair de l'échantillon In 2812.  $h$  est la hauteur moyenne des boîtes calculée avec  $\langle W_{min} \rangle$  et d'après l'équation 1.6.

Les points expérimentaux sont rassemblés autour d'une droite, comme prévu par le modèle. Une régression linéaire sur l'ensemble de points expérimentaux d'un échantillon nous

donne les valeurs de  $a$  et de  $b$ . Le coefficient directeur  $a$  permet de remonter au paramètre  $\Gamma$ . Celui-ci correspond à la différence d'énergie des surfaces (001) et {136} pondérée par des coefficients dépendant de la géométrie de la boîte (équation 1.10). Puisque les surfaces de hauts indices sont en général plus coûteuses en énergie, nous nous attendions à des valeurs de  $\Gamma$  positives, ce que nous obtenons bien ici.

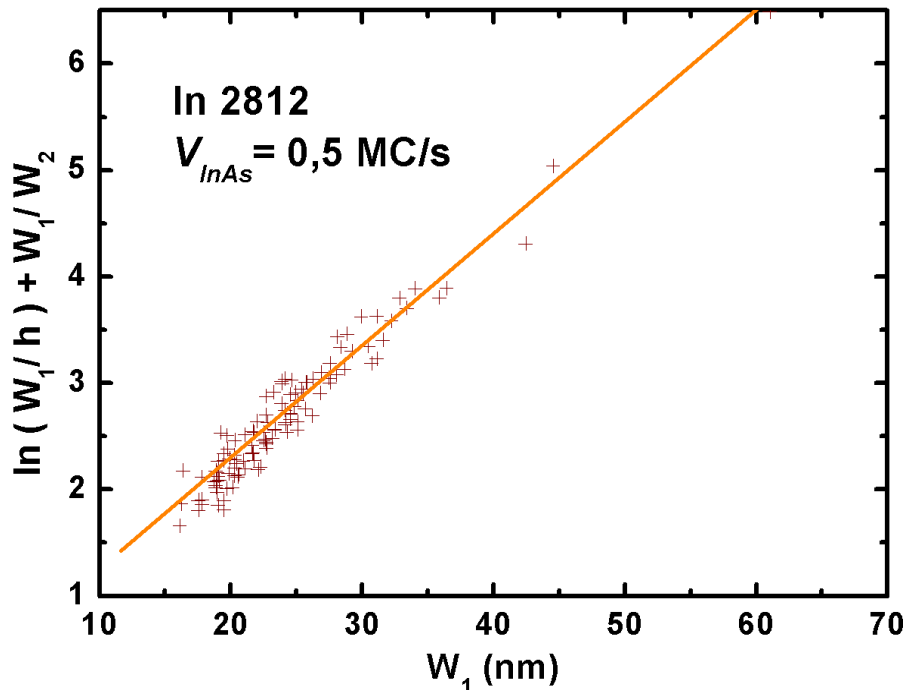


Figure 2 :  $f(W_1, W_2)$  tracée pour l'échantillon In 2812.

Concernant l'ordonnée à l'origine  $b$ , dépendante de la géométrie de la boîte (angles  $\varphi$  et  $\theta$ ), nous constatons un écart significatif entre les valeurs théoriques et expérimentales ( $\approx 0,1$  au lieu de  $-1,1$ ). Cet écart pourrait provenir d'une mauvaise description de la géométrie des boîtes. En effet, bien que les caractérisations structurales aient suggéré une géométrie de boîte en forme de pyramide non tronquée, celles-ci ne permettent pas d'exclure une géométrie de boîte en forme de pyramide tronquée.

Nous avons tracé le même type de graphique pour différents échantillons. Parmi ces différents échantillons, nous faisons varier soit la vitesse de croissance, soit la température de croissance, soit le flux d'arsine à partir de l'échantillon de référence (In 2812). Pour tous les échantillons, les graphiques laissent également apparaître des droites (figure 3), ce qui semble valider le traitement proposé ici. Les paramètres  $\Gamma$  obtenus sont résumés dans le tableau 1.

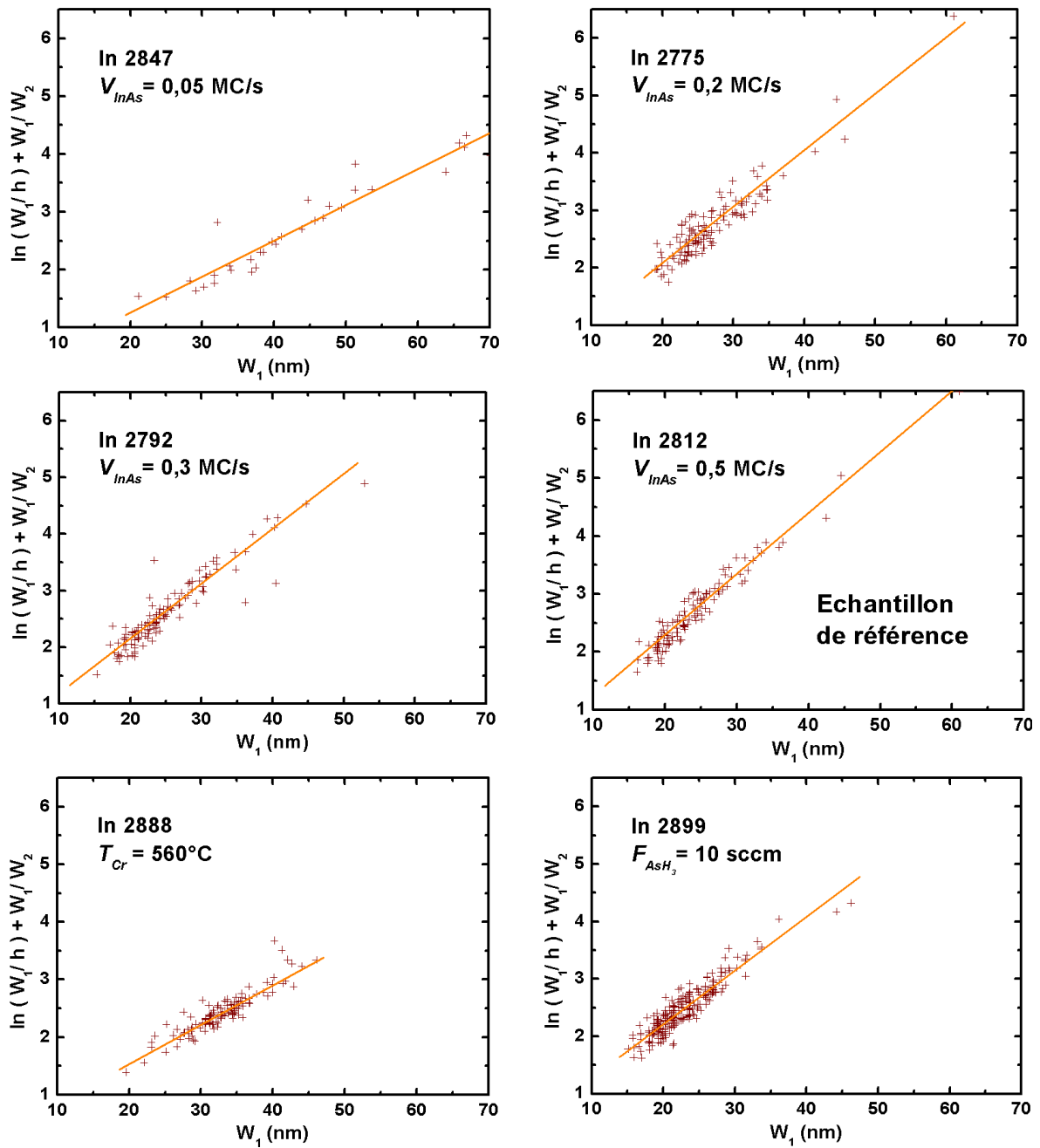


Figure 3 :  $f(W_1, W_2)$  tracée pour divers échantillons. Par défaut, les conditions de croissance des 4 MC d'InAs sont :  $V_{InAs} = 0,5$  MC/s,  $F_{AsH_3} = 6$  cc, et  $T_{Cr} = 530^\circ\text{C}$ .

Echantillon	$T_{Cr.}$	$R_{V/III}$	Pente	$\Gamma$
In 2847	530°C	117	0,0620 nm <sup>-1</sup>	15,1 meV/Å <sup>2</sup>
In 2775	530°C	29,2	0,0974 nm <sup>-1</sup>	9,78 meV/Å <sup>2</sup>
In 2792	530°C	19,5	0,0992 nm <sup>-1</sup>	9,16 meV/Å <sup>2</sup>
In 2812	530°C	11,7	0,1076 nm <sup>-1</sup>	8,66 meV/Å <sup>2</sup>
In 2888	560°C	11,7	0,0703 nm <sup>-1</sup>	14,1 meV/Å <sup>2</sup>
In 2899	530°C	19,5	0,0985 nm <sup>-1</sup>	8,93 meV/Å <sup>2</sup>

Tableau 1 : Comparaison des valeurs de  $\Gamma$ .

### 1.2.b. Evolution du paramètre $\Gamma$ avec le rapport V/III

Selon notre modèle, les tailles latérales des boîtes quantiques doivent suivre l'équation 1.16. Nous l'avons vérifié en traçant  $f(W_1, W_2)$ , qui est comme attendu une droite pour tous les échantillons étudiés. La pente de cette droite nous permet de déduire le paramètre  $\Gamma$  dont nous allons maintenant discuter.

La figure 4 présente la variation de  $\Gamma$  avec le rapport V/III (rapport des flux d'éléments V et des flux d'éléments III, noté ici  $R_{V/III}$ ). Nous remarquons que pour  $R_{V/III} = 19,5$ , nous avons deux échantillons obtenus avec deux flux d'arsine différents (6 et 10 cc). Les deux valeurs expérimentales de  $\Gamma$  sont très proches, ce qui semble indiquer que  $\Gamma$  dépend plutôt du rapport V/III que du seul flux d'arsine.  $\Gamma$  augmente linéairement avec le rapport V/III.

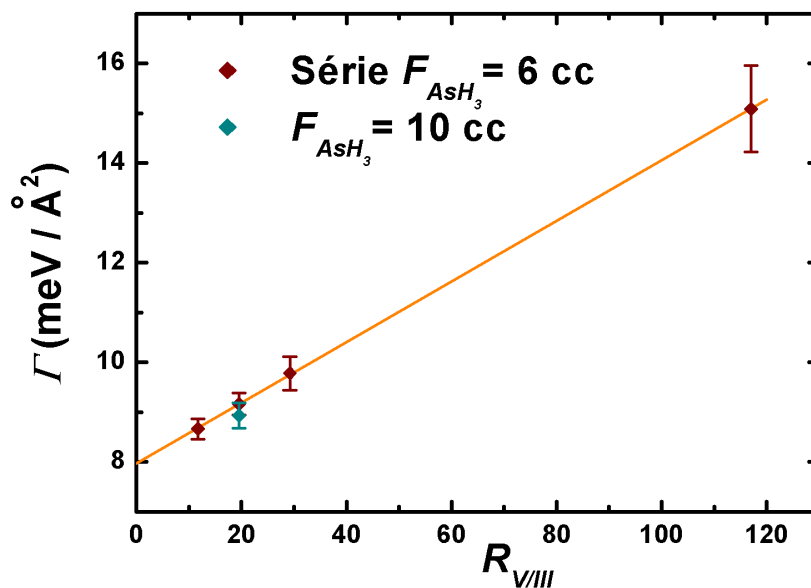


Figure 4 : Evolution du paramètre  $\Gamma$  avec le rapport V/III.

Nous déduisons de ce tracé une expression expérimentale de la dépendance de  $\Gamma$  en fonction du rapport  $V/III$  :  $\Gamma(\text{meV}/\text{\AA}^2) = 8,0 + 0,061 \times R_{V/III}$  (éq. 1.17). Cette expression sera utilisée dans la suite pour expliquer l'influence de la thermodynamique sur la formation des boîtes.

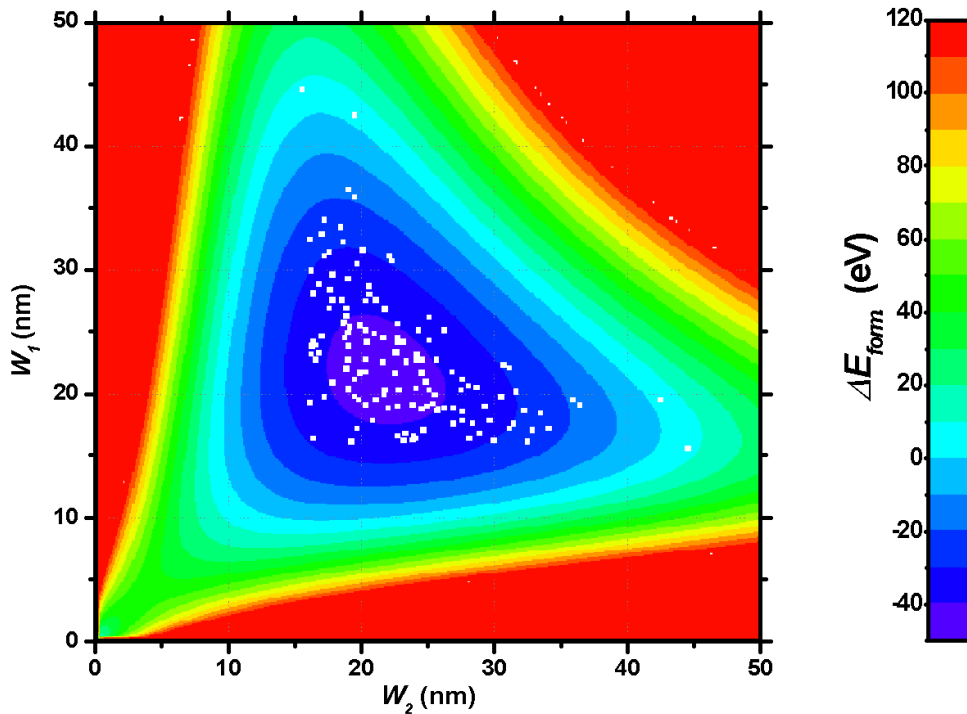
### 1.2.c. Origine de la dispersion des tailles latérales des boîtes

Malgré les approximations et l'écart entre les valeurs théoriques et expérimentales du paramètre  $b$ , l'expression de l'énergie de formation décrit bien les corrélations entre les deux tailles latérales des boîtes. Nous pouvons injecter les valeurs expérimentales de  $a$  et  $b$  déduites pour un échantillon dans l'expression de l'énergie de formation en les faisant apparaître dans l'équation 1.13 :

$$\Delta E = \frac{2 c h^2}{\sin \varphi} \cdot \left[ a W_1 W_2 + b (W_1 + W_2) - W_1 \cdot \ln\left(\frac{W_2}{h}\right) - W_2 \cdot \ln\left(\frac{W_1}{h}\right) \right]. \quad (\text{éq. 1.18})$$

Nous avons tracé l'énergie de formation en fonction de  $W_1$  et  $W_2$  pour l'échantillon In 2812 d'après l'équation 1.18 (figure 5). On note la présence d'un minimum absolu d'énergie de formation ( $\Delta E_{form} \approx -43$  eV) autour de  $W_1 = W_2 = W_{\text{éq.}} \approx 21$  nm. Celui-ci est entouré de barrières d'énergie de formation positive.

Rappelons que ce modèle n'est pas construit pour décrire des boîtes de petites tailles (énergie des arêtes négligée). De plus, il décrit la forme des boîtes observées sur nos échantillons, mais il est très probable que ces boîtes présentent au cours de leur évolution des morphologies différentes de la morphologie finale utilisée pour cette description théorique. La barrière de nucléation vers  $W_1 = W_2 \approx 5$  nm prédite par le modèle doit exister mais elle est certainement moins élevée. Nous pouvons décrire les variations d'énergie de formation à partir de  $W_1 = W_2 \approx 10$  nm. Jusqu'à  $W_1 = W_2 \approx 20$  nm, les variations d'énergie de formation sont principalement gouvernées par la forte décroissance de l'énergie élastique. Dans le même temps, le terme d'énergie de surface augmente mais reste faible devant le terme d'énergie élastique. A partir de  $W_1 = W_2 \approx 20$  nm, le terme d'énergie de surface devient prédominant et l'énergie de formation augmente rapidement. Pour une boîte en forme de losange avec  $W_1 = W_2 \approx 20$  nm, l'énergie de formation augmente moins rapidement en augmentant une seule des deux tailles latérales. La boîte va donc avoir tendance à croître en s'allongeant dans une des deux directions  $[1\bar{3}0]$  ou  $[3\bar{1}0]$ .



**Figure 5 : Energie de formation de boîtes quantiques pour l'échantillon 2812. Les carrés blancs correspondent aux tailles expérimentales relevées sur des images TEM. Chaque boîte est représentée deux fois dans les deux parties symétriques du graphique.**

Nous avons reporté sur ce tracé les tailles latérales expérimentales des boîtes. Les tailles latérales de chaque boîte sont reportées dans les deux parties symétriques du graphique pour mieux rendre compte de la distribution des tailles. Toutes les boîtes se situent dans la zone d'énergie de formation négative. Nous avons vu dans le chapitre précédent le comportement particulier de la dispersion de taille des boîtes quantiques : les statistiques sur leurs tailles latérales montrent que la petite largeur présente une faible dispersion relative tandis que la grande largeur présente une plus forte dispersion relative. Par exemple, les tailles latérales moyennes de l'échantillon In 2812 (échantillon dont nous avons reporté les tailles dans le graphique de l'énergie de formation) sont  $W_{min} = 19,2$  nm et  $W_{max} = 27,1$  nm, avec des dispersions relatives de 12% et 24%. Nous voyons ici que la distribution des tailles latérales des boîtes est comprise dans une zone d'énergie de formation négative qui présente une forme "en L". Nous avons également tracé les énergies de formation des boîtes pour d'autres échantillons. Tous les graphiques d'énergie de formation présentent également une zone d'énergie négative de même forme. Nous expliquons le comportement particulier de la dispersion des tailles latérales des boîtes par la forme de la zone d'énergie de formation négative favorisant l'allongement de celles-ci dans une seule des deux directions possibles.



## 2. Effet du flux d'arsine : transition de boîte à fil quantique

La formation spontanée de fils quantique lors de la transition de Stranski-Krastanow est l'une des principales difficultés rencontrées lors de la fabrication de boîtes quantiques InAs/InP(001) par MBE<sup>ii</sup>. Certaines équipes réussissent à fabriquer des boîtes par MBE en faisant coalescer des fils quantiques [3], tandis que d'autres équipes exploitent directement les fils quantiques pour la fabrication de composants [4]. Au contraire, en MOVPE, les boîtes se forment spontanément lors de la transition SK [5]. Cette différence de comportement n'a pas encore été clairement expliquée.

Gong *et al.* [6] ont observé lors de la croissance en CBE d'InAs/InGaAsP sur substrats désorientés d'InP(311)A une transition de fils à boîtes en agissant sur les flux d'éléments III et V. Cette transition est expliquée qualitativement à l'aide du modèle de Tersoff. Ce travail met en évidence l'influence de l'énergie de surface sur la forme des structures formées. Toutefois, les conclusions qualitatives portant sur une orientation particulière de substrat éclairent peu quant aux différences de structures formées en MOVPE et en MBE.

Nous avons également observé une transition de fils à boîte en faisant varier les flux incidents d'éléments III et V. Nous allons essayer d'expliquer ces observations à l'aide du modèle développé dans la partie précédente.

### 2.1 Influence du flux d'arsine et observation de la transition fils-boîtes

Nous avons fabriqué une série d'échantillons dans les conditions standard de croissance (4 MC déposées à 0,5 MC/s,  $T_{Cr} = 530^{\circ}\text{C}$ ) dans laquelle nous faisons varier le flux d'arsine entre 1,5 et 10 cc. Les conditions de croissance des différents échantillons sont indiquées dans le tableau 2. Les spectres de photoluminescence à température ambiante de ces échantillons sont présentés sur la figure 6.

*(ii) Les termes employés pour désigner les fils quantiques varient d'une équipe à l'autre. On emploie, selon les laboratoires, les termes wires (fils) ou dashes (bâtonnets). Nous emploierons le terme de fils dans la suite de ce manuscrit.*

Echantillon	Flux d'arsine	Autres paramètres de croissance
In 2898	1,5 cc	Substrat InP:S $T_{Cr} = 530^{\circ}\text{C}$ $\theta = 4 \text{ MC}$ $V_{InAs} = 0,5 \text{ MC/s}$
In 2901	2,25 cc	
In 2897	3,0 cc	
In 2900	4,5 cc	
In 2812/2896	6,0 cc	
In 2899	10,0 cc	

Tableau 2 : Paramètres de croissance de la série d'échantillon étudiée.

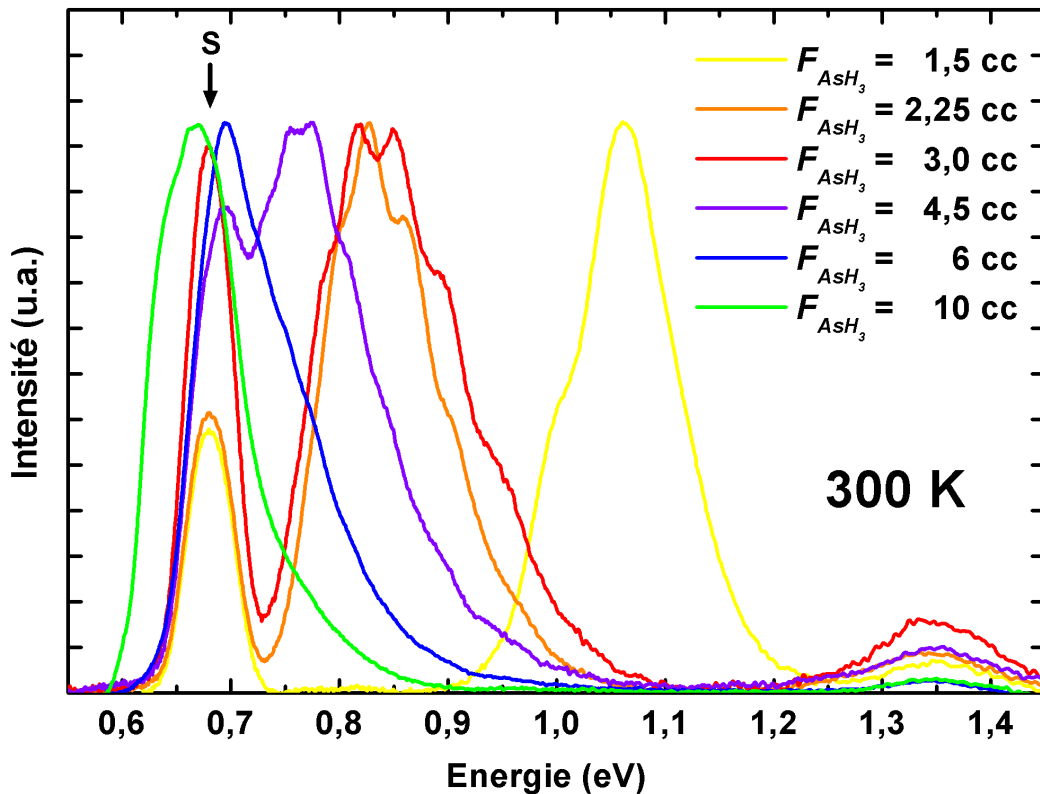


Figure 6 : Photoluminescence à température ambiante d'échantillons épitaxiés sous différents flux d'arsine (détecteur InGaAs).

L'émission du soufre (dopant N) du substrat à 0,68 eV est présente sur tous les spectres, mais elle est parfois noyée dans l'émission des boîtes quantiques. L'échantillon In 2896 ( $F_{AsH_3} = 6 \text{ cc}$ ) doit contenir des boîtes quantiques semblables à celles de l'échantillon In 2812 (épitaxié dans les mêmes conditions de croissance). On note cependant que l'émission des boîtes de l'échantillon In 2896 émettent à une énergie légèrement plus faible (vers 0,70 eV) que celles de l'échantillon In 2812 (vers 0,76 eV). Nous attribuons le décalage de l'émission à une légère dérive de la température de croissance. En augmentant le flux d'arsine

(In 2899,  $F_{AsH_3} = 10$  cc), l'émission des boîtes se décale vers les faibles énergies. Nous avons vu que l'énergie d'émission des boîtes était principalement gouvernée par leur hauteur (voir partie II.4.1.c). Le décalage de l'énergie d'émission vers les basses énergies semble donc indiquer la présence de boîtes plus hautes. Au contraire, lorsque le flux d'arsine diminue, l'énergie d'émission se décale vers les hautes énergies. L'émission de l'échantillon In 2900 ( $F_{AsH_3} = 4,5$  cc), autour de 0,77 eV, commence à présenter une légère structuration. En diminuant encore le flux d'arsine (In 2897 et In 2901,  $F_{AsH_3} = 3$  et 2,25 cc), l'énergie d'émission continue d'augmenter et la structuration en pics régulièrement espacés devient plus nette.

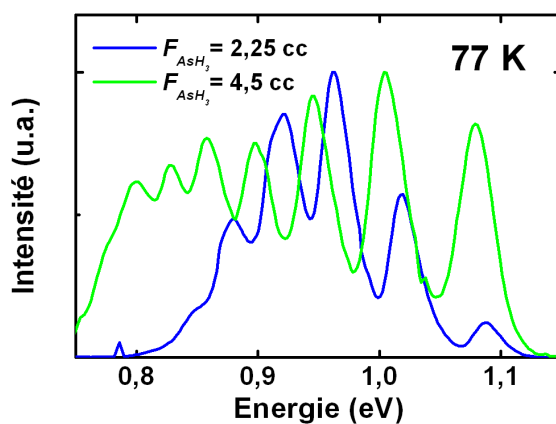


Figure 7 : Exemples de spectres de photoluminescence à basse température (détecteur germanium) d'échantillons obtenus sous différents flux d'arsine.

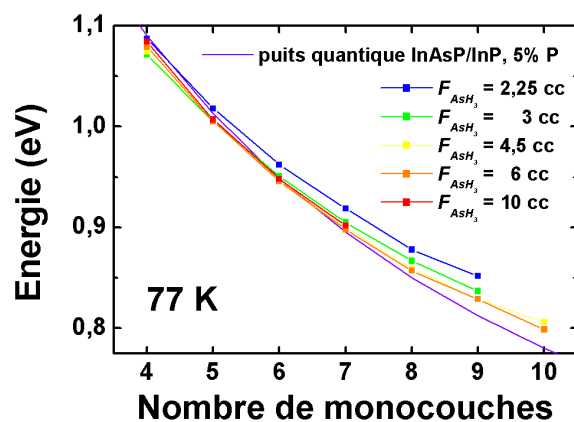


Figure 8 :  $E(n)$  à basse température pour la série d'échantillon étudiée.  $E(n)$  est comparé à l'émission d'un puits quantique InAsP/InP contenant 5% de phosphore.

Nous avons déjà observé une telle structuration de l'émission lors de mesures de photoluminescence de boîtes réalisées à basse température (77 K). Cette structuration provenait de l'émission de familles de boîtes dont les hauteurs variaient par palier de une monocouche. L'élargissement des pics lorsque la température augmentait empêchait de distinguer cette structuration à température ambiante. Ici, cette structuration est visible à température ambiante, ce qui indique que la largeur inhomogène de chaque pic est plus faible. L'émission de familles de boîtes quantiques dont les hauteurs varient par palier de une monocouche est mise en évidence en traçant l'énergie d'émission de chaque pic en fonction des hauteurs supposées des familles de boîtes (courbe  $E(n)$ ) et en les superposant à l'énergie d'émission d'un puits quantique InAsP/InP contenant 5% de phosphore (voir la partie II.4.1.c). Nous avons tracé de telles courbes pour tous les échantillons de cette série (sauf In 2898,

décrit plus bas) à partir de la photoluminescence à basse température (figure 7) obtenue avec un détecteur germanium (coupant vers 0,77 eV). Tous les échantillons présentent des courbes  $E(n)$  semblables et qui suivent l'émission d'un puits quantique (figure 8). Nous pensons donc que la structuration de l'émission visible à température ambiante pour les échantillons In 2897 et In 2901 provient également de l'émission de famille "d'objets" (nous verrons qu'il s'agit de fils quantiques) dont les hauteurs varient par palier de une monocouche. Nous notons par ailleurs que la pente des courbes  $E(n)$  semble être moins marquée pour les échantillons obtenus sous de faibles flux d'arsine, ce qui pourrait indiquer une incorporation de phosphore légèrement plus élevée aux faibles flux d'arsine (voir le chapitre V).

Enfin, pour un très faible flux d'arsine (In 2898,  $F_{AsH_3} = 1,5$  cc), l'émission présente un intense pic autour de 1,07 eV avec un léger épaulement à faible énergie. Il s'agit probablement de l'émission d'une couche bidimensionnelle présentant de rares fluctuations d'épaisseur de une monocouche.

Les échantillons In 2901 ( $F_{AsH_3} = 2,25$  cc), In 2900 ( $F_{AsH_3} = 4,5$  cc) In 2812 (équivalent à In 2896,  $F_{AsH_3} = 6$  cc), et In 2899 ( $F_{AsH_3} = 10$  cc) ont été observés en TEM ; la figure 9 présente les images obtenues en champ sombre. L'échantillon In 2812 ( $F_{AsH_3} = 6$  cc) a déjà été décrit dans le chapitre II ; il contient des boîtes légèrement allongées. La densité de boîtes quantiques est forte ( $250 \times 10^8/\text{cm}^2$ ), mais celles-ci ne recouvrent pas toute la couche de mouillage. La forte déformation du réseau due aux contraintes engendrées par les boîtes quantiques permet de les observer en champ clair. On distingue alors plus nettement le contour caractéristique des boîtes, en forme de parallélogramme légèrement allongé dans les directions  $[1\bar{3}0]$  et  $[3\bar{1}0]$  (voir la partie II.4). L'échantillon In 2899 ( $F_{AsH_3} = 10$  cc), obtenu avec un flux d'arsine légèrement supérieur, présente des boîtes semblables à celles de l'échantillon In 2812. En particulier, on observe bien la forme de parallélogramme sur les vues TEM en champ clair. Nous remarquons que la densité de boîtes est légèrement plus faible ( $70 \times 10^8/\text{cm}^2$ ) que sur l'échantillon In 2812. Le contraste des images TEM en champ sombre semble montrer une augmentation des tailles latérales aux forts flux d'arsine. Cette augmentation des tailles latérales n'apparaît pas clairement sur les mesures des tailles latérales d'après des images TEM en champ clair : on mesure  $W_{min} = 20,3$  nm et  $W_{max} = 25,1$  nm pour un flux d'arsine de 10 cc, et  $W_{min} = 19,2$  nm et  $W_{max} = 27,1$  nm pour un flux d'arsine de 6 cc. Ces mesures montrent cependant une nette réduction de l'anisotropie de forme aux forts

flux d'arsine : on a  $W_{max} - W_{min} = 4,8$  nm pour 10 cc d'arsine, au lieu de  $W_{max} - W_{min} = 7,9$  nm pour 6 cc.

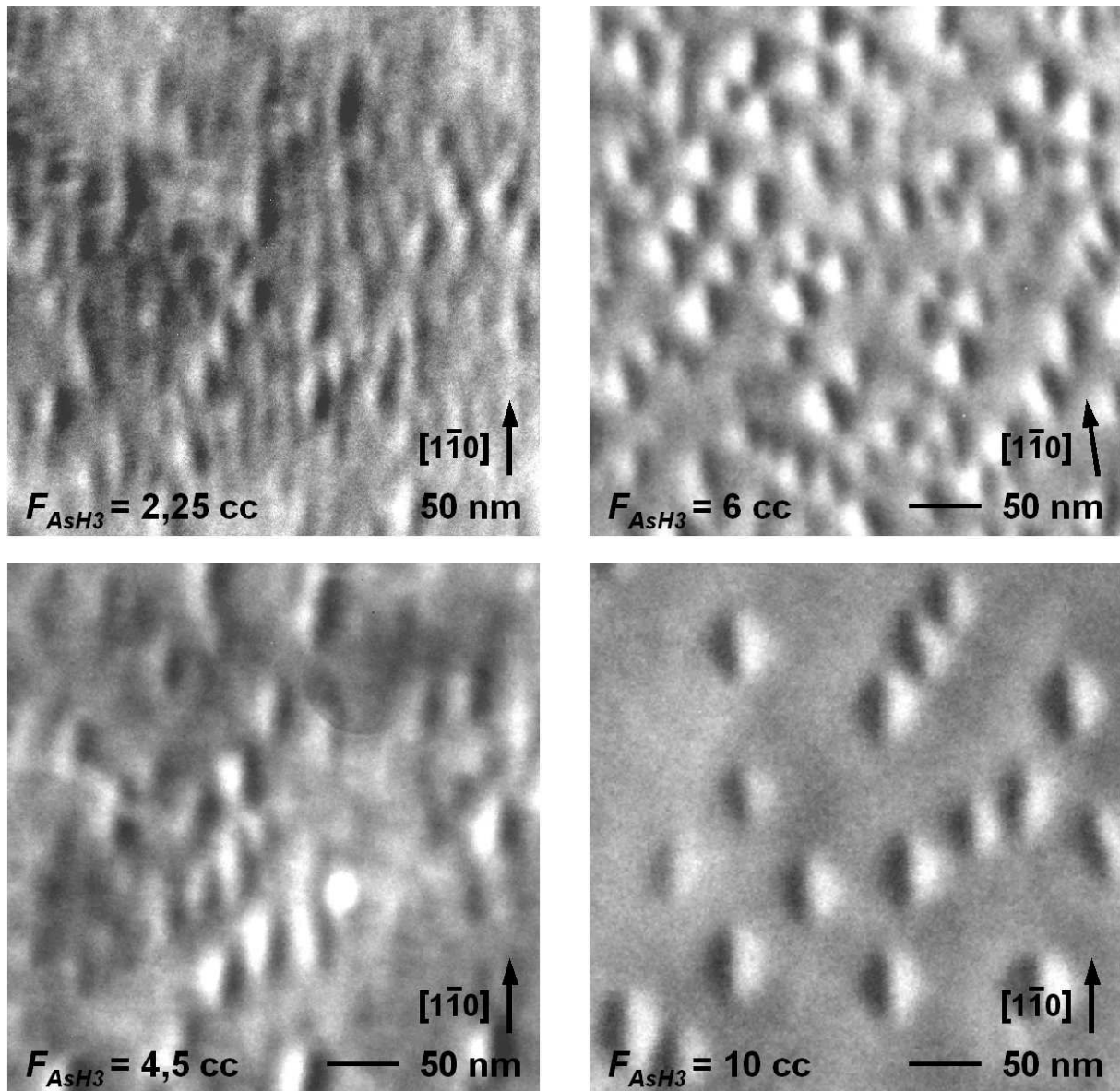


Figure 9 : images TEM en champ sombre d'échantillons obtenus sous différents flux d'arsine.

L' échantillon In 2901 ( $F_{AsH_3} = 2,25$  cc) semble plutôt contenir des fils quantiques. Les fils quantiques, de formes irrégulières, sont presque jointifs et couvrent la quasi totalité de la surface. On compte une densité d'environ  $1000 \times 10^8/\text{cm}^2$ . Les fils sont nettement allongés dans la direction  $[1\bar{1}0]$ , ce qui les différencie nettement des boîtes dont les directions d'allongement sont plutôt les directions  $[1\bar{3}0]$  et  $[3\bar{1}0]$ . La longueur moyenne des fils (mesurée dans la direction  $[1\bar{1}0]$ ) est de l'ordre de 80 nm, et la largeur moyenne (mesurée

dans la direction [110]) est d'environ 19 nm. Nous ne pouvons pas observer ces fils en champ clair par TEM. L'absence de contraste en champ clair indique que les fils quantiques présentent de faibles hauteurs et engendrent peu de contraintes dans le réseau. La faible contrainte créée par les fils ainsi que l'irrégularité de leurs formes indiquent qu'ils sont formés d'une accumulation de marches atomiques plutôt que facettés comme les boîtes quantiques.

L'échantillon In 2900 ( $F_{AsH_3} = 4,5$  cc) présente en champ sombre un aspect intermédiaire : la densité "d'objets" est forte (environ  $300 \times 10^8/\text{cm}^2$ ) mais ils ne recouvrent pas toute la surface ; on aperçoit par endroit la couche de mouillage. La longueur des "objets" n'est pas toujours plus grande que celle des boîtes quantiques de l'échantillon In 2812. Dans ce cas intermédiaire, les images en champ sombre ne permettent pas de déterminer clairement s'il s'agit de boîtes ou de fils. En revanche, le contraste en champ clair est très faible. Ce faible contraste, caractéristique de l'accumulation de marches atomiques, ainsi que les formes irrégulières des objets, suggèrent qu'il s'agit plutôt de fils quantiques. Le critère précis du contraste en champ clair met en évidence une transition de fils à boîtes entre 4,5 et 6 cc d'arsine.

Nous venons donc de mettre en évidence un changement de morphologie des objets formés par transition de croissance de Stranski-Krastanow en fonction du flux d'arsine. Pour un flux d'arsine suffisant, on forme les boîtes quantiques émettant autour de 0,7 eV déjà décrites dans le chapitre II. En deçà d'un flux d'arsine compris entre 6 et 4,5 cc, on ne forme plus des boîtes mais des fils quantiques émettant à plus haute énergie (0,75 à 0,9 eV).

En étudiant dans la suite de ce chapitre l'influence de la température ou de la vitesse de croissance sur la morphologie des boîtes quantiques, nous verrons que les effets cinétiques se traduisent par des effets *a priori* semblables à ceux observés ici. Nous montrerons en particulier que l'augmentation de la longueur de diffusion (en augmentant la température de croissance par exemple) réduit la densité de boîtes et augmente leur taille. Nous pourrions alors essayer d'expliquer les effets du flux d'arsine (variations de densité, de tailles et de forme) par des effets cinétiques.

On trouve dans la littérature des résultats contradictoires sur l'influence de la pression d'éléments V sur la formation de boîtes InAs/GaAs(001) par MBE. Ainsi, Yamaguchi *et al.* [7] reporte par exemple une augmentation de la densité de boîtes lorsque la pression

d'arsenic est augmentée. Ce résultat est interprété par une réduction de la longueur de diffusion aux forts flux d'arsenic en raison d'un plus fort taux de couverture de la surface par l'arsenic. Chen *et al.* [8] reporte au contraire une réduction de la densité de boîtes lorsque le flux d'arsine est augmenté. Ce résultat est toujours interprété de manière cinétique : l'augmentation de la pression d'éléments V est à l'origine d'une augmentation de la contrainte à la surface, ce qui augmente la longueur de diffusion et diminue la densité.

Enfin, Welser et Guido [9] reportent une diminution de la densité de boîtes InAs/GaAs fabriquées par MOVPE lorsque le flux d'arsine est augmenté. La diminution de la densité est interprétée de manière plus thermodynamique par une diminution de la taille critique de formation des boîtes lorsque le flux d'arsine augmente. Nous avons par ailleurs vu que le paramètre  $\Gamma$  (décrivant les énergies de surfaces mises en jeu dans les boîtes) variait avec le rapport V/III.

Des arguments thermodynamiques pourraient donc expliquer les variations de densité de boîtes que nous observons, et par extension, expliquer la transition de boîte à fils mise en évidence aux faibles flux d'arsine.

## 2.2 Interprétation thermodynamique

Nous venons de montrer que l'épitaxie d'InAs/InP pouvait donner lieu à la formation de boîtes ou de fils quantiques en fonction de la valeur du flux d'arsine. Par ailleurs, l'étude détaillée de la forme et de la taille des boîtes à l'aide d'un modèle thermodynamique a mis en évidence des variations d'énergie de surface en fonction du rapport V/III, entraînant des variations d'énergie de formation des boîtes. Ces variations d'énergie de formation pourraient expliquer la transition observée de fil à boîte.

Nous avons tracé l'énergie de formation d'une boîte en fonction de ses deux tailles latérales  $W_1$  et  $W_2$ . Nous avons vu qu'il existait un minimum absolu d'énergie de formation. La boîte est alors en forme de losange ( $W_1 = W_2$ ). Nous appelons largeur d'équilibre les largeurs définies par  $W_1 = W_2 = W_{eq}$  permettant d'atteindre le minimum absolu d'énergie de formation

$\Delta E_{Bo\grave{it}e}$ .  $W_{\acute{e}q}$  nous est donnée en écrivant  $W_1 = W_2 = W$  dans l'équation décrivant la relation entre les largeurs minimisant l'énergie de formation dans le cas général ( q. 1.14) ; on obtient alors :

$$2 \Gamma W - \frac{4 c h^2}{\sin \phi} \left[ 1 + \ln \left( e^{1.5} \frac{\tan \theta}{\sin \phi} \frac{W}{h} \right) \right] = 0. \quad (\acute{e}q. 2.1)$$

En prenant toujours la hauteur de la boîte proportionnelle à la petite largeur ( quation 1.6), on obtient :

$$W_{\acute{e}q} = \Gamma \frac{2 \sin \phi}{c \tan^2 \theta} \left[ 1 + \ln \left( \frac{2 e^{1.5}}{\sin \phi} \right) \right]^{-1}. \quad (\acute{e}q. 2.1)$$

En réinjectant  $W_{\acute{e}q}$  dans l'équation 1.13, on a :

$$\Delta E_{Bo\grave{it}e} = \Gamma^3 \frac{4 \sin \phi}{c \tan^4 \theta} \cdot \frac{1 - \xi}{(1 + \xi)^3}, \text{ avec : } \xi = \ln \left( \frac{2 e^{1.5}}{\sin \phi} \right). \quad (\acute{e}q. 2.2)$$

Et enfin, en utilisant l'équation 1.17, décrivant l'évolution  $\Gamma$  en fonction du rapport V/III, nous pouvons tracer  $\Delta E_{Bo\grave{it}e}$  en fonction du rapport V/III (figure 10). L'énergie de formation des boîtes décroît lorsque le rapport V/III augmente.

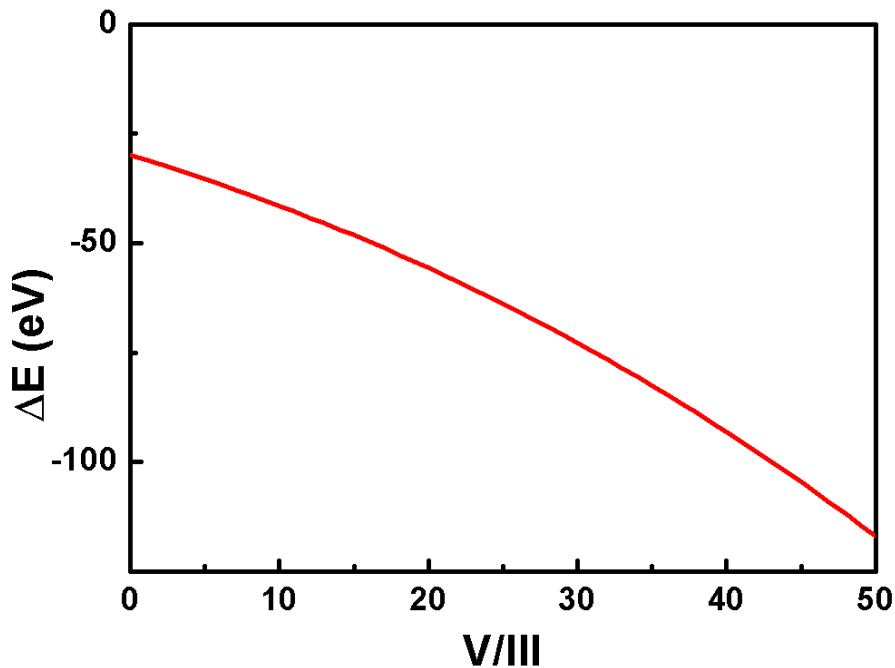


Figure 10 : Energie de formation d'une boîte quantique en fonction du rapport V/III



La morphologie des fils quantiques est moins bien connue que celle des boîtes. La forte contrainte des boîtes permet en effet d'observer précisément leur contour en champ clair par TEM, ce qui nous a permis d'établir des statistiques précises sur un grand nombre de boîtes pour plusieurs échantillons. Ces statistiques alliées au modèle thermodynamique de formation des boîtes ont permis de remonter aux énergies de surface des facettes puis de calculer l'énergie de formation des boîtes. En revanche, les fils quantiques de faibles hauteurs et générant donc peu de contrainte ne présentent pas de contraste en champ clair. En champ sombre, on ne peut en général distinguer qu'une partie du sommet allongé de chaque fils. On ne peut donc pas appliquer un traitement semblable à celui que nous avons appliqué aux boîtes pour lesquelles nous avons des statistiques précises pour plusieurs échantillons. Nous observons tout de même des changements de morphologie sur les deux échantillons à fils quantiques épitaxiés avec deux rapports V/III différents. Ces changements de morphologies indiquent qualitativement que "l'énergie de surface" des fils (en fait, la somme des énergies des marches atomiques constituant la surface des fils) varie également avec le rapport V/III. Ne connaissant pas la dépendance de cette énergie de surface en fonction du rapport V/III, nous ne pouvons pas calculer de manière fiable l'énergie de formation des fils. L'observation de la formation de fils plutôt que de boîtes à faible flux d'arsine est cependant cohérente avec l'augmentation de l'énergie de formation des boîtes à faible rapport V/III. Cela indiquerait alors une faible dépendance de l'énergie de surface des fils au rapport V/III.

Nous avons donc montré que les boîtes quantiques se formaient préférentiellement pour de forts rapports V/III. En diminuant celui-ci, la taille des boîtes se réduit tandis que leur densité augmente. En deçà d'un rapport V/III critique, on ne forme plus des boîtes mais des fils quantiques dont la longueur augmente lorsque le rapport V/III diminue encore. L'étude de la morphologie des boîtes à l'aide d'un modèle thermodynamique décrivant leur énergie de formation montre finalement que l'énergie de formation des boîtes augmente lorsque le rapport V/III diminue. Nous interprétons donc la formation de fils quantiques plutôt que de boîtes quantiques aux faibles rapports V/III par une augmentation de l'énergie de formation des boîtes lorsque le rapport V/III diminue.

Nous pouvons replacer ce résultat parmi les précédentes études de l'épitaxie d'InAs sur substrats d'InP(001). Jusqu'à présent, toutes les études par MOVPE avaient montré que la croissance d'InAs/InP(001) permettait de former des boîtes quantiques, mais aucune étude avant la notre n'avait montré la formation de fils quantiques. En revanche, les premières études par MBE ont montré que la croissance d'InAs/InP(001) donnait spontanément lieu à la

formation de fils quantiques. La fabrication récente de boîtes InAs/InP par cette technique a demandé l'élaboration de séquences de croissance sophistiquées [3].

L'étude présentée ici montre clairement l'influence thermodynamique du flux d'arsine sur la formation de fils ou de boîtes quantiques par MOVPE. En diminuant le flux d'arsine par rapport à nos conditions "standard" de fabrication de boîtes, nous formons des fils tels que ceux obtenus par MBE. Par ailleurs, les conditions standard de croissance utilisées en MBE sont généralement moins riches en éléments V. Notre étude suggère donc qu'une forte augmentation des flux d'éléments V en MBE pourrait permettre de former directement des boîtes dans le régime de croissance de Stranski-Krastanow.

L'équipe de croissance MBE de M. Gendry à l'INL a aussi étudié l'effet d'une forte pression d'arsenic (loin des conditions standard de MBE) sur la croissance d'InAs sur InP(001). La forte augmentation des flux d'arsenic a effectivement permis de former directement de véritables boîtes quantiques facettées par cette technique d'épitaxie [10], ce qui semble confirmer nos conclusions sur l'effet du rapport V/III sur la formation de fils ou de boîtes quantiques. Notons cependant qu'en MBE, la formation de fils plutôt que de boîtes quantiques semble être aussi (et peut-être surtout) liée au type de reconstruction de surface de l'InAs compatible avec le taux de couverture en arsenic qu'impose la condition de croissance [11]. L'influence respective de la reconstruction de la surface d'InAs et du rapport V/III sur la morphologie des structures formées par MBE reste cependant encore à établir.

### **3. Influence de la température de croissance sur la formation des boîtes quantiques**

La température de croissance est en général en épitaxie un paramètre capital puisqu'elle peut influencer la croissance à travers la cinétique, la thermodynamique ou des effets d'échanges. De plus, la température de croissance des boîtes détermine la température de croissance de la couche d'encapsulation. Il est donc important d'étudier les effets de la température avant de la fixer pour la suite de l'étude. Pour les boîtes quantiques, celle-ci est en général assez basse par rapport aux températures de croissances habituelles pour l'épitaxie de III-V classiques. Par ailleurs, la température de croissance des boîtes fixe la température de croissance utilisée pour la croissance des couches de confinement au-dessus et en dessous des boîtes, le plus souvent des alliages ternaires ou quaternaires. L'influence de la température de croissance a donc été l'un des premiers paramètres de croissance à être étudié sur le bâti D125, puis sur le D180.

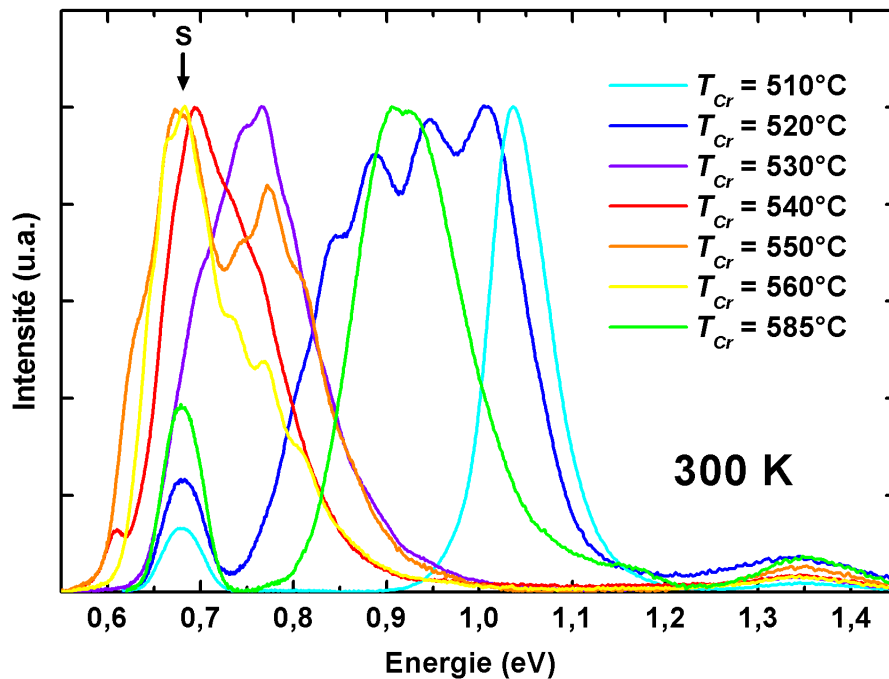
#### **3.1. Observations sur les échantillons épitaxiés sur le bâti D125**

Nous avons épitaxié une série d'échantillons semblables à l'échantillon In2812 en ne faisant varier que la température de croissance. Plus précisément, la couche tampon (sous les boîtes) est épitaxiée à la température de croissance optimale pour l'InP (685°C). La température du substrat est ensuite descendue à la température de croissance souhaitée pour les boîtes pendant un arrêt de croissance de 10 à 20 minutes avant le dépôt d'InAs. Les boîtes quantiques formées par le dépôt d'InAs sont directement encapsulées dans l'InP sans arrêt de croissance. Le temps de changement et de stabilisation de la température de croissance étant toujours supérieur aux temps de croissance caractéristiques pour les boîtes quantiques, la température de croissance est identique pour les boîtes et pour la couche d'encapsulation. Les températures de croissance utilisées varient de 510°C à 600°C. Les conditions de croissance des échantillons sont résumées dans le tableau 3.

Echantillon	Température de croissance ( $T_{Cr}$ )	Autres paramètres de croissance
In 2883	510°C	Substrat InP:S $\theta = 4$ MC $V_{InAs} = 0,5$ MC/s $F_{AsH_3} = 6$ cc
In 2882	520°C	
In 2812/2884	530°C	
In 2885	540°C	
In 2886	550°C	
In 2888	560°C	
In 2889	585°C	

**Tableau 3 : Paramètres de croissance de la série d'échantillon étudiée.**

Cette série d'échantillons a été étudiée par photoluminescence à température ambiante avec un détecteur InGaAs (figure 11). Les énergies d'émission sont comprises entre 0,6 et 1,4 eV environ. On identifie clairement sur certains spectres l'émission du soufre du substrat (dopant N) à 0,68 eV. Sur d'autres spectres, l'émission du soufre est présente mais noyée dans l'émission des boîtes. Cette série d'échantillons a également été étudiée par photoluminescence à basse température (77 K) sur un banc de photoluminescence différent équipé d'un détecteur germanium coupant vers 0,77 eV (figure 12).



**Figure 11 : Photoluminescence à température ambiante (détecteur InGaAs) d'échantillons épitaxiés à différentes températures de croissance. Les spectres sont normalisés à leur maximum.**

### 3.1.a. Très faible température de croissance : absence de transition 2D-3D

La photoluminescence à température ambiante de l'échantillon épitaxié à basse température (In 2883,  $T_{Cr} = 510^{\circ}\text{C}$ ) présente une émission intense centrée à 1,036 eV et assez fine (FWHM = 75 meV). L'énergie d'émission, la faible largeur à mi-hauteur du pic et son intensité laisse supposer que celle-ci provient d'un puits quantique. D'après le modèle **k.p** à huit bandes de J.-Y. Marzin et J.-M. Gérard [12] et en supposant une incorporation de phosphore dans l'InAs de 5% (partie II.3.2.a), l'énergie d'émission observée correspond à un puits quantique InAsP/InP d'une épaisseur de 3,9 MC. Cette épaisseur est en très bon accord avec l'épaisseur nominale déposée déduite de notre calibration de la vitesse de croissance de l'InAs, ce qui confirme que l'InAs déposé a formé un puits quantique sans subir de transition de Stranski-Krastanow.

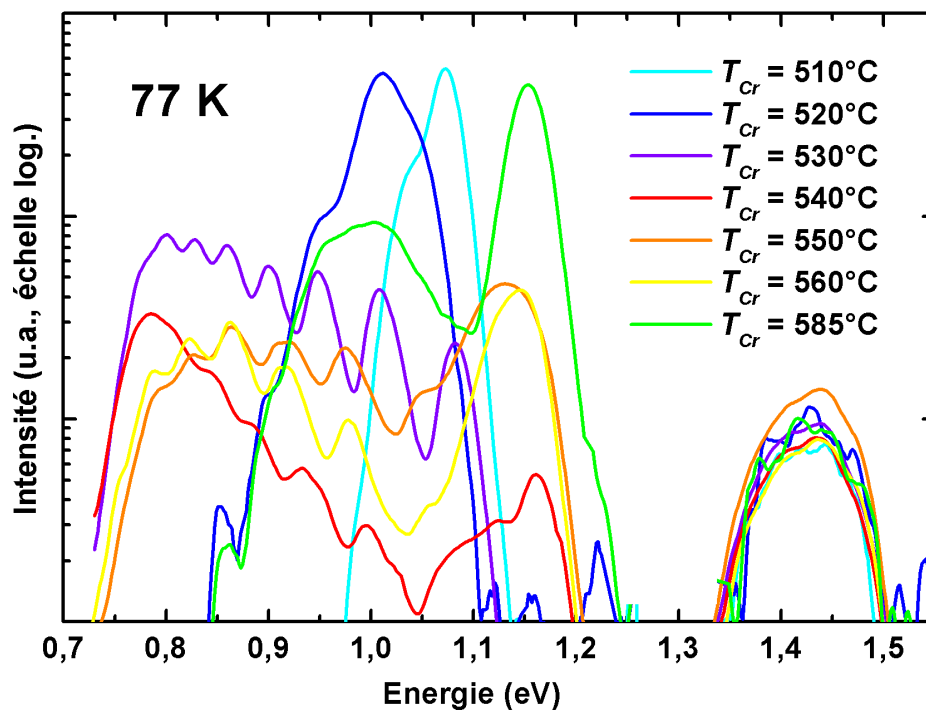
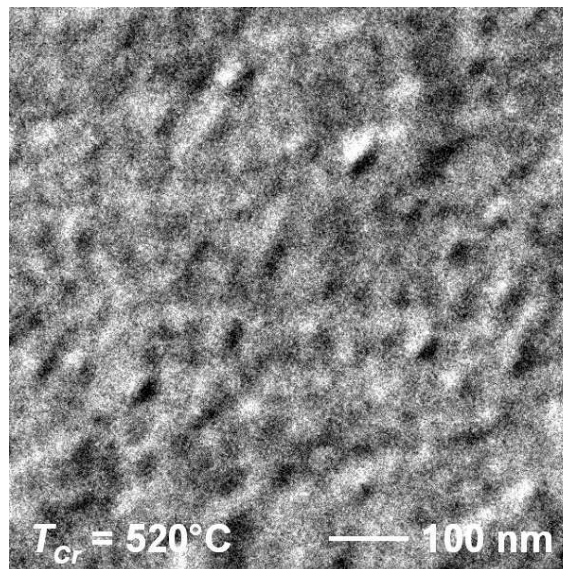


Figure 12 : Photoluminescence à basse température d'échantillons épitaxiés à différentes températures de croissance. Certains spectres sont coupés vers 0,77 eV par le détecteur germanium. L'intensité est présentée en échelle logarithmique.

### 3.1.b. Faible température de croissance : formation d'un puits à fluctuation d'interface

A plus forte température de croissance (In 2882,  $T_{Cr} = 520^{\circ}\text{C}$ ), le spectre de photoluminescence à température ambiante, étendu entre 0,81 et 1,06 eV, est large (FWHM = 255 meV) et structuré en une série de pics régulièrement espacés. Le spectre de photoluminescence à basse température présente toujours une structuration, mais cette fois sous forme d'épaulements à basse énergie par rapport au pic central. La photoluminescence à basse température avec des puissances d'excitation variables est présentée sur la figure 14. Lorsque la puissance d'excitation augmente, les intensités relatives des différents épaulements à basse énergie ne varient quasiment pas, tandis qu'apparaît à plus haute énergie un épaulement dont l'intensité augmente plus rapidement que le reste du spectre. Ce comportement ressemble à celui d'un ensemble de famille de boîtes et d'une couche de mouillage.



**Figure 13 : vue TEM en champ sombre 220 de l'échantillon In 2882.**

Une vue plane par TEM en champ sombre 220 de l'échantillon est présentée sur la figure 13. L'échantillon ne présente pas de véritables boîtes quantiques mais plutôt une légère rugosité de surface. Le contraste varie sur une distance de l'ordre de la vingtaine de nanomètres. On observe également par endroit un contraste clair-obscur proche de celui des boîtes quantiques observées dans les mêmes conditions d'imagerie. Cependant, les images en champ clair ne montrent pratiquement aucun contraste, ce qui indique une faible contrainte et

donc l'absence d'objets "hauts" sur la couche déposée. Cet échantillon contient donc une couche bidimensionnelle avec une forte rugosité de surface. Ce type de structure est plus souvent appelé "puits à fluctuation d'interface".

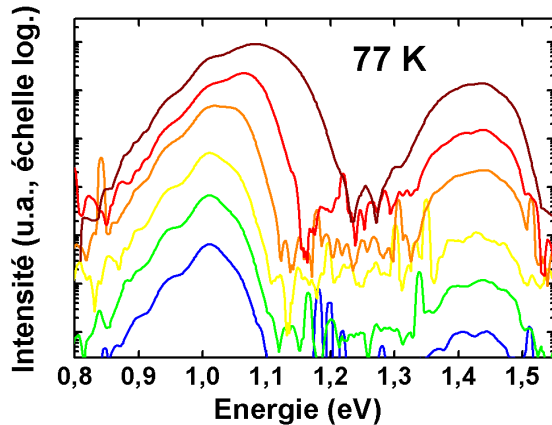


Figure 14 : Photoluminescence à basse température (77 K) de l'échantillon In 2882 (détecteur germanium). Les puissances d'excitation varient de 0,6 à 60 mW. L'intensité est présentée en échelle logarithmique.

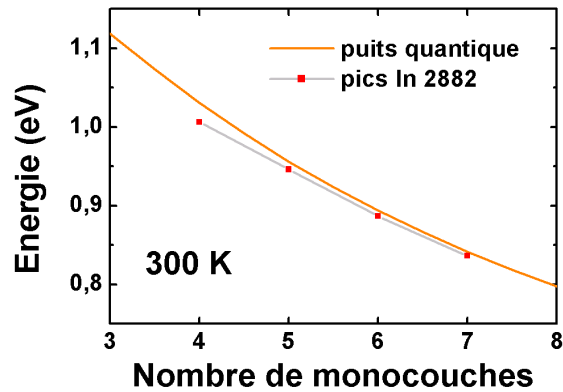


Figure 15 : Courbes  $E(n)$  à température ambiante pour l'échantillon In 2882.  $E(n)$  est comparé à l'émission d'un puits quantique InAsP/InP contenant 5% de phosphore.

Une information sur la hauteur des fluctuations d'interface (c'est-à-dire sur les épaisseurs locales du puits) peut être déduite de la photoluminescence. Nous avons observé dans le chapitre précédent une structuration en pic sur la photoluminescence à basse température d'un échantillon à boîtes quantiques. Chaque pic provenait de l'émission d'une famille de boîtes quantiques dont les hauteurs étaient faiblement dispersées autour de la hauteur moyenne de la famille. Nous avons vérifié que les hauteurs moyennes de chaque famille de boîtes quantiques variaient par palier de une monocouche en traçant l'énergie d'émission de chaque pic en fonction de la hauteur moyenne supposée de la famille de boîtes. Nous avons tracé une telle courbe (dite " $E(n)$ ") pour les l'échantillon In 2882 d'après la structuration du spectre de photoluminescence à température ambiante (figure 15). On attribue aux pics successifs des hauteurs variant par palier de une monocouche, puis on décale l'ensemble des hauteurs pour se rapprocher de l'énergie d'émission du puits quantique. Les variations d'énergie d'émission des pics suivent la même variation que celle de l'émission calculée pour un puits quantique d'InAsP contenant 5% de phosphore. L'émission semble donc provenir d'un confinement des porteurs sur des épaisseurs variant par pallier de une monocouche. Les épaisseurs de confinement dans la couche bidimensionnelle présentant des fluctuations d'interface sont de 4, 5, 6 et 7 MC. Le pic apparaissant à forte puissance

d'excitation sur les spectres de photoluminescence à basse température doit donc provenir de la recombinaison des porteurs dans les parties les plus fines de la couche bidimensionnelle, probablement de l'ordre de 3 MC. Nous pouvons enfin noter le changement de l'allure entre les spectres de photoluminescence à température ambiante et à basse température : à température ambiante, l'intensité des pics à haute énergie (proches en énergie du niveau de la couche bidimensionnelle) est plus faible (relativement au reste du spectre) que les pics à plus basse énergie, ce qui semble indiquer un transfert de porteurs thermiquement activé vers la couche bidimensionnelle. Ce comportement est également semblable à celui d'un ensemble de boîtes quantiques sur une couche de mouillage (nous pouvons par exemple observer ce comportement sur les spectres de photoluminescence de l'échantillon InP 251 ( $F_{PH3} = 400$  cc) dans la partie V.2.1). Finalement, l'ensemble des observations présentées ici montre que cet échantillon contient un puits à fluctuations d'interface (épaisseurs comprises entre 3 et 7 MC). Les plus fortes fluctuations d'épaisseur présentent parfois un comportement de boîtes quantiques faiblement contraintes et émettant autour de 0,9 eV.

### 3.1.c. Température de croissance intermédiaires : formation de boîtes

En augmentant encore la température de croissance (échantillon In 2884,  $T_{Cr} = 530$  C), les spectres de photoluminescence à température ambiante et à basse température (figure 16 et 17) se décalent vers les basses énergies tout en changeant nettement de forme. L'émission assez large autour de 0,75 eV semble indiquer la présence de boîtes quantiques.

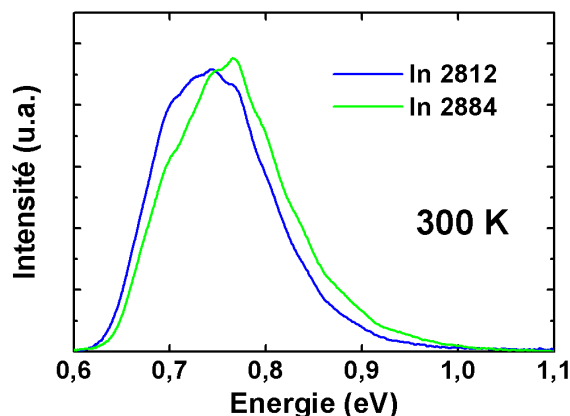


Figure 16 : Photoluminescence à température ambiante des échantillons In 2812 et In 2884 (détecteur InGaAs).

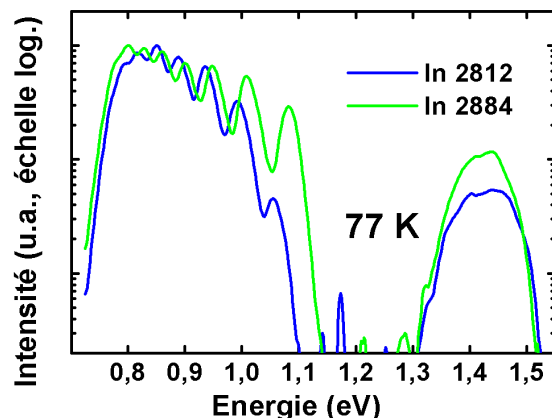


Figure 17 : Photoluminescence à basse température des échantillons In 2812 et In 2884. (échelle logarithmique). Le détecteur germanium coupe légèrement les spectres vers 0,77 eV



La présence de boîte dans ces conditions de croissance a été vérifiée par TEM sur l'échantillon In 2812, obtenu dans les mêmes conditions de croissance que l'échantillon In 2884. Dans ces conditions de croissance, nous obtenons une forte densité de boîtes<sup>iii</sup> ( $250 \times 10^8/\text{cm}^2$ ). L'absence d'émission visible de la couche de mouillage est cohérente avec les fortes densités mesurées en TEM.

Nous avons vu que pour des températures de croissance inférieures à  $530^\circ\text{C}$ , nous ne formons pas des boîtes quantiques mais des couches bidimensionnelles. A  $530^\circ\text{C}$ , nous formons des boîtes quantiques. Il existe donc une température de croissance limite  $520 < T_{lim} < 530^\circ\text{C}$  en deçà de laquelle il n'y a pas formation de boîtes quantiques.

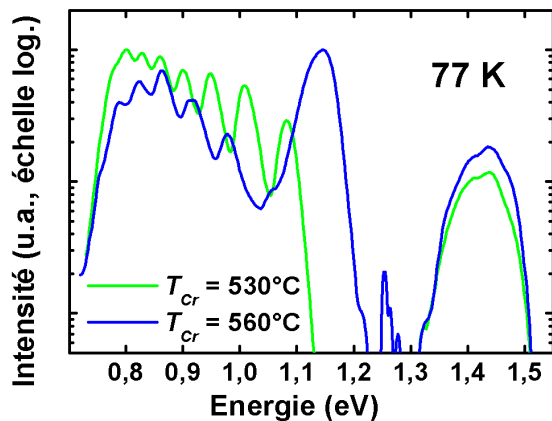


Figure 18 : Photoluminescence à basse température des échantillons In 2884 et In 2888. Le détecteur germanium coupe les spectres vers 0,77 eV. L'intensité est présentée en échelle logarithmique.

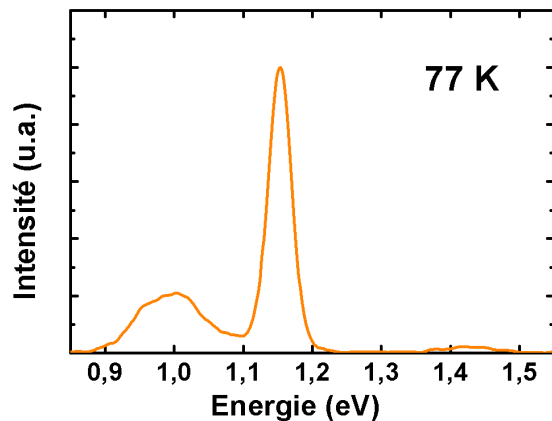


Figure 19 : Photoluminescence à basse température (détecteur germanium) de l'échantillon In 2889, obtenu avec une température de croissance de  $585^\circ\text{C}$ .

En continuant d'augmenter la température de croissance jusqu'à  $560^\circ\text{C}$  (échantillons In 2885 ( $T_{Cr} = 540^\circ\text{C}$ ), In 2886 ( $T_{Cr} = 550^\circ\text{C}$ ), et In 2888 ( $T_{Cr} = 560^\circ\text{C}$ )), l'émission des boîtes quantiques, autour de 0,75 eV, évolue peu. L'interprétation précise de la forme du spectre d'émission des boîtes est par ailleurs perturbée par le pic de l'émission du soufre du substrat. On peut cependant noter sur les spectres à basse température l'apparition de l'émission de la couche de mouillage autour de 1,15 eV lorsque l'on augmente la température de croissance

(iii) Dans la suite du manuscrit, nous ne parlerons plus que de boîtes ; nous ne précisons donc plus toujours densité "de boîte".

des boîtes (figures 12 et 18). Ce comportement semble indiquer une diminution de la densité lorsque la température de croissance augmente.

Enfin, à une température de croissance de 585°C (échantillon In 2889), l'émission change fortement. Le spectre de photoluminescence à température ambiante (figure 11) présente un intense pic autour de 0,91 eV avec une largeur à mi-hauteur de 135 meV. A basse température, le spectre de photoluminescence (figures 12 et 19) fait également apparaître l'émission d'une couche de mouillage. Le pic vers 0,91 eV pourrait donc provenir d'un confinement des porteurs dans des boîtes quantiques ou dans des fluctuations d'interface d'un puits quantique. Les fortes températures de croissance sont donc défavorables à l'obtention de boîtes quantiques, probablement en raison d'une forte désorption des boîtes lors de leur croissance ou de leur encapsulation.

### **3.1.d. Evolution de la morphologie des boîtes avec la température de croissance**

La figure 20 présente des images TEM en champ sombre des échantillons In 2812 ( $T_{Cr} = 530^\circ\text{C}$ ) et In 2888 ( $T_{Cr} = 560^\circ\text{C}$ ). L'échantillon In 2812 présente une densité de  $250 \times 10^8/\text{cm}^2$ . Les tailles latérales sont  $W_{min} = 19,2 \text{ nm}$  et  $W_{max} = 27,1 \text{ nm}$ . L'échantillon In 2888, épitaxié à plus haute température, présente une plus faible densité, d'environ  $66 \times 10^8/\text{cm}^2$ . Tandis que la densité diminue, la taille des boîtes quantiques augmente nettement : on mesure  $W_{min} = 30,2 \text{ nm}$  (dispersion relative de 11,5%) et  $W_{max} = 35,7 \text{ nm}$  (dispersion relative également de 11,5%). Cette augmentation des tailles latérale est probablement corrélée à la diminution de la densité : lorsque la densité diminue, la quantité de matériau "disponible" pour chaque boîte est plus importante. L'origine de la variation de densité et du changement de morphologie des boîtes quantiques sera discutée en détail dans la partie III.3.3.

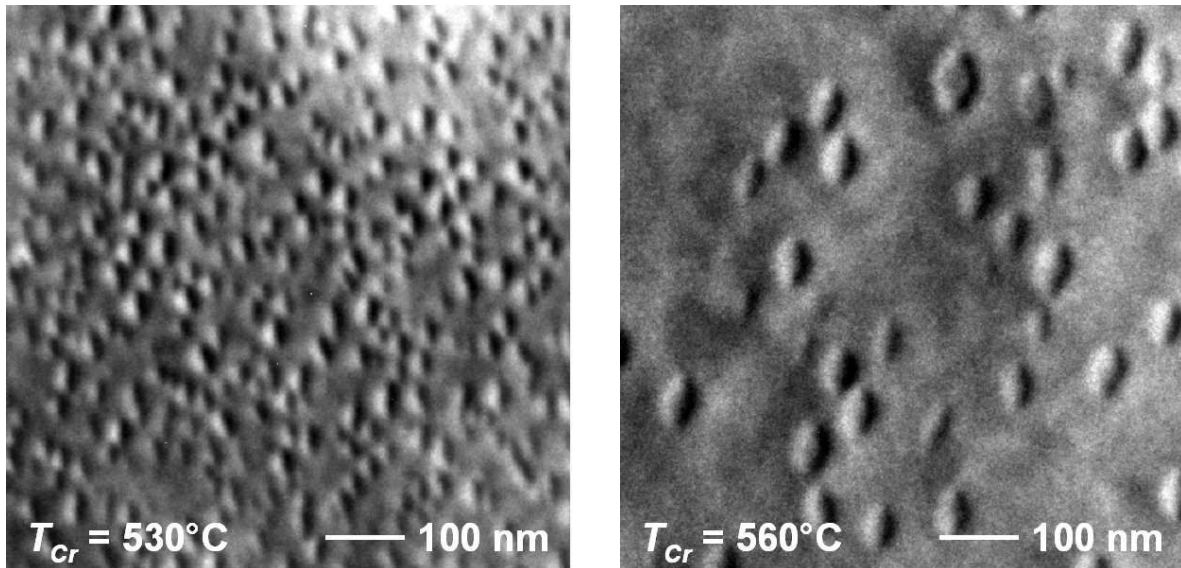


Figure 20 : vue TEM en champ sombre 220 des échantillons In 2812 et In 2888, obtenus avec des températures de croissance de 530°C et 560°C.

### 3.2. Observations complémentaires sur les échantillons épitaxiés sur le bâti D180

Nous avons mis en évidence l'importance de la température de croissance en faisant varier celle-ci sur une série d'échantillons épitaxiés sur l'ancien bâti. Pour choisir la bonne température de croissance sur le nouveau bâti, nous avons épitaxié des échantillons contenant plusieurs plans de boîtes quantiques obtenus à différentes températures de croissance. L'étude de ces échantillons va nous permettre d'une part de choisir la bonne température de croissance pour les boîtes quantiques et d'autre part de calibrer les vitesses de croissance sur le nouveau bâti.

Nous présentons par ailleurs ici les premiers échantillons à boîtes réalisés sur le bâti D180. Ceux-ci sont nommés "InP xxx". Les conditions de croissance de tous les échantillons du bâti D180 sont rassemblées dans l'annexe A.

#### 3.2.a. Etude de l'échantillon multiplan InP 21 et calibration des vitesses de croissance

La croissance des échantillons multiplans commence comme une séquence de croissance classique d'un échantillon à un plan de boîtes jusqu'au dépôt de la première couche d'InAs. L'InAs est recouvert sans arrêt de croissance par une couche d'InP qui fait office de couche d'encapsulation et d'espaceur entre les plans d'InAs. L'espaceur est donc épitaxié à la

même température de croissance que le plan d'InAs inférieur. Après la croissance de l'espaceur, la température de croissance est ajustée à la température voulue avant de déposer la couche d'InAs suivante. Cette séquence de croissance (InAs, InP, arrêt de croissance pour changer la température) est répétée pour chaque nouvelle température de croissance. L'épaisseur de l'espaceur est choisie assez grande pour minimiser l'influence du champ de contrainte créé par le plan de boîte inférieur sur la nucléation des boîtes de la couche supérieure. Pour minimiser encore l'influence de la contrainte entre les plans d'InAs contraints, les plans à basse température de croissance, générant peu de contraintes dans les couches supérieures (puits quantiques ou boîtes quantiques fines), sont épitaxiés en premier.

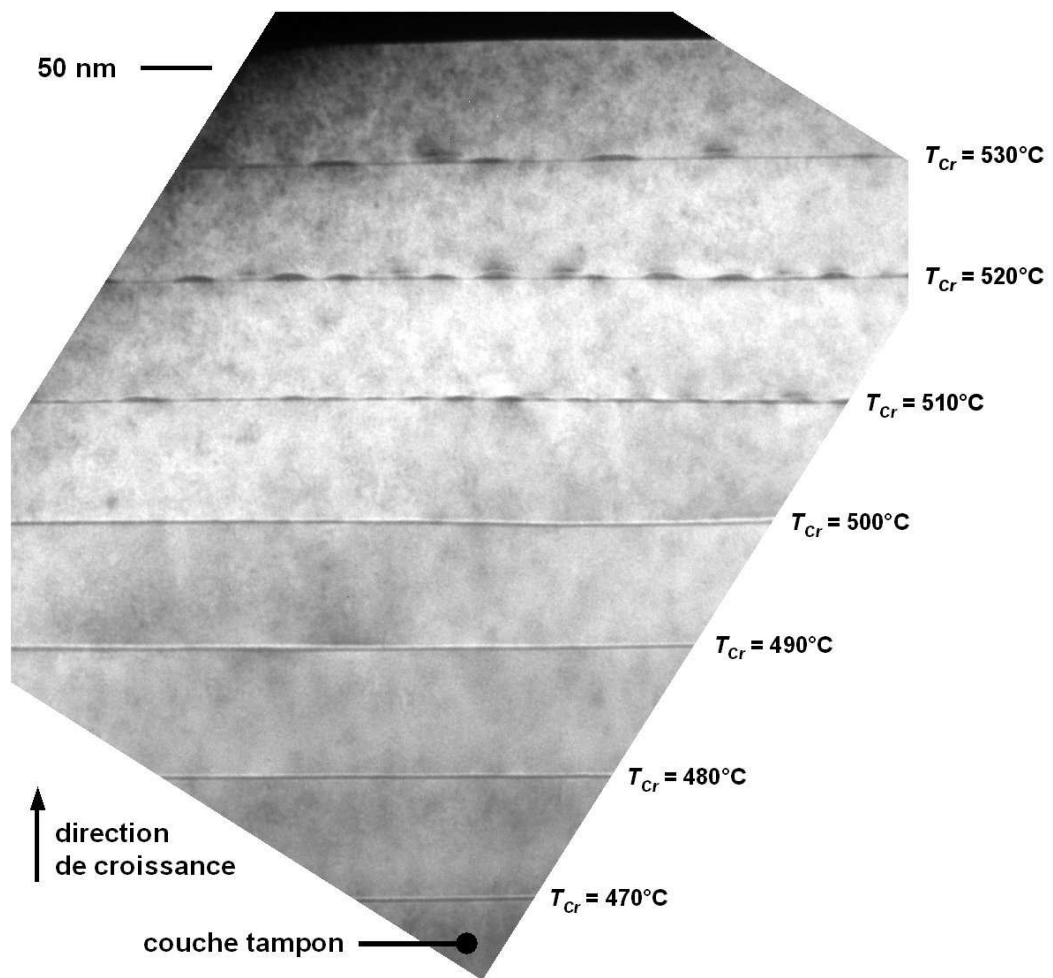


Figure 21 : Vue en coupe TEM de l'échantillon InP 21.

L'échantillon InP 21 contient 7 plans d'InAs épitaxiés à des températures de croissance variant par pas de 10°C entre 470 et 530°C. Nous rappelons que ces températures de croissance ne sont pas directement comparables à celles du D125 (voir II.1.4). Chaque plan d'InAs est obtenu par un dépôt d'InAs de 0,1 min sous un flux de TMI de 150 cc et sous un

flux d'arsine de 10 cc. Les espaceurs sont obtenus sous un flux de TMI identique (150 cc) et sous un flux de phosphine de 100 cc avec un temps de croissance constant de 8 min. La figure 21 présente une vue en coupe TEM de l'ensemble des plans.

Les trois plans épitaxiés aux températures les plus faibles sont bidimensionnels. On observe donc comme sur l'ancien bâti une absence de transition 2D-3D à basse température. A partir d'une température de croissance de 510 C, les couches d'InAs forment des boîtes quantiques. En augmentant la température de croissance de 20°C (c'est-à-dire de 510 à 530°C), la hauteur et la largeur des boîtes quantiques augmentent tandis que le nombre de boîtes visibles (et donc leur densité) semble diminuer. L'évolution de la morphologie des boîtes avec la température de croissance sera discutée dans la partie suivante.

Nous constatons que l'épaisseur des espaceurs ne varie pas avec la température de croissance. On mesure sur les différents espaceurs une épaisseur moyenne de  $83,0 \pm 2$  nm. La vitesse de croissance correspondante est  $V_{InP} = 0,59$  MC/s, soit  $V_{InP} = 0,23$  MC/min/cc. Dans nos conditions de croissance, la vitesse de croissance est limitée par le flux d'éléments III puisque les éléments V sont en excès (voir partie II.1.2). La vitesse de croissance est donc proportionnelle au flux d'éléments III avec cependant quelques limitations. A basse température de croissance, le rendement des réactions de craquage des précurseurs des éléments III et V peuvent diminuer, entraînant alors une diminution de la vitesse de croissance. A de trop fortes températures de croissance, les éléments III à la surface du substrat commencent à désorber, entraînant également une diminution de la vitesse de croissance (voir II.1.2).

Dans la gamme de température explorée sur l'échantillon InP 21, la vitesse de croissance de l'InP est constante. Cela semble indiquer que nous sommes entre ces deux températures limites, c'est-à-dire que dans notre gamme de température de croissance, les rendements des réactions de craquage du TMI (précurseur de l'élément III en défaut) sont quasiment constants et que la désorption des éléments III sur le substrat est faible. Puisque d'une part, la vitesse de croissance de l'InP est constante sur la gamme de température explorée, et que d'autre part, la vitesse de croissance de l'InAs est limitée de la même manière que celle de l'InP par le flux de TMI, le rendement des réactions de craquage et la désorption de l'indium, nous pensons que la vitesse de croissance de l'InAs est également constante dans cette gamme de température. Nous verrons dans la suite que la vitesse de croissance de l'InAs

influence fortement les propriétés des boîtes quantiques. Il est donc important de souligner ici que la vitesse de croissance de l'InAs est constante dans la gamme de température étudiée et que par conséquent, les résultats observés ici ne sont pas dus à des variations de vitesse de croissance.

Les trois premières couches d'InAs de l'échantillon InP 21, épitaxiés à 470, 480 et 490°C, sont bidimensionnelles. Il n'y a pas eu de transition de Stranski-Krastanow, de même que sur l'échantillon épitaxié à faible température de croissance sur l'ancien bâti. Sur cet échantillon, l'épaisseur de la couche d'InAs déduite de l'énergie d'émission était en très bon accord avec l'épaisseur nominale déposée calculée d'après de précédentes calibrations. Nous pouvons donc calibrer la vitesse de croissance de l'InAs en mesurant l'épaisseur des couches bidimensionnelles d'InP 21. La figure 22 présente une vue en coupe TEM haute résolution (conditions en "deux ondes" permettant l'observation de franges de réseau 002) de la première couche d'InP 21 ainsi que trois profils de contraste obtenus d'après ce type d'image TEM pour les trois premiers plans d'InP 21. En plus du contraste chimique, ces conditions d'imagerie font apparaître les plans atomiques 002. Les minima (ou les maxima) de contraste sont donc séparés d'une épaisseur d'une monocouche (une demi maille atomique). Les profils des trois couches sont assez semblables ce qui confirme dans cette gamme de température que la vitesse de l'InAs est constante, comme prévu dans le paragraphe précédent. La mesure précise de l'épaisseur de ces fines couches est difficile. Si l'interface InP/InAs inférieure est assez bien définie (à environ 1 MC près), l'interface InAs/InP supérieure est rendue plus diffuse par l'échange As/P et il est plus difficile de bien l'identifier. En fonction des critères choisis, le nombre de monocouches d'InAs comptés varie de 5 à 7 MC. Cette fourchette d'épaisseur nous donne une vitesse de croissance par unité de flux de TMI  $0,33 < V_{InAs}^F < 0,47$  MC/min/cc.

L'échantillon InP 28 contient une couche d'InAs bidimensionnelle épitaxiée dans des conditions de croissance proches de celles de la troisième couche d'InAs d'InP 21 ; seules changent le flux de TMI ( $F_{TMI} = 100$  cc) et le temps de dépôt ( $t_{InAs} = 0,132$  min), ce qui correspond à une épaisseur nominale inférieure de 12% à celle des couches d'InAs d'InP 21. Cet échantillon présente en photoluminescence à 77 K une émission autour de 0,93 eV. En supposant une incorporation de phosphore de 5% dans l'InAs, cette énergie d'émission correspond à un puits d'une épaisseur de 6,3 MC, ce qui nous donne une vitesse de croissance par unité de flux  $V_{InAs}^F \approx 0,48$  MC/min/cc, proche de l'estimation haute déduite des images TEM.

Nous choisissons donc finalement  $V_{InAs}^F = 0,47$  MC/min/cc, ce qui correspond à une vitesse de croissance sous 150 cc de TMI de  $V_{InAs} = 1,18$  MC/s. Dans la suite de ce travail, les vitesses de croissance de l'InAs et de l'InP pour des échantillons du nouveau bâti proviendront de ces calibrations.

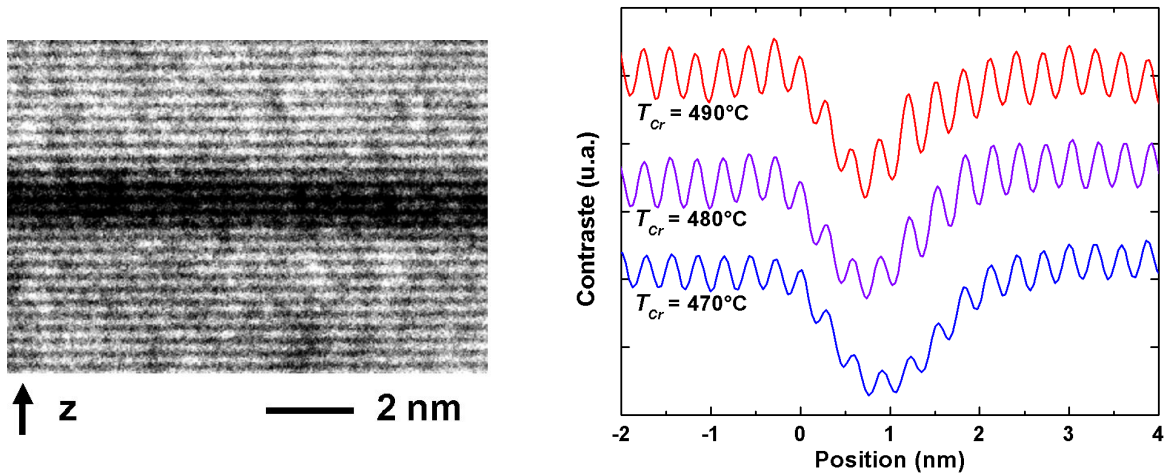


Figure 22 : Vue en coupe TEM haute résolution (deux ondes) de la première couche d'InAs de l'échantillon InP 21 et profils de contraste déduits de ce type d'image pour les trois premières couches d'InP 21.

### 3.2.b. Etude de l'évolution de la morphologie des boîtes avec la température de croissance

Nous avons observé sur l'échantillon InP 21 la formation de boîte sur trois plans d'InAs épitaxié à des températures comprises entre 510 et 520°C. Pour une analyse plus précise de l'évolution de la morphologie des boîtes, nous avons épitaxié un échantillon semblable à l'échantillon InP 21 mais explorant une gamme de température de croissance élargie. L'échantillon InP 30 est semblable à InP 21 mais il contient 11 couches d'InAs épitaxiées à des températures de croissance de 500 à 550°C variant par pas de 5°C. Etant donné le grand nombre de plans, les épaisseurs des espaceurs au-dessus de la couche d'InAs épitaxiée à 535°C a été augmentée à 160 nm.

La figure 23 présente une coupe TEM générale de l'échantillon InP 30. Pour des températures de croissance de 510 à 530°C, on retrouve à première vue des plans de boîtes quantiques semblables à ceux de l'échantillon InP 21. Des dislocations naissent au-dessus d'une boîte de la huitième couche d'InAs ( $T_{cr} = 535^{\circ}\text{C}$ ) et se propagent vers les couches supérieures. La faible densité de boîtes et la forte épaisseur nominale d'InAs favorise la formation de larges boîtes et l'apparition de dislocations.

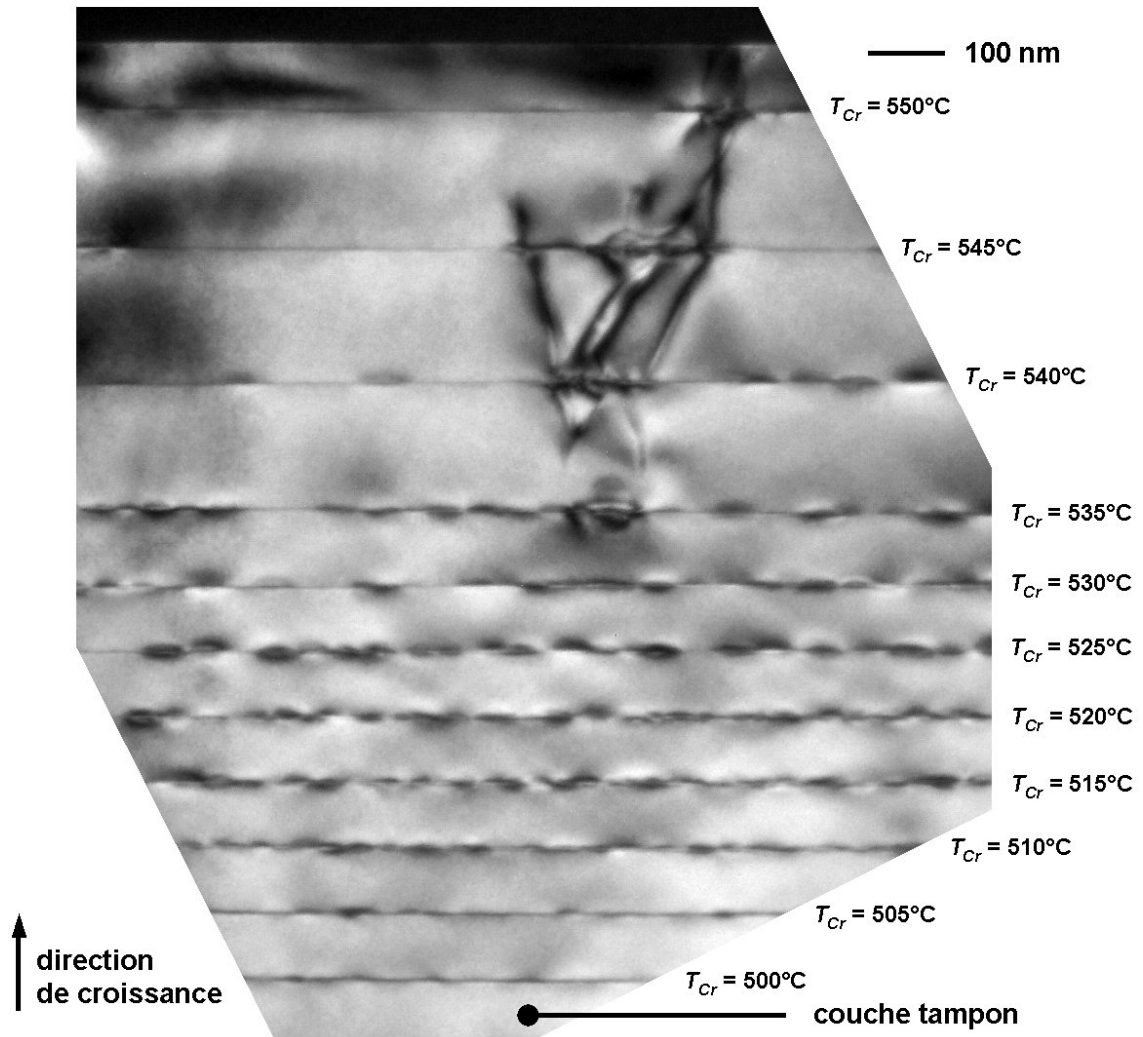
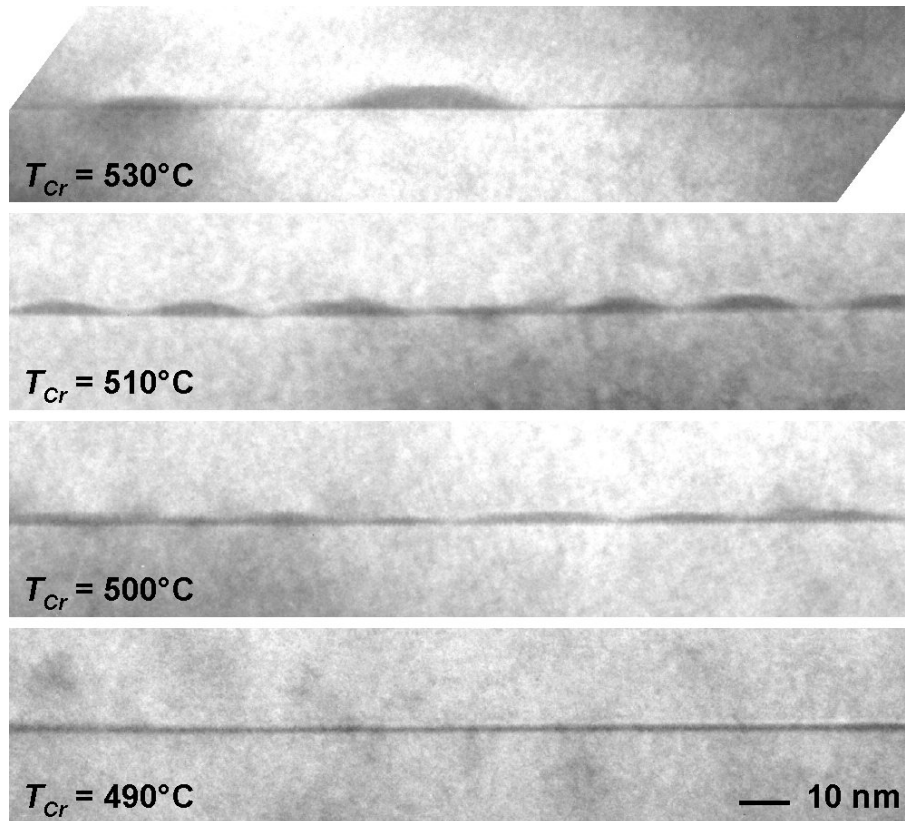


Figure 23 : Vue en coupe TEM de l'échantillon InP 30.

Tandis que sur l'échantillon InP 21, la couche d'InAs épitaxiée à  $500^{\circ}\text{C}$  était bidimensionnelle, celle d'InP 30 ne l'est pas. Les deux premières couches d'InP 30, épitaxiées à des températures de  $500$  et  $505^{\circ}\text{C}$ , présentent sur l'interface supérieure des fluctuations d'épaisseur qui semblent formées par accumulation de marches atomiques. Les fluctuations d'épaisseur, entre  $1$  et  $2,5$  nm, se répètent avec une période de l'ordre de  $25$  à  $30$  nm. Ces épaisseurs sont assez proches des épaisseurs déduites de l'émission par photoluminescence de l'échantillon In 2882, épitaxié à une température de croissance légèrement insuffisante pour obtenir la formation de boîtes. La distance caractéristique de fluctuation d'épaisseur est également assez semblable entre les deux échantillons. Il semble donc que les deux premiers plans de l'échantillon InP 30 contiennent des puits à fluctuations d'interfaces tels que ceux observés sur l'échantillon In 2882. La différence de morphologie entre les deux plans épitaxiés à  $500^{\circ}\text{C}$  sur InP 21 et InP 30 pourrait être due à de légères différences de contraintes dans les couches inférieures ou à de légères fluctuations des conditions de croissance. Les



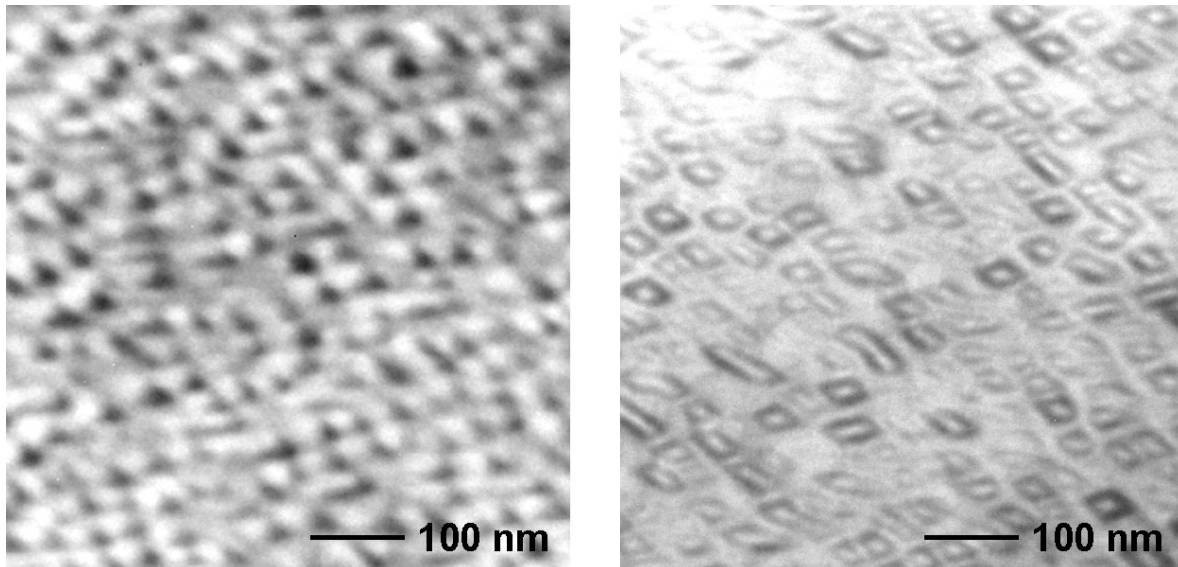
différences de morphologies pourraient également être accentuées par l'encapsulation (voir le chapitre IV).



**Figure 24 : Vue en coupe TEM de plans d'InAs épitaxiés à des températures de croissance de 490°C (échantillon InP 21), 500, 510 et 530°C (échantillon InP 30).**

A partir de 510°C, le dépôt d'InAs permet de former des boîtes quantiques facettées sur une couche de mouillage bien définie (figure 24). Les boîtes quantiques présentent des hauteurs allant jusqu'à 3,3 nm et des largeurs de l'ordre de 25 nm. Les faibles distances entre les boîtes quantiques indiquent une forte densité.

L'échantillon InP 42 contient un plan de boîtes quantiques épitaxié dans les mêmes conditions de croissance que le troisième plan d'InP 30 décrit dans le paragraphe précédent ( $T_{Cr} = 510^{\circ}\text{C}$ ). La figure 25 en présente des images TEM en champ clair et en champ sombre. L'image TEM en champ clair montre que nous obtenons bien des boîtes quantiques en forme de parallélogramme orienté selon des directions  $[\bar{1}\bar{3}0]$  et  $[3\bar{1}0]$  comme observé sur l'ancien bâti. Les boîtes quantiques présentent des tailles latérales  $W_{min} = 20,6$  nm et  $W_{max} = 27,9$  nm. L'échantillon présente une très forte densité de  $480 \times 10^8/\text{cm}^2$ . Les boîtes sont presque jointives, ce qui indique que la densité est proche du maximum.



**Figure 25 : Vue plane par TEM en champ sombre (à gauche) et en champ clair (à droite) de l'échantillon InP 42 ( $T_{Cr} = 510^{\circ}\text{C}$ ).**

Les plans d'InAs suivants, épitaxiés avec des températures de croissance croissantes, présentent tous des boîtes quantiques. Lorsque la température de croissance augmente, le nombre de boîtes visible sur chaque plan diminue. Dans le même temps, les boîtes quantiques sont plus larges et mieux définies ; on distingue alors nettement les facettes (figure 24). Nous avons mesuré les hauteurs des boîtes quantiques ou des fluctuations d'épaisseur sur les différents plans d'InAs de l'échantillon InP 30. La figure 26 présente la moyenne des hauteurs mesurées sur les différents plans en fonction de leur température de croissance. On peut décomposer la variation de hauteur en fonction de la température de croissance en trois régimes. A basse température de croissance ( $T_{Cr} \leq 505^{\circ}\text{C}$ , partie a sur la figure 26), se forment des fluctuations d'épaisseur de la couche d'InAs dont les hauteurs varient peu dans la faible gamme de température où elles se forment. En augmentant la température de croissance, on commence à former des boîtes quantiques en forte densité, et lorsque la température augmente encore, la densité diminue. A quantité d'InAs déposée égale et à épaisseur de la couche de mouillage constante, la quantité de matériau alimentant la croissance de chaque boîte augmente. Pour  $510 \leq T_{Cr} \leq 520^{\circ}\text{C}$  (partie b sur la figure 26), l'augmentation de la quantité d'InAs disponible se traduit par une augmentation de la hauteur des boîtes, ce qui semble indiquer une croissance de boîtes en forme de pyramide facettée dont la hauteur augmente avec la largeur. A plus haute température de croissance, ( $525 \leq T_{Cr} \leq 535^{\circ}\text{C}$ , partie c sur la figure 26), la hauteur des boîtes cesse d'augmenter avec la température. Dans cette gamme de température, on observe toujours sur les coupes TEM une diminution de la densité de boîtes

lorsque la température augmente. Nous nous attendons donc à observer une augmentation du volume et des hauteurs des boîtes, contrairement à ce qui est observé ici. Nous discutons de cette "saturation" des hauteurs dans la partie suivante.

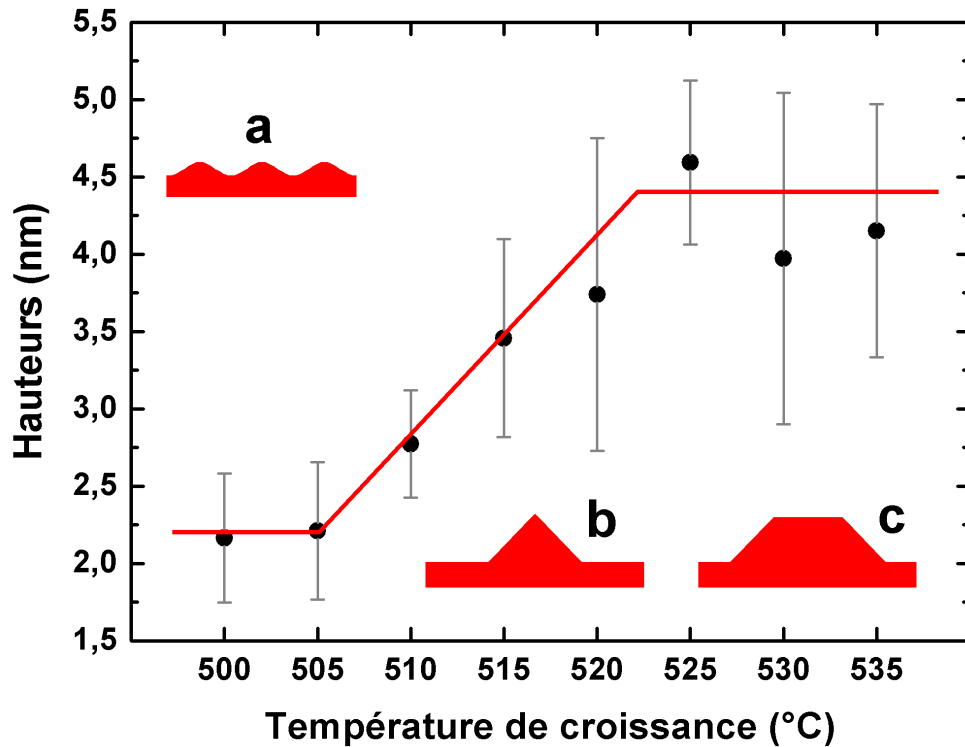


Figure 26 : hauteurs moyennes des boîtes quantiques ou des fluctuations d'épaisseur des plans d'InAs en fonction de leur température de croissance.

### 3.2.c. Comparaison des effets de la température avec ceux de l'augmentation de l'épaisseur nominale d'InAs

En faisant varier la température de croissance, nous observons une évolution de la forme des boîtes se traduisant notamment par une saturation de leur hauteur à haute température de croissance. Nous avons attribué cette évolution de la morphologie des boîtes à l'augmentation de la quantité de matériau alimentant la croissance de chaque boîte lorsque la densité diminue en raison de l'augmentation de la température de croissance. Nous avons vérifié cette hypothèse par la suite en faisant varier l'épaisseur déposée sur une série d'échantillons à boîtes quantiques émettant autour de 0,6 eV.

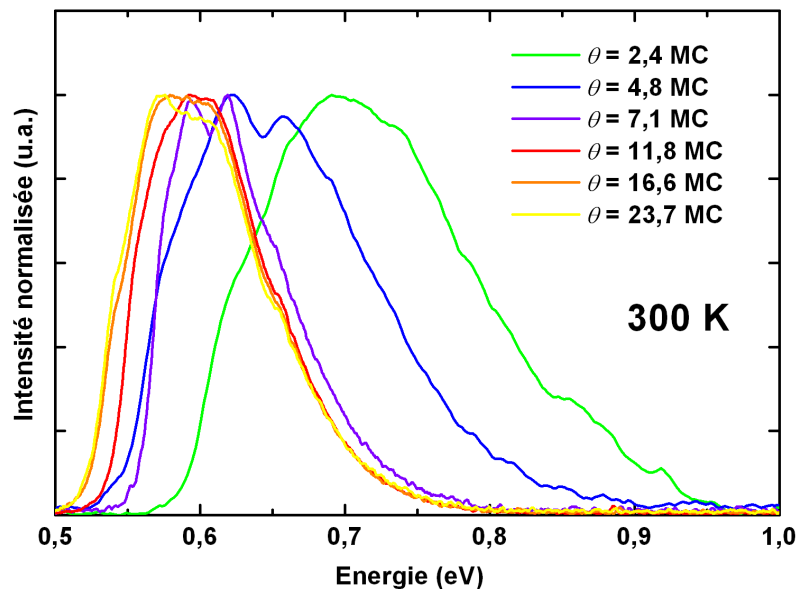
Les boîtes quantiques de la série d'échantillons étudiés sont épitaxiées avec une vitesse de croissance de 0,39 MC/s et des temps de dépôt variant entre 0,1 et 1 min, ce qui correspond à des épaisseurs nominales d'InAs variant de 2,4 à 23,6 MC. Les boîtes sont encapsulées avec

une vitesse de croissance de 0,6 MC/s et sous un flux de phosphine de 300 cc. Les conditions de croissance sont résumées dans le tableau 4.

Echantillon	Epaisseur nominale ( $\theta$ )	Autres paramètres de croissance
InP 270	2,4 MC	Substrat InP:Fe $T_{Cr} = 510^{\circ}\text{C}$ InAs : $V_{InAs} = 0,39 \text{ MC/s}$ $F_{AsH3} = 10 \text{ cc}$ Encapsulation : $V_{cap} = 0,6 \text{ MC/s}$ $F_{PH3} = 300 \text{ cc}$
InP 269	4,8 MC	
InP 165	7,1 MC	
InP 173	11,8 MC	
InP 176	16,6 MC	
InP 177	23,6 MC	

**Tableau 4 : Paramètres de croissance de la série d'échantillons étudiés.**

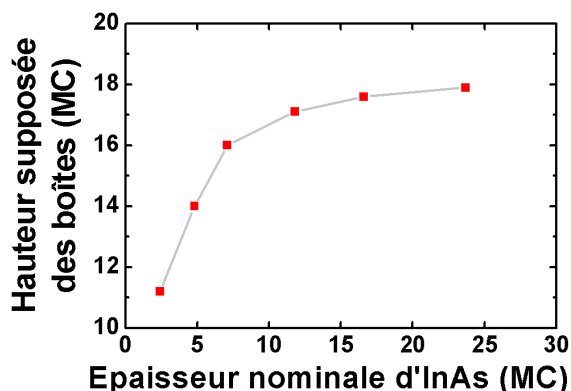
Les spectres de photoluminescence sont présentés sur la figure 27. Pour une épaisseur nominale de 2,4 MC, les boîtes quantiques émettent autour de 0,7 eV. Dans un premier temps, l'augmentation de l'épaisseur nominale d'InAs se traduit par un décalage de l'émission vers les basses énergies jusqu'à environ 0,6 eV ( $\theta = 4,8$  et 7,1 MC). Au-delà d'une épaisseur nominale de l'ordre de 7 MC, l'énergie d'émission reste assez stable. On ne note qu'un léger décalage d'environ 20 meV vers les basses énergies.



**Figure 27 : Spectres de photoluminescence d'échantillons épitaxiés avec différentes épaisseurs nominales d'InAs (détecteur MCT).**

Diverses études ont montré que la densité de boîtes InAs/GaAs augmente et sature rapidement avec l'épaisseur nominale [13]. Nous pensons que la densité de boîtes InAs/InP de

la série d'échantillon présentée ici varie peu avec l'épaisseur nominale d'InAs (à l'exception peut-être de l'échantillon obtenu avec une faible épaisseur nominale de 2,4 MC). Si la densité varie encore légèrement dans cette série d'échantillon, cette variation est certainement plus faible que la variation de l'épaisseur nominale d'InAs déposée ( $\times 10$ ). Par conséquent, en augmentant l'épaisseur nominale d'InAs, nous augmentons la quantité de matériau alimentant la croissance de chaque boîte.



**Figure 28 : Hauteur des boîtes quantiques estimée d'après l'énergie de photoluminescence à température ambiante d'échantillons contenant différentes épaisseurs nominales d'InAs**

Le comportement de l'émission des boîtes observé ici semble bien correspondre au comportement des hauteurs des boîtes obtenu en faisant varier la température de croissance (voir la figure 26) : l'augmentation du volume de matériau disponible entraîne une augmentation des hauteurs (réduction de l'énergie d'émission) jusqu'à atteindre une saturation (énergie d'émission constante). Toujours en approximant l'énergie d'émission des boîtes par celle d'un puits quantique de même épaisseur et à partir des spectres de la figure 27, nous pouvons estimer la hauteur moyenne des boîtes. Pour décrire l'évolution des hauteurs à partir de l'énergie de photoluminescence des spectres larges et parfois structurés, nous considérons la moyenne des énergies d'émission à mi-hauteur à gauche et à droite du spectre. Nous avons tracé les hauteurs des boîtes ainsi estimées sur la figure 28. Pour de faibles épaisseurs nominales (2,4, 4,8, et 7,1 MC), la hauteur des boîtes augmente rapidement. Entre les deux échantillons à faibles épaisseurs nominales, on relève une augmentation de hauteur de 2,8 MC, soit une augmentation de hauteur des boîtes de l'ordre de 1,2 MC par monocouche nominale d'InAs déposé. Dans cette gamme d'épaisseur nominale, les boîtes sont probablement en forme de pyramide. Leur hauteur augmente avec leur volume, ce qui se traduit par le décalage de l'émission vers les basses énergies. Lorsque l'épaisseur nominale augmente encore on observe une saturation des hauteurs. Entre les deux échantillons présentant les plus fortes épaisseurs nominales, on relève une augmentation de hauteur de 0,3 MC, soit une augmentation de hauteur des boîtes de l'ordre de 0,04 MC par monocouche

nominale d'InAs déposé. Cette variation est environ 30 fois plus faible que la variation de hauteur observée pour les plus faibles épaisseurs nominales.

La nette augmentation de hauteur des boîtes lorsque la quantité de matériau alimentant leur croissance augmente est cohérente avec la forme de pyramide proposée pour les boîtes dans le chapitre II. En revanche, la saturation des hauteurs des boîtes pour de fortes quantités de matériau alimentant leur croissance est plus surprenante.

Nous pouvons expliquer la saturation des hauteurs des boîtes par un changement de forme au-delà d'un certain volume. Dans ce cas, la croissance des boîtes commencerait avec une forme de pyramide (hauteur proportionnelle à la largeur), puis à partir d'un certain volume, la croissance des boîtes se ferait majoritairement latéralement. Les boîtes présenteraient alors une forme de pyramide plus complexe laissant apparaître de nouveaux types de facettes à son sommet, voire une forme de pyramide tronquée présentant une facette (001) à son sommet. La hauteur des boîtes varierait alors peu (voire pas) avec leur volume. Nous pensons cependant qu'une telle forme de boîte est moins favorable à la relaxation des contraintes qu'une forme de pyramide non tronquée.

Nous avons cependant mis en évidence dans le chapitre II une forte désorption du sommet des boîtes lors de l'encapsulation. Nous pensons qu'une forte désorption du sommet des boîtes les plus volumineuses est à l'origine d'une forte abrasion de celles-ci lors de l'encapsulation. Une forte désorption du sommet des boîtes semble par ailleurs évidente lorsque l'on compare les épaisseurs nominales déposées et les hauteurs des boîtes déduites de la photoluminescence. On constate en particulier que pour une épaisseur nominale de 23,7 MC, la photoluminescence indique une hauteur des boîtes d'environ 18 MC. Quelle que puisse être la densité de boîtes sur cet échantillon, le bilan de matière est négatif : on dépose plus d'InAs qu'il n'en reste après encapsulation, ce qui met en évidence une forte désorption des boîtes les plus volumineuses.

L'étude de cette série d'échantillon permet de décrire l'évolution des hauteurs des boîtes lorsque l'on augmente l'épaisseur nominale d'InAs. Pour de faible épaisseur d'InAs, les boîtes sont en forme de pyramide dont les hauteurs augmentent avec le volume des boîtes. Lorsque l'épaisseur déposée augmente, on forme des boîtes plus volumineuses. Lors de

l'encapsulation, les boîtes volumineuses semblent subir une forte désorption à l'origine d'une saturation de la hauteur des boîtes après encapsulation.

Lorsque nous augmentons la température de croissance, nous diminuons la densité de boîtes ce qui augmente leur volume. L'augmentation du volume des boîtes par une augmentation de la température de croissance entraîne les mêmes effets que ceux dus à une augmentation de l'épaisseur nominale.

### 3.2.d. Choix de la température de croissance sur le bâti D180

Les échantillons InP 42 et InP 40 contiennent chacun un plan de boîtes quantiques épitaxié dans les mêmes conditions de croissance que le troisième plan d'InP 30 pour InP 42 ( $T_{Cr} = 510^{\circ}\text{C}$ ), et dans les mêmes conditions de croissance que le cinquième plan d'InP 30 pour InP 40 ( $T_{Cr} = 520^{\circ}\text{C}$ ). Les spectres de photoluminescence à température ambiante de ces deux échantillons sont présentés sur la figure 29. L'échantillon épitaxié à  $510^{\circ}\text{C}$  présente une émission autour de 0,75 eV. L'échantillon obtenu à plus haute température ( $520^{\circ}\text{C}$ ) présente une émission à plus basse énergie (0,66 eV) due à l'augmentation des hauteurs des boîtes mise en évidence précédemment.

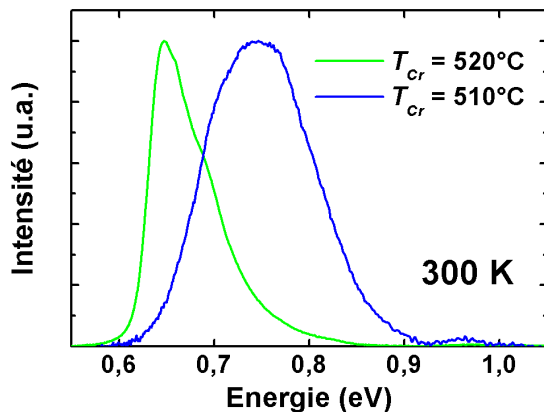


Figure 29 : Photoluminescence à température ambiante (détecteur InGaAs) des échantillons InP 40 ( $T_{Cr} = 520^{\circ}\text{C}$ ) et InP 42 ( $T_{Cr} = 510^{\circ}\text{C}$ ).

Nous avons par ailleurs vu que pour une température de croissance de  $510^{\circ}\text{C}$ , la densité de boîtes semble maximale (d'après l'échantillon InP 21). On mesure sur les images TEM de l'échantillon InP 42 (figure 25) une densité de  $480 \times 10^8/\text{cm}^2$ . La température de croissance de  $510^{\circ}\text{C}$  permet donc d'obtenir une forte densité de boîtes émettant à une énergie proche des 0,8 eV visés. Nous avons donc fixé la température de croissance des boîtes sur le bâti D180 à  $510^{\circ}\text{C}$  pour la suite de l'étude.

### 3.3. Synthèse sur l'influence de la température de croissance

Nous avons étudié des couches d'InAs épitaxiées à différentes températures de croissance sur les deux bâtis. L'ensemble des observations montre qu'il existe une température de croissance limite au-delà de laquelle on peut former des boîtes quantiques. Au-dessus de cette température limite, l'augmentation de la température de croissance entraîne une diminution de la densité. La diminution de la densité lorsque la température de croissance augmente a déjà été observée dans divers systèmes de boîtes quantiques, notamment Ge/Si et InAs/GaAs. Ce comportement est le plus souvent expliqué par des raisons cinétiques : lorsque la température de croissance augmente, la diffusivité des adatoms à la surface du substrat augmente. Les adatoms, plus mobiles, peuvent parcourir de plus grandes distances avant de nucléer ce qui diminue la densité. Nous avons vérifié que dans notre gamme de température de croissance, les vitesses de croissance de l'InAs et de l'InP étaient constantes, ce qui indique une stabilité des conditions de croissance (réaction de craquage du TMI ou désorption des adatoms) lorsque la température varie. La variation de densité semble donc être expliquée par la cinétique. Pour vérifier le caractère cinétique de ce comportement et aller plus loin dans l'interprétation des résultats, nous allons essayer de quantifier les variations de densité observées.

#### 3.3.a. Analyse quantitative de l'évolution de la densité

Nous allons proposer ici une description simple de l'évolution de la densité en fonction de la température et surtout de la vitesse de croissance. Cette description est dérivée d'un modèle proposé par Ramachandran *et al.* [14] ; les deux modèles aboutissent au même résultat mais le modèle présenté ici repose sur des hypothèses plus précises.

Nous rappelons d'abord que dans les modèles classiques de croissance, la diffusion des adatoms adsorbés (*i.e.* ils occupent un site cristallographique de surface) sur le substrat se fait par un processus thermiquement activé de saut d'un site cristallographique à un autre. Le coefficient de diffusion  $D$  s'écrit :

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (\text{éq. 3.1})$$

avec  $E_a$  l'énergie d'activation du saut d'un site à l'autre et  $D_0$  une constante dépendant de la distance inter-site et de fréquences de vibrations atomiques de l'adatome. L'adatome diffuse



sur le substrat pendant un temps de diffusion (ou temps d'incorporation)  $\tau$  avant de nucléer. Pendant ce temps, il balaye une surface de diffusion moyenne  $S_d = D \cdot \tau$  (éq. 3.2) et parcourt une longueur de diffusion moyenne  $\lambda_d = \sqrt{D \cdot \tau}$  (éq. 3.3).

Dans nos conditions de croissance limitées par les éléments III, la cinétique est limitée par les adatoms d'éléments III. Notre modèle ne considère donc que les adatoms d'indium (dans la suite, on ne précisera plus adatome "d'indium"). Nous supposons que le flux d'adatoms arrivant dans la couche limite  $F$  est constant tout au long de la croissance. Cette hypothèse est cohérente avec l'indépendance de la vitesse de croissance par rapport à la température observée sur les échantillons multiplans. Avant la transition de croissance de Stranski-Krastanow, nous avons une croissance bidimensionnelle. Dans cette phase, les adatoms diffusent sur la surface de croissance jusqu'à nucléation spontanée ou bien sur un bord de marche atomique. Le temps d'incorporation des adatoms dépend de la morphologie de la surface, laquelle peut évoluer au cours de la croissance bidimensionnelle. A la fin de la phase de croissance bidimensionnelle, le temps d'incorporation  $\tau_f$  fixe la supersaturation (nombre d'adatome par unité de surface) à la surface du substrat :  $G_f = F \cdot \tau_f$  (éq. 3.4). Les boîtes quantiques étant en général épitaxiées à plutôt basse température de croissance, le temps d'incorporation est long et la supersaturation qui en résulte est forte. Au-delà d'une épaisseur critique, la formation d'îlots devient possible d'un point de vue énergétique : les adatoms peuvent alors nucléer par formation d'îlots. Nous supposons que les phénomènes cinétiques limitant la densité de boîtes ont lieu lors d'une phase de nucléation rapide des îlots après que l'épaisseur critique ait été dépassée. La surface accessible pour un adatome étant  $S_d = D \cdot \tau$ , la densité d'îlots formés lors de cette phase de nucléation est de l'ordre de :

$$N = \frac{1}{D \cdot \tau} . \quad (\text{éq. 3.5})$$

Au début de la phase de nucléation, nous supposons que la probabilité de nucléation par unité de temps est proportionnelle à la supersaturation initiale  $G_f$  [16], ce qui peut également s'écrire :  $\tau = k/G_f$  (éq. 3.6). Nous pouvons maintenant écrire la densité d'îlots formés à partir des équations 3.4 à 3.6 :

$$N = \frac{F \cdot \tau_f}{D \cdot k} . \quad (\text{éq. 3.7})$$

La densité d'îlots dépend donc du temps de diffusion des adatoms lors de la croissance bidimensionnelle qui fixe la supersaturation de la surface en adatoms juste avant la nucléation.  $\tau_f$  dépend du taux de nucléation spontané et de la densité de marches à la surface du substrat. Les îlots formés deviennent de nouveaux sites de nucléation privilégiés. La nucléation des adatoms est alors facilitée ce qui diminue rapidement la supersaturation de la surface. La chute de la supersaturation empêchant la formation de nouveaux îlots, la densité finale est égale à la densité d'îlots formés lors de cette phase de nucléation rapide (éq. 3.7). En explicitant  $D$  (éq. 3.1) dans l'éq. 3.5, on obtient la densité en fonction de la température et du flux d'éléments III (c'est-à-dire en fonction de la vitesse de croissance) :

$$N = \frac{\tau_f}{D_0 \cdot k} \cdot F \cdot \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right). \quad (\text{éq. 3.8})$$

Nous retrouvons un comportement identique à celui proposé par Ramachandran *et al.* [14] :

$$N \propto F \cdot \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right). \quad (\text{éq. 3.9})$$

Dans le modèle proposé par Shiramine *et al.* [15], la densité finale de boîtes quantiques résulte d'un processus de nucléation "plus lent" où la longueur de diffusion atteint un équilibre. La densité est alors :

$$N \propto \sqrt{F} \cdot \exp\left(\frac{E_a}{2 k_B T}\right). \quad (\text{éq. 3.10})$$

Enfin, dans le modèle de Seifert *et al.* [16], les boîtes quantiques sont formées à partir d'une couche bidimensionnelle métastable. La dépendance en température de la densité est gouvernée par la nucléation thermiquement activée de celles-ci :

$$N \propto \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (\text{éq. 3.11})$$

où  $\Delta E$  est la différence entre l'énergie de la couche bidimensionnelle métastable et l'énergie barrière de nucléation des boîtes.

Les trois comportements de la densité par rapport à la température de croissance présentés ici sont thermiquement activés. L'étude de l'évolution de la densité avec la température ne va donc pas nous permettre de vérifier notre modèle. En revanche, l'étude de la variation de la densité avec la vitesse de croissance prouvera l'adéquation de notre modèle pour décrire la croissance de nos boîtes ; nous allons donc commenter l'influence de la température de croissance sur la formation des boîtes quantiques à l'aide de ce modèle.

Notre équipe a déjà travaillé sur des boîtes quantiques InAs/GaAs(001) [17]. Celles-ci ont également été développées sur le bâti D125. L'étude de ces boîtes quantiques a montré que la variation de la densité avec la température était également limitée par la cinétique. Nous avons tracé sur un diagramme d'Arrhenius les densités des boîtes quantiques InAs/GaAs(001) (figure 30). La densité des boîtes évolue selon une loi exponentielle telle que celle de l'éq. 3.6. Nous avons également placé sur ce graphique les densités des boîtes InAs/InP(001) des échantillons In 2812 et In 2888. Les densités des boîtes quantiques dans les deux systèmes ont des comportements assez semblables. Les coefficients directeurs nous permettent de déduire  $E_a = 2,4$  eV pour les boîtes sur GaAs et  $E_a = 2,6$  eV pour les boîtes sur InP(001).

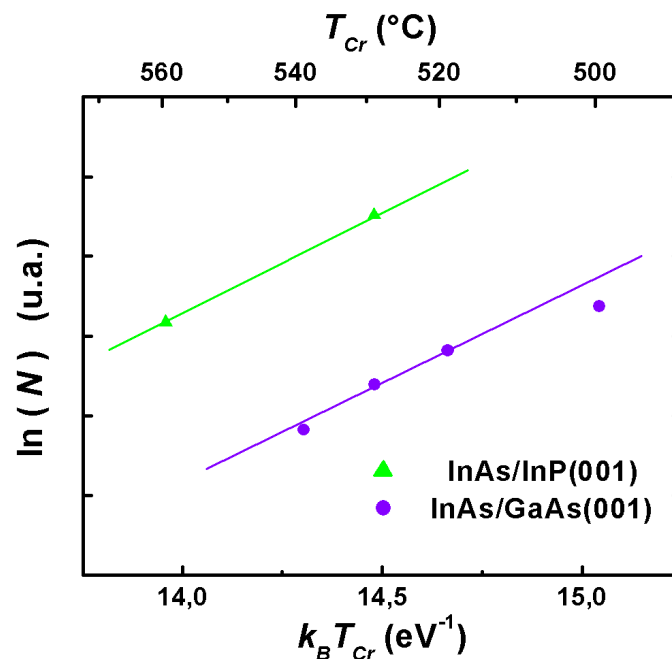


Figure 30 : Tracé d'Arrhenius de la densité de boîtes quantiques InAs/GaAs(001) et InAs/InP(001).

Les évolutions des densités de boîtes InAs sur GaAs(001) et sur InP(001) semblent bien suivre le comportement prévu par notre modèle. Ceci est vérifié par les énergies d'activation de la diffusion très proches pour les deux systèmes de boîtes dont les densités sont toutes deux limitées par la diffusion des adatoms d'indium sur une surface d'InAs.

La densité de boîtes étant limitée par la diffusion des adatoms au début de la phase de nucléation, nous pouvons déduire la longueur de diffusion  $\lambda_d$  à partir de la densité :  $2 \cdot \lambda_d \approx N^{-1/2}$ . Il s'agit ici d'une longueur de diffusion "effective", correspondant à la longueur moyenne sur laquelle les adatoms ont diffusé avant nucléation. On obtient ainsi  $\lambda_d \approx 32$  nm

pour l'échantillon In 2812 et  $\lambda_d \approx 62$  nm pour l'échantillon In 2888. Connaissant  $\lambda_d$  à une température et  $E_a$ , on peut déduire de l'éq. 3.1 la longueur de diffusion à d'autres températures. Nous avons observé sur des échantillons obtenus sur les deux bâtis qu'il existe une température de croissance en deçà de laquelle on ne forme plus des boîtes quantiques mais une simple couche bidimensionnelle. Le changement de morphologie s'observe sur une plage de température de l'ordre de 10 à 20°C. Nous pouvons expliquer l'absence de formation de boîtes à faible température par des arguments cinétiques. Par exemple sur le D125, pour  $T_{Cr} = 530^\circ\text{C}$ , on forme des boîtes quantiques en fortes densités (In 2812 et In 2884) grâce à une faible longueur de diffusion ( $\lambda_d \approx 32$  nm). Lorsque l'on réduit la température de croissance de 20°C (In 2883), la longueur de diffusion est réduite de moitié, soit  $\lambda_d \approx 16$  nm. La diminution de la longueur de diffusion réduit la surface de capture des adatoms, ce qui réduit finalement la quantité de matériau disponible pour former un îlot au quart de la quantité disponible 20°C plus haut. En somme, la longueur de diffusion devient inférieure aux tailles latérales des boîtes quantiques tandis que la quantité de matériau par boîte est divisé par 4. Ces deux raisons peuvent expliquer l'absence de formation de boîtes quantiques à basse température (*i.e.* température inférieure d'au moins 20°C à la plus basse température de croissance de boîte).

Les deux raisons évoquées ici pour expliquer l'absence de formation de boîtes quantiques à basse température sont cependant discutables. D'une part, pour l'échantillon In 2882, épitaxié à une température de croissance intermédiaire, la longueur de diffusion prévue ( $\lambda_d \approx 22$  nm) semble rester compatible avec la formation de boîtes, d'autant plus que celles-ci, formées avec deux fois moins de matériau, présenteraient des tailles plus petites. Pourtant, celui-ci ne présente pas de boîtes mais simplement des fluctuations d'interface. D'autre part, les plans d'InAs des échantillons InP 21 ou InP 30 ont une épaisseur nominale de 7,1 MC. Si la réduction de la quantité de matériau disponible par îlot (de l'ordre de 50%) empêche la formation de boîtes quantiques lorsque la température de croissance diminue, nous ne devrions pas observer de formation de boîtes quantiques lorsque l'on réduit l'épaisseur nominale d'InAs de moitié tout en maintenant la température de croissance à 510°C. Pourtant, des échantillons contenant des épaisseurs nominales d'InAs trois fois moindres (voir par exemple les échantillons InP 87 à 89 dans la partie III.4.2) présentent bien des boîtes quantiques. Nos explications cinétiques ne suffisent donc pas pour décrire correctement l'absence de formation de boîtes sur certains échantillons (In 2882 par exemple).

Nous avons mis en évidence l'importance de l'encapsulation dès les premières caractérisations (chapitre II). Le plan d'InAs de l'échantillon In 2882 et les deux premiers plans d'InAs de l'échantillon InP 30 présentent des couches bidimensionnelles rugueuses (puits à fluctuation d'interface). Nous pensons que ces plans pourraient avoir contenu des petites boîtes quantiques avant encapsulation. Les puits à fluctuation d'interface que nous observons à la place (vue plane par TEM de l'échantillon In 2882 ou coupe TEM de l'échantillon InP 30, couches 1 et 2) proviendraient alors d'une transformation de ces petites boîtes quantiques lors de l'encapsulation. La température critique de formation de boîtes quantiques a donc peut-être été surestimée d'environ 10°C, c'est-à-dire de la gamme de température où l'on a observé des puits à fluctuation d'interface peut-être formées par transformation de plans de boîtes quantiques lors de l'encapsulation. Finalement, la température critique de formation de boîtes quantiques est d'environ 530°C sur le bâti D125 et d'environ 500°C sur le bâti D180. L'explication cinétique de l'absence de formation de boîtes quantiques à basse température de croissance devient alors cohérente avec le reste des observations présentées dans cette partie et dans le reste du manuscrit.

### **3.3.b. Synthèse**

Nous pouvons maintenant résumer l'ensemble des résultats obtenus sur l'influence de la température de croissance sur la morphologie des boîtes.

A basse température de croissance ( $T_{Cr} < 500^\circ\text{C}$  sur le bâti D180), la formation d'îlots stables n'est pas possible en raison de la trop faible mobilité des adatoms d'indium à la surface du substrat qui ne permet pas de former des îlots de taille critique. Le dépôt d'InAs ne forme qu'un puits quantique (émission autour de 1,05 eV). A partir d'une température critique, la mobilité des adatoms devient suffisante pour former des îlots stables. Les îlots se forment lors d'une phase de nucléation rapide. Leur densité dépend de la longueur de diffusion des adatoms, laquelle dépend de la supersaturation au début de la phase de nucléation (qui elle-même dépend de la vitesse de croissance) et de la mobilité des adatoms.

Lorsque la température de croissance augmente ( $T_{Cr} \approx 500^\circ\text{C}$ ), la mobilité des adatoms augmente, ce qui réduit la densité. A la plus faible température de croissance permettant la formation de boîtes, la densité est maximale et celles-ci sont très petites. Lorsque l'on encapsule ces petites boîtes quantiques, des mécanismes d'encapsulation (décrits

dans le chapitre suivant) peuvent les transformer en structures denses, peu épaisses et peu contraintes apparaissant sous forme de fluctuations d'épaisseur (émission entre 0,8 et 1,05 eV).

En augmentant légèrement la température ( $510 \leq T_{Cr} \leq 520^\circ\text{C}$ ), la densité diminue tandis que le volume et la taille des boîtes quantiques augmente. Les boîtes quantiques, encore de petits volumes, sont en formes de pyramide dont les hauteurs augmentent avec la quantité d'InAs les formant. On obtient des boîtes suffisamment hautes "résistant" à l'encapsulation ; leur émission est alors autour de 0,75 eV. Lorsque la température augmente, la densité diminue et le volume de chaque boîte augmente. La hauteur des boîtes, toujours en forme de pyramide, augmente et l'émission des boîtes se décale vers les basses énergies.

Nous avons mis en évidence dans le chapitre II une désorption du sommet des boîtes lors de l'encapsulation. Nous pensons que cette désorption du sommet des boîtes est d'autant plus importante que les boîtes sont volumineuses. Lorsque la température continue d'augmenter, les boîtes de plus en plus volumineuses subissent une désorption de plus en plus importante. A partir d'une certaine température ( $T_{Cr} > 520^\circ\text{C}$ ), l'augmentation de volume des boîtes semble s'équilibrer avec les phénomènes de désorption et l'on observe plus de variation de hauteur des boîtes avec la température de croissance.

Lorsque la température de croissance est encore augmentée, les phénomènes de désorption des boîtes lors de leur encapsulation (et peut-être dans une moindre mesure lors de leur formation) deviennent de plus en plus important. Pour de trop fortes températures de croissance, les boîtes désorbent totalement lors de l'encapsulation.

## 4. Influence de la vitesse de croissance

En étudiant l'influence de la température de croissance sur la morphologie et sur l'émission des boîtes quantiques, nous avons mis en évidence l'importance des effets cinétiques sur leur formation. Nous avons en particulier montré qu'à faible température de croissance, la diminution de la longueur de diffusion permet d'obtenir une forte densité de boîtes émettant autour de 1,6  $\mu\text{m}$ . La vitesse de croissance, de même que la température, permet en général de modifier la cinétique de la croissance. Nous allons étudier dans cette partie l'influence de ce paramètre de croissance.

### 4.1. Etude des échantillons obtenus sur le D125 : séquence de croissance "classique"

Nous avons étudié une série d'échantillons semblables à l'échantillon de référence In 2812 et pour laquelle nous avons fait varier la vitesse de croissance. Plus précisément, chaque échantillon est épitaxié sous un flux de TMI donné. Ce flux fixe la vitesse de croissance de l'InAs mais également celle de l'InP d'encapsulation. Les vitesses de croissance de l'InAs varient entre 0,05 et 0,8 MC/s. Le temps de croissance de la couche d'InAs est ajusté pour obtenir la même épaisseur (4 MC) sur tous les échantillons. La couche d'InP d'encapsulation est épitaxiée au-dessus des boîtes sans arrêt de croissance. Le flux de TMI est donc inchangé entre la couche d'InAs et la couche d'encapsulation d'InP et par conséquent, la vitesse de croissance de la couche d'encapsulation ( $V_{Cap}$ ) est proportionnelle à la vitesse de croissance de l'InAs ( $V_{InAs}$ ) pour chaque échantillon. D'après les calibrations, on a :  $V_{Cap} = 0,88 V_{InAs}$ . Les conditions de croissance des échantillons sont résumées dans le tableau 5.

Echantillon	Vitesse de croissance ( $V_{InAs}$ )	Vitesse d'encapsulation ( $V_{Cap}$ )	Autres paramètres de croissance
In 2847	0,05 MC/s	0,044 MC/s	Substrat InP:S $\theta = 4$ MC $T_{Cr} = 530^{\circ}\text{C}$ $F_{AsH3} = 6$ cc
In 2775	0,2 MC/s	0,18 MC/s	
In 2792	0,3 MC/s	0,26 MC/s	
In 2892	0,4 MC/s	0,35 MC/s	
In 2812	0,5 MC/s	0,44 MC/s	
In 2851	0,6 MC/s	0,53 MC/s	
In 2849	0,7 MC/s	0,62 MC/s	
In 2848	0,8 MC/s	0,70 MC/s	

Tableau 5 : Paramètres de croissance de la série d'échantillon étudiée.

#### 4.1.a. Etude de la photoluminescence

Nous avons déjà présenté et étudié l'échantillon In 2812. Celui ci contient une forte densité de boîtes ( $250 \times 10^8/\text{cm}^2$ ). Les boîtes quantiques ont des tailles latérales moyennes  $W_{min} = 19,2$  et  $W_{max} = 27,1$  et des hauteurs comprises entre 1 et 3 nm. Nous avons également commenté dans le chapitre précédent l'émission des boîtes quantiques des échantillons In 2812 et In 2775. Pour une vitesse de croissance de 0,5 MC/s (In 2812), l'émission des boîtes est centrée vers 0,75 eV et l'on n'observe pas d'émission de la couche de mouillage.

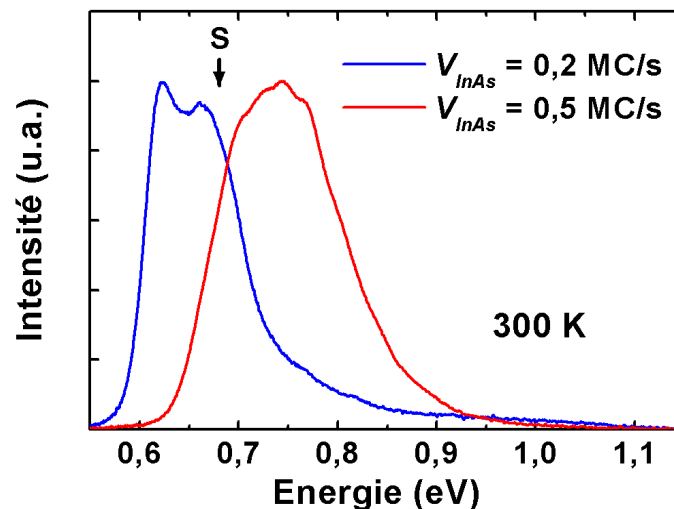
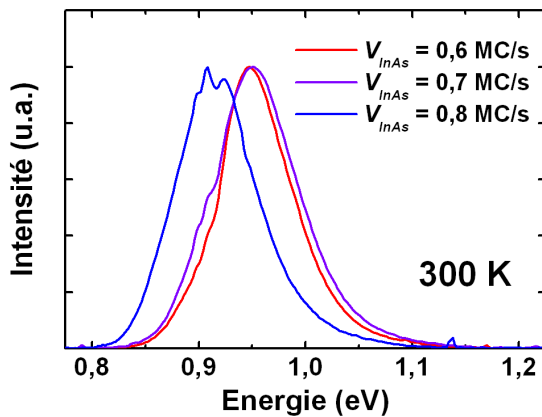


Figure 31 : Photoluminescence à température ambiante des échantillons In 2775 et In 2812 (détecteur InGaAs).

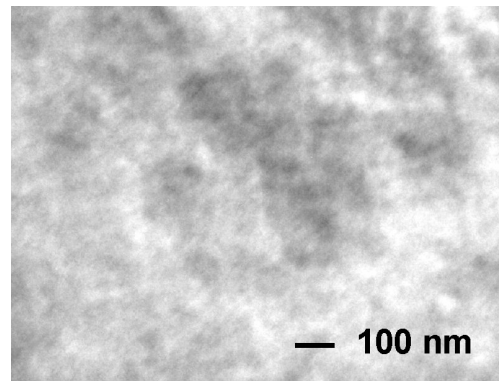


Lorsque la vitesse de croissance est réduite à 0,2 MC/s, l'émission des boîtes quantiques se décale vers les basses énergies (figure 31), ce qui indique que les boîtes quantiques sont plus hautes à faible vitesse de croissance. Nous pouvons par ailleurs observer l'émission de la couche de mouillage, ce qui semble indiquer une réduction de la densité de boîtes. Ces caractérisations semblent déjà montrer l'influence cinétique de la vitesse de croissance sur la formation des boîtes quantiques.

La photoluminescence des autres échantillons de cette série a également été étudiée. Les échantillons In 2847, In 2792 et In 2892 ( $V_{InAs} = 0,05, 0,3$  et  $0,4$  MC/s) présentent des spectres semblables à ceux des échantillons In 2775 et In 2812 ( $V_{InAs} = 0,2$  et  $0,5$  MC/s) indiquant la présence de boîtes. Cependant, l'émission de l'impureté soufre du substrat ne permet pas une interprétation fine des spectres.



**Figure 32 : Photoluminescence à température ambiante des échantillons obtenus à fortes vitesses de croissance (détecteur germanium).**



**Figure 33 : Vue plane par TEM de l'échantillon In 2851 ( $V_{InAs} = 0,6$  MC/s)**

Les échantillons In 2851, In 2849 et In 2848, épitaxiés avec des vitesses de croissance plus élevées (0,6 à 0,8 MC/s) présentent par contre des spectres de photoluminescence très différents. A température ambiante, les spectres de ces trois échantillons (figure 32) présentent un unique pic assez fin (FWHM de 75 à 95 meV) vers 0,95 eV (0,91 eV pour In 2848). La légère structuration des spectres vers 0,9 eV est due à l'absorption des ions hydroxyles dans les lentilles du montage de photoluminescence. Par ailleurs, on n'observe pas d'émission liée à une éventuelle couche de mouillage entre le pic principal et l'émission de

l'InP. Nous observons donc l'émission de puits quantiques. Une vue plane par TEM de l'échantillon In 2851 (figure 33) confirme qu'il n'y a pas eu formation de boîtes quantiques. D'après un calcul  $k.p$ , l'énergie d'émission mesurée correspond à un puits quantique d'une épaisseur de 5,1 MC. Nous pouvons expliquer le désaccord entre cette valeur et l'épaisseur nominale déposée par l'occurrence de processus d'échange As/P aux interfaces, ce qui les rend moins abruptes et réduit le confinement des porteurs.

Il existe donc une vitesse de croissance limite au-delà de laquelle on ne forme plus de boîtes quantiques mais simplement un puits quantique. Cette vitesse de croissance limite est à rapprocher de la température de croissance limite mise en évidence dans l'étude de l'influence de la température de croissance. Dans les deux cas, la modification d'un paramètre de croissance "à caractère" plutôt cinétique empêche la formation de boîtes quantiques par une forte réduction de la longueur de diffusion des adatoms.

#### **4.1.b. Etude de l'évolution de la densité de boîtes**

Tous les échantillons de la série contenant des boîtes quantiques d'après la photoluminescence ont été observés par TEM. La figure 34 présente des vues planes en champ sombre 220 de ces échantillons.

On vérifie bien la présence de boîtes quantiques sur les cinq échantillons. Lorsque la vitesse de croissance de l'InAs diminue, on observe une forte réduction de la densité. La densité de l'échantillon In 2847 ( $V_{InAs} = 0,05$  MC/s) est ainsi seulement de  $0,9 \times 10^8/cm^2$ . Cette densité, la plus faible reportée dans le système InAs/InP(001), est d'un grand intérêt pour l'étude de l'émission de boîtes quantiques uniques.

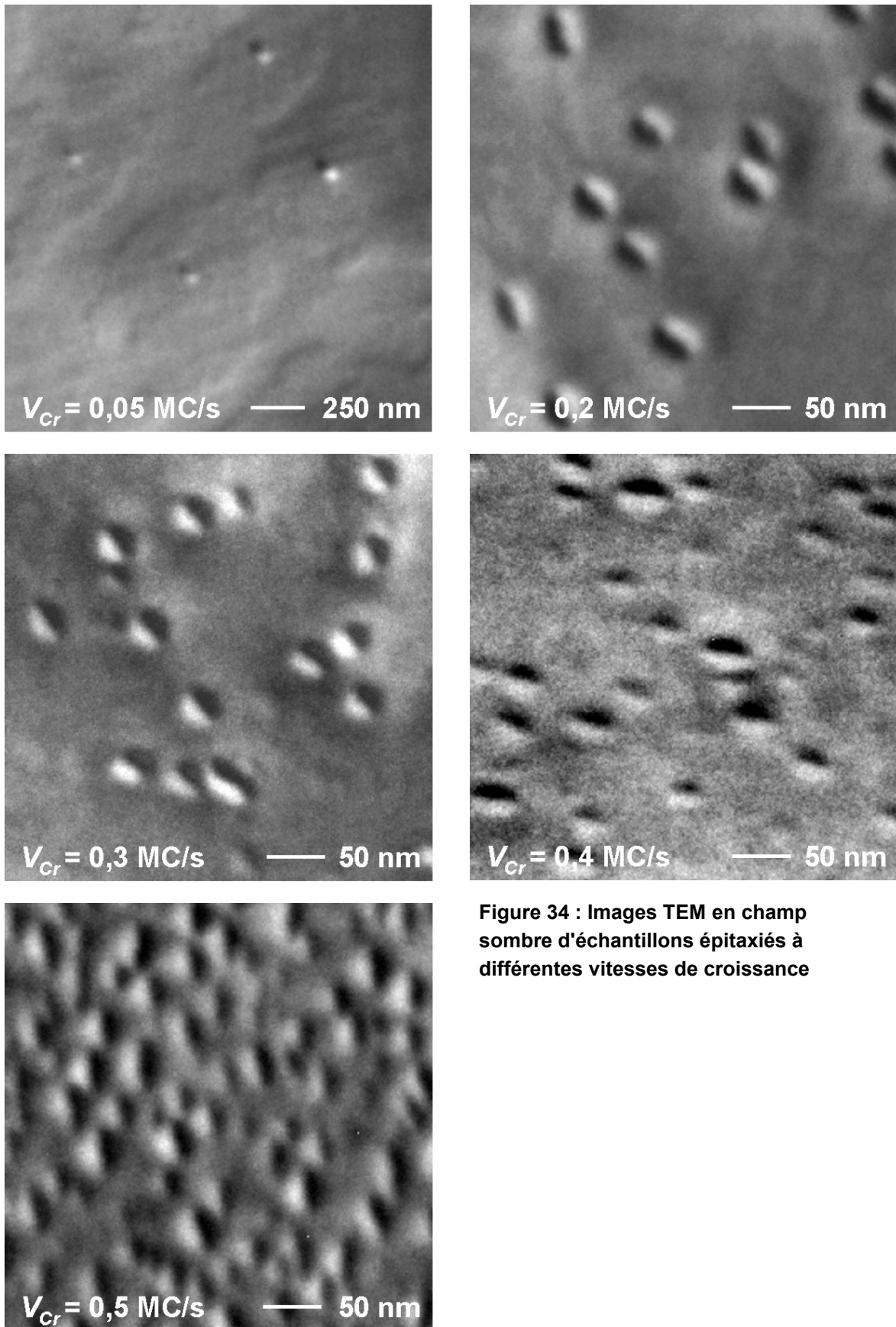


Figure 34 : Images TEM en champ sombre d'échantillons épitaxiés à différentes vitesses de croissance

La densité mesurée sur des images TEM en champ sombre de cette série d'échantillons est tracée en fonction de la vitesse de croissance sur la figure 35. La densité augmente assez régulièrement avec la vitesse de croissance. En augmentant celle-ci d'un facteur 10, la densité varie sur plus de deux ordres de grandeur.

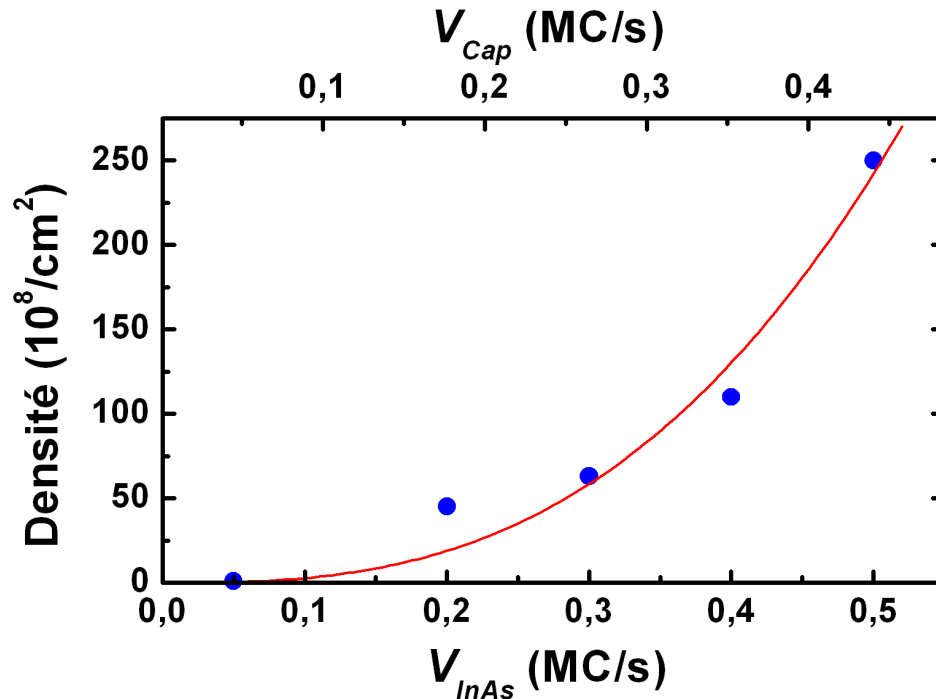


Figure 35 : Densité en fonction de la vitesse de croissance ( $V_{InAs}$ ).

Dans la partie précédente, nous avons développé un modèle de croissance simple décrivant l'évolution de la densité avec la température et la vitesse de croissance. Ce modèle, en bon accord avec les résultats obtenus sur la série d'échantillons épitaxiés avec différentes température de croissance, a notamment permis d'expliquer l'absence de formation de boîtes quantiques à basse température. Ce modèle prévoit une variation linéaire de la densité avec la vitesse de croissance. La variation de la densité observée ici étant clairement non linéaire, notre modèle semble ne pas pouvoir l'expliquer.

Nous avons cité plus haut d'autres modèles de croissance. Ceux-ci décrivent le plus souvent une variation de la densité  $N \propto F^\gamma$ , où  $F$  est le flux d'adatoms limitant la croissance. Les différents modèles donnent  $\gamma = 1/2$  (Shiramine *et al.* [8]),  $\gamma = 1$  (notre modèle ou celui de Ramachandran *et al.* [14]), ou  $\gamma = 3/2$  (Dubrovskii *et al.* [18]). L'ajustement d'une loi de puissance sur la courbe de la figure 35 donne  $\gamma \approx 2,8$ . Cette loi de puissance, tracée sur la figure 35, n'est pas très fidèle aux points expérimentaux. De plus, le coefficient  $\gamma$  expérimental

est au moins deux fois plus grand que les valeurs reportées par les différents modèles. La variation de la densité observée sur notre série d'échantillons n'est donc *a priori* pas compatible avec les modèles de croissance présentés plus haut. Ces modèles ont le plus souvent été vérifiés par des mesures de densité d'après des caractérisations par AFM d'échantillons à boîtes quantiques non encapsulées principalement dans le système InAs/GaAs. En revanche, ces lois n'ont pas été confrontées à des mesures de densité de boîtes encapsulées. Par ailleurs, dans le chapitre précédent, nous avons mesuré les densités de boîtes quantiques sur un échantillon non encapsulé et sur son équivalent encapsulé. La densité est plus forte sur l'échantillon non encapsulé (mesure AFM) que sur l'échantillon encapsulé (mesure d'après des images TEM), ce qui montre que l'encapsulation peut modifier la densité. La modification de la densité de boîtes lors de leur encapsulation pourrait expliquer l'écart indiscutable entre nos mesures et les modèles existant.

Nous avons montré à plusieurs reprises que l'encapsulation pouvait modifier fortement la morphologie des boîtes. Dans le chapitre IV, nous verrons que la vitesse d'encapsulation peut également modifier la morphologie des boîtes. Nous avons par ailleurs précisé que le flux de TMI (qui détermine la vitesse de croissance de l'InAs ou de l'InP) n'était pas changé entre la couche d'InAs et la couche d'InP d'encapsulation dans cette série d'échantillons. Lorsque nous faisons varier la vitesse de l'InAs, la vitesse d'encapsulation est également modifiée. Pour étudier de manière rigoureuse l'influence de la seule vitesse de croissance sur la morphologie des boîtes, il est nécessaire de faire varier celle-ci sans changer la vitesse d'encapsulation, ce qui demande de pouvoir changer de flux de TMI entre les couches d'InAs et d'InP.

Le bâti D125 est équipé de deux sources de TMI. Le flux de TMI de chacune des deux sources est contrôlé par la température du bain thermostaté dans laquelle baigne la source. Il est donc impossible de changer rapidement le flux de TMI issu d'une source. Par ailleurs, la configuration du *manifold* (mélangeur) des organométalliques ne permet pas de changer de source de TMI entre deux couches successives sans arrêt de croissance. Nous n'avons donc pas pu fabriquer sur le bâti D125 une série d'échantillons permettant d'étudier rigoureusement l'influence de la seule vitesse de croissance de l'InAs sur la morphologie des boîtes.

Nous avons cependant eu au cours de ce travail l'occasion de changer de bâti. Le panneau de gaz de ce nouveau bâti a été adapté pour permettre de changer de flux de TMI entre deux couches successives. Nous avons donc finalement pu fabriquer sur le bâti D180 la

série d'échantillons permettant une étude de l'influence de la seule vitesse de croissance de l'InAs sur la morphologie de plans de boîtes quantiques. Cette étude est présentée dans la partie qui suit.

## 4.2. Etude des échantillons obtenus sur le D180 : séquence de croissance "spéciale"

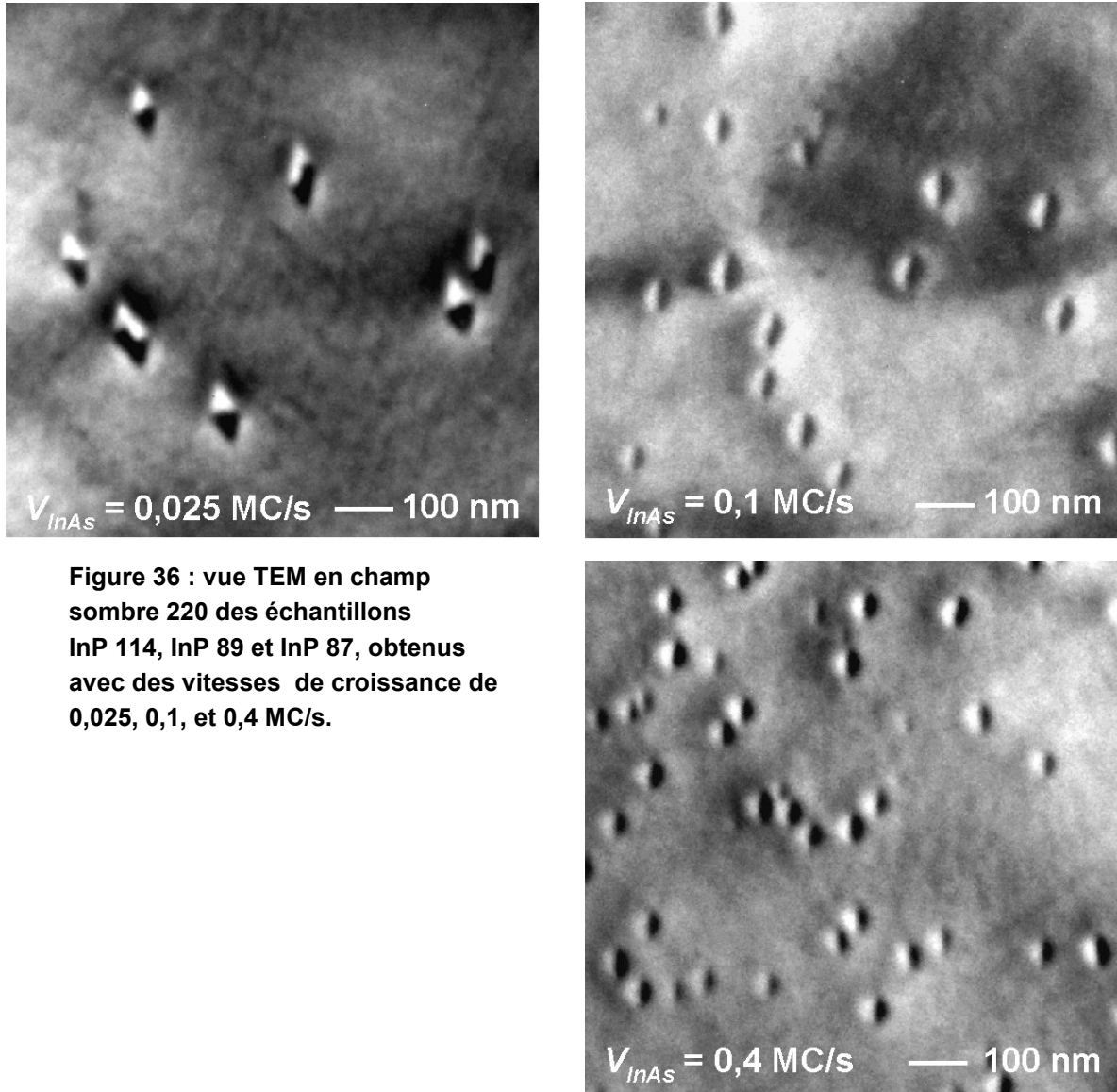
Pour étudier l'influence de la seule vitesse de croissance de l'InAs, nous avons épitaxié une série d'échantillons en utilisant deux sources de TMI différentes pour les boîtes et pour la couche d'encapsulation. Les boîtes quantiques sont obtenues par un dépôt d'InAs avec des vitesses de croissance comprises entre 0,025 et 0,4 MC/s. Le temps est ajusté pour obtenir une épaisseur nominale constante d'InAs de 2,4 MC. Les boîtes quantiques sont encapsulées sous un flux de phosphine de 100 cc et avec une vitesse d'encapsulation constante de 0,2 MC/s. Les conditions de croissance sont résumées dans le tableau 6.

Echantillon	Vitesse de croissance ( $V_{InAs}$ )	Substrat	Autres paramètres de croissance
InP 114	0,025 MC/s	InP:S	$\theta = 2,4 \text{ MC}$ $T_{Cr} = 510^{\circ}\text{C}$ $V_{Cap} = 0,2 \text{ MC/s}$ $F_{AsH3} = 10 \text{ cc}$
InP 95	0,05 MC/s	InP:Fe	
InP 89	0,1 MC/s	InP:Fe	
InP 88	0,2 MC/s	InP:Fe	
InP 87	0,4 MC/s	InP:Fe	

Tableau 6 : Paramètres de croissance de la série d'échantillon étudiée.

### 4.2.a. Etude de l'évolution de la densité de boîtes

Les échantillons, InP 114 ( $V_{InAs} = 0,025 \text{ MC/s}$ ), InP 89 ( $V_{InAs} = 0,1 \text{ MC/s}$ ), et InP 87 ( $V_{InAs} = 0,4 \text{ MC/s}$ ) ont été étudiés par TEM. Tous les échantillons contiennent des boîtes quantiques visibles en champ sombre mais aussi en champ clair, ce qui est caractéristique des boîtes hautes et facettées. La figure 36 présente des vues planes en champ sombre de ces échantillons.



**Figure 36 : vue TEM en champ sombre 220 des échantillons InP 114, InP 89 et InP 87, obtenus avec des vitesses de croissance de 0,025, 0,1, et 0,4 MC/s.**

Les densités de boîtes mesurées sur ces images sont de  $7,6 \times 10^8/\text{cm}^2$ ,  $16 \times 10^8/\text{cm}^2$ , et  $57 \times 10^8/\text{cm}^2$  pour des vitesses de croissances respectives de 0,025, 0,1 et 0,4 MC/s. Nous avons tracé ces densités en fonction de la vitesse de croissance de l'InAs sur la figure 37. Bien que le nombre de points expérimentaux soit assez faible, le comportement linéaire de la densité par rapport à la vitesse de croissance semble assez clair. Nous avons tracé sur le graphique une régression linéaire passant par l'origine. On note un léger écart à la droite vers les faibles vitesses de croissance, c'est-à-dire là où densité est faible.

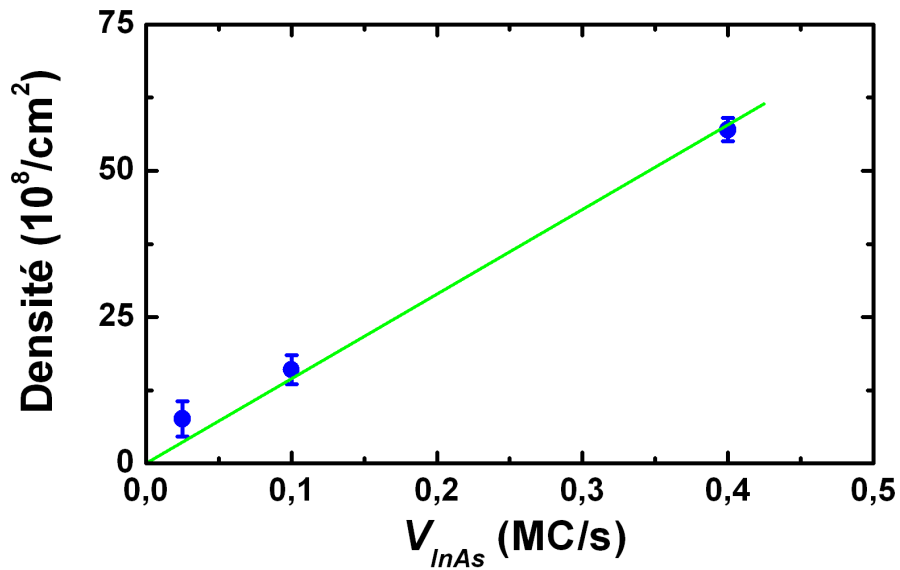


Figure 37 : Densité en fonction de la vitesse de croissance ( $V_{InAs}$ ).

Notre modèle décrivant la densité ne considère que la nucléation spontanée de boîtes et néglige la nucléation de boîtes sur des défauts ou sur des marches atomiques sur la surface de l'InAs (nucléation "non spontanée"). Cette approximation est bonne pour de fortes vitesses de croissance, c'est-à-dire lorsque la densité est importante et donc grande devant la densité de sites de nucléation non spontanée. En revanche, pour de faibles vitesses de croissance et donc de faibles densités de boîte, la nucléation non spontanée n'est plus négligeable. Nous pouvons donc expliquer l'écart entre la densité théorique et la densité mesurée sur l'échantillon InP 114 par une nucléation de boîtes sur des marches atomiques qui n'est plus négligeable par rapport à la densité de boîtes nucléant spontanément.

Cette explication est clairement vérifiée en observant des vues TEM plus larges de cet échantillon (figure 37). On observe alors nettement des alignements de boîtes qui indiquent une nucléation sur des bords de marches atomiques.

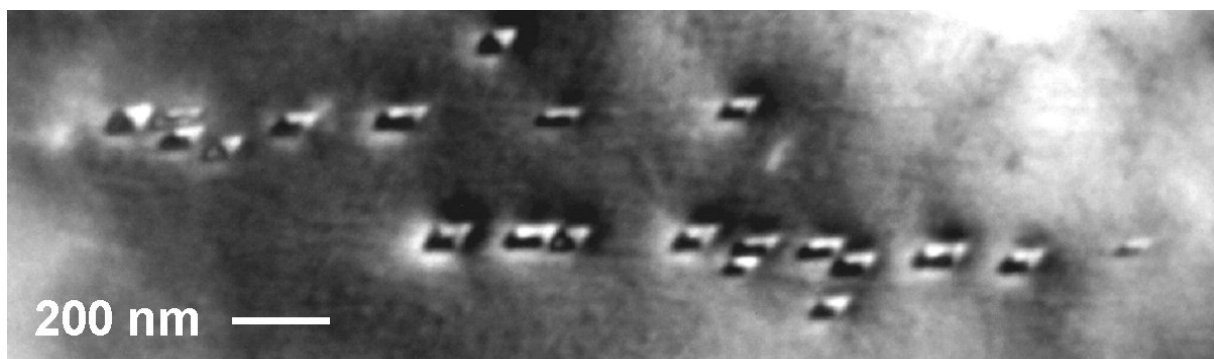


Figure 38 : Image TEM en champ sombre de l'échantillon InP 114 avec un large champ.



#### 4.2.b. Etude de la photoluminescence

Les spectres de photoluminescence à température ambiante de la série d'échantillons sont présentés sur la figure 39. On distingue sur les spectres l'émission des boîtes vers 0,6-0,7 eV et celle de la couche de mouillage vers 1,05 eV. A forte vitesse de croissance (0,4 MC/s), l'émission des boîtes se situe vers 0,7 eV. En diminuant la vitesse de croissance à 0,2 MC/s, l'émission se décale vers les basses énergies. La réduction de l'énergie d'émission est due à la réduction de densité de boîtes qui augmente leur volume et leur hauteur. Lorsque la vitesse de croissance est réduite en deçà de 0,2 MC/s, on n'observe plus d'évolution de la forme des spectres d'émission des boîtes avec de la vitesse de croissance (le pic secondaire de l'échantillon InP 114 ( $V_{InAs} = 0,025$  MC/s) est dû à l'émission du soufre du substrat) ; en particulier, tous les spectres présentent un maximum entre 601 et 607 meV.

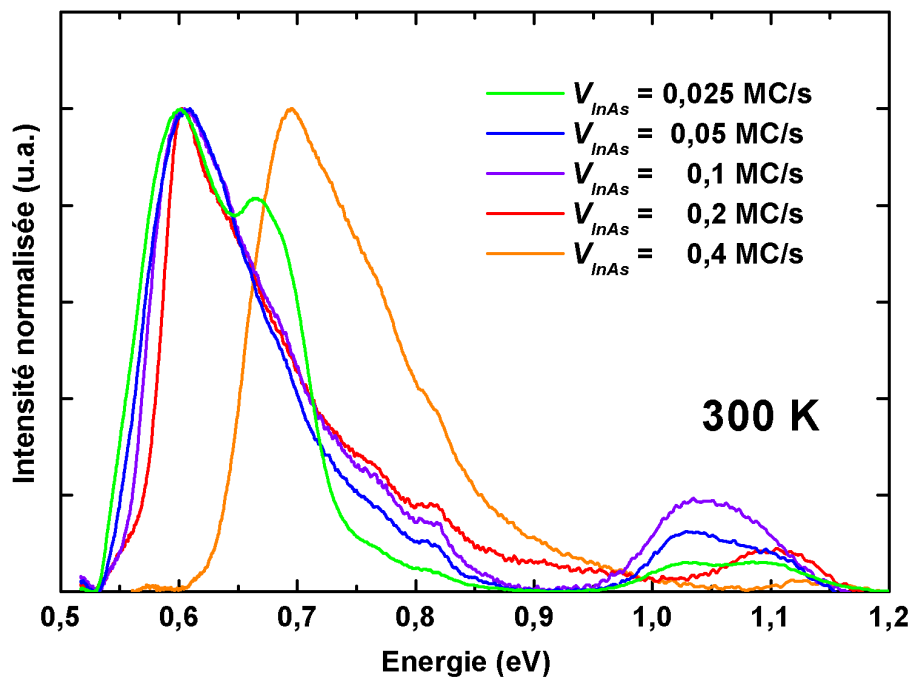
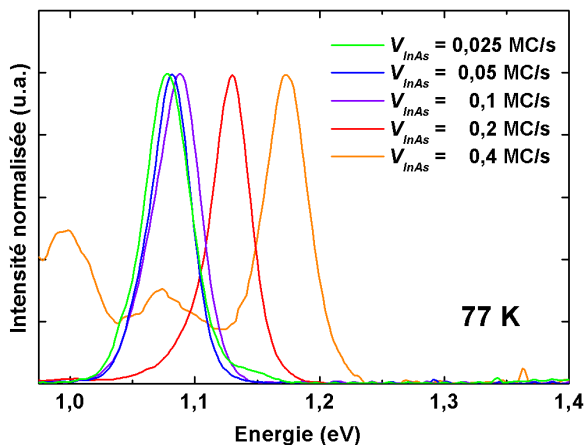


Figure 39 : Photoluminescence à température ambiante d'échantillons épitaxiés à différentes vitesses de croissance. Les intensités sont normalisées au maximum de l'émission des boîtes.

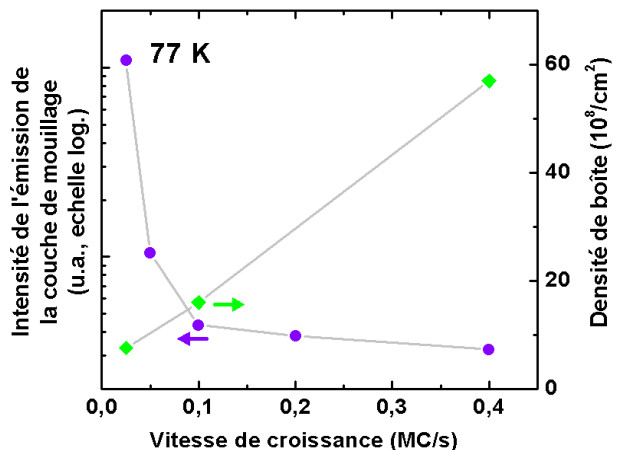
Nous avons déjà observé en photoluminescence une telle "saturation" de l'énergie d'émission des boîtes lorsque nous augmentons leur volume en augmentant l'épaisseur nominale d'InAs déposé (partie III.3.2.c). Nous avons également observé une "saturation" des hauteurs des boîtes due à leur augmentation de volume lorsque la température de croissance augmente (partie III.3.2.b). Nous avons expliqué ce comportement par une forte désorption du sommet des boîtes les plus volumineuses, obtenues pour de fortes épaisseurs nominales ou

pour de fortes températures de croissance. Nous observons ici le même phénomène pour des boîtes volumineuses formées à de faibles vitesses de croissance. De manière surprenante, la désorption du sommet de boîtes obtenues à différentes vitesses de croissances et donc de volumes différents semble former des boîtes de hauteurs très proches. Nous proposerons dans le chapitre IV un mécanisme d'encapsulation permettant d'expliquer la remarquable stabilité des hauteurs des boîtes de grands volumes après encapsulation.

La figure 40 présente les spectres de photoluminescence de la couche de mouillage à basse température. A basse température, l'émission de la couche de mouillage est plus intense relativement aux boîtes ce qui permet par exemple d'observer l'émission de la couche de mouillage de l'échantillon InP 87 alors que celle-ci est à peine visible à température ambiante. Nous attribuons la plus forte intensité de l'émission de la couche de mouillage à basse température (relativement à l'intensité de l'émission des boîtes) à une plus faible mobilité des porteurs dans la couche de mouillage à faible température, ce qui diminue la probabilité de recombinaison dans les boîtes [19].



**Figure 40 : Photoluminescence à basse température (détecteur germanium) de la couche de mouillage d'échantillons épitaxiés à différentes vitesses de croissance. Les intensités sont normalisées au maximum de l'émission de la couche de mouillage.**



**Figure 41 : Intensité de l'émission de la couche de mouillage en fonction de la vitesse de croissance.**

La figure 41 présente l'intensité de l'émission de la couche de mouillage en fonction de la vitesse de croissance. Nous avons également reporté les densités de boîte correspondantes. On observe une nette corrélation entre l'intensité de l'émission de la couche de mouillage et la

densité de boîtes : pour de faibles densités, les porteurs ont une forte probabilité de se recombiner radiativement depuis la couche de mouillage avant d'être capturé par une boîte ; l'émission de la couche de mouillage est alors intense. Lorsque la densité augmente, la probabilité de capture par une boîte augmente et la probabilité de recombinaison radiative depuis la couche de mouillage décroît ; l'intensité de la couche de mouillage est plus faible. Ce comportement assez intuitif est fréquemment utilisé pour commenter les spectres de photoluminescence. Il est ici clairement vérifié.

Nous relevons également un comportement singulier de l'énergie d'émission de la couche de mouillage avec la vitesse de croissance. La couche de mouillage de l'échantillon InP 87 ( $V_{InAs} = 0,4$  MC/s) émet vers 1,173 eV. Lorsque la vitesse de croissance diminue, l'énergie d'émission de la couche de mouillage se décale vers les basses énergies, jusqu'à atteindre une énergie d'émission de 1,077 eV (InP 114 ( $V_{InAs} = 0,025$  MC/s)). Ce décalage de l'énergie d'émission de la couche de mouillage de presque 100 meV peut être interprété de deux manières différentes. On peut d'abord supposer que le décalage de l'énergie d'émission de la couche de mouillage soit dû à une variation de son épaisseur avec la vitesse de croissance. En effet, certaines équipes ont observé sur GaAs une augmentation de l'épaisseur critique de la transition de Stranski-Krastanow lorsque la vitesse de croissance diminue [20]. Cette augmentation est interprétée par une métastabilité de la couche bidimensionnelle avant transition. La plage de métastabilité est supposée augmenter lorsque la vitesse de croissance diminue, ce qui retarde la transition de Stranski-Krastanow et par conséquent, augmente l'épaisseur de la couche de mouillage. Nous pouvons également interpréter le décalage de l'émission de la couche de mouillage par des phénomènes d'échange As/P à l'interface couche tampon/InAs : en diminuant la vitesse de croissance, le démarrage de la croissance de l'InAs est plus lent, ce qui laisse plus de temps pour la survenue d'échange As/P. L'interface inférieure de la couche de mouillage est alors moins abrupte, ce qui se traduit également par un décalage de son émission vers les basses énergies. L'ensemble des résultats expérimentaux (et notamment l'observation des couches de mouillage en coupe TEM) ne permettent cependant pas d'exclure ou de favoriser l'une des deux hypothèses.

## 5. Bilan sur la formation des boîtes quantiques

Nous avons étudié ici l'influence de différents paramètres de croissance de l'InAs sur la morphologie des boîtes (ou des fils) quantiques. L'étude de l'influence de la température, de la vitesse ou du rapport V/III met en évidence des influences cinétiques et thermodynamiques de ces paramètres. L'étude de ces paramètres se révèle donc délicate : par exemple, en faisant varier la vitesse de croissance, nous faisons varier le flux de TMI : nous modifions donc également le rapport V/III. Si de plus on ne prend pas de précaution pour garder une vitesse d'encapsulation constante, on modifie également fortement la morphologie du plan de boîtes lors de l'encapsulation. L'ensemble des résultats de ce chapitre sont donc difficile à assembler dans un modèle unique. Nous pouvons cependant résumer les résultats essentiels sur la croissance de boîtes quantiques pour des applications.

Nous avons d'abord mis en évidence une influence thermodynamique du flux d'arsine sur la formation de boîtes ou de fils quantiques : lorsque le flux d'arsine (et donc le rapport V/III) diminue, l'énergie de formation des boîtes augmente. Cette augmentation de l'énergie de formation des boîtes est à l'origine de la formation de fils aux faibles flux d'arsine. Pour des flux d'arsine plus élevés, on forme des boîtes quantiques dont la densité diminue lorsque le flux d'arsine augmente. Le choix du flux d'arsine est donc important : celui-ci doit être suffisant pour former des boîtes mais également assez faible si l'on souhaite obtenir de fortes densités.

L'étude de l'influence de la température et de la vitesse de croissance met au contraire en évidence l'influence de la cinétique : la diminution de la température ou l'augmentation de la vitesse de croissance réduisent la longueur de diffusion des adatoms sur le substrat, ce qui augmente la densité de boîtes. On observe cependant pour ces deux paramètres de croissance des conditions limites ne permettant plus de former des boîtes quantiques (formation de puits quantiques) lorsque la longueur de diffusion est trop réduite (faibles températures ou fortes vitesses de croissance).

Les effets de la température ou de la vitesse de croissance sur l'émission proviennent principalement des variations du volume des boîtes dues aux variations de densité. Aux

faibles températures (ou aux fortes vitesses) de croissance, les densités sont élevées et les boîtes présentent de faibles volumes. L'augmentation de la température (ou la diminution de la vitesse) de croissance diminue la densité et augmente le volume des boîtes. L'augmentation du volume des boîtes augmente leur hauteur et diminue donc leur énergie d'émission.

Nous avons mis en évidence une désorption du sommet des boîtes dès les premières caractérisations. Nous montrons que lorsque le volume des boîtes augmente (augmentation de la température ou diminution de la vitesse de croissance), la désorption du sommet des boîtes devient de plus en plus importante. Finalement, à haute température ou à faible vitesse de croissance, la hauteur des boîtes n'est plus gouvernée que par la désorption de leur sommet lors de l'encapsulation : on observe alors une stabilité de l'énergie d'émission traduisant une stabilité des hauteurs des boîtes. Nous proposerons dans le chapitre IV un mécanisme d'encapsulation permettant d'expliquer plus précisément la stabilité des hauteurs des boîtes observée ici.

La croissance des couches d'InAs à forte vitesse de croissance et à faible température a permis d'obtenir sur le nouveau bâti une densité de boîtes de  $480 \times 10^8/\text{cm}^2$  émettant autour de 0,75 eV. Cependant, ces boîtes ont été obtenues dans des conditions proches des conditions "limites" de formation des boîtes et nous n'avons pas pu modifier suffisamment les paramètres de croissance pour obtenir une émission à 0,8 eV comme souhaité.

## Références du chapitre III

- [1] J. M. García, L. González, M. U. González, J. P. Silveira, Y. González, and F. Briones, *J. Cryst. Growth* **227**, 975 (2001) :  
*InAs/InP(001) quantum wire formation due to anisotropic stress relaxation: in situ stress measurement ...*
- [2] J. Tersoff and R.M. Tromp, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2782 (1993) :  
*Shape transition in growth of strained islands: spontaneous formation of quantum wires.*
- [3] E. Dupuy, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 123112 (2006) :  
*Low density of self-assembled InAs quantum dots grown by solid-source molecular beam epitaxy on InP(001).*
- [4] A. Somers, W. Kaiser, J. P. Reithmaier, A. Forchel, M. Gioaninni, and I. Montrosset, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 061107 (2006) : *Optical gain properties of InAs/InAlGaAs/InP quantum dash structures with a spectral gain bandwidth of more than 300 nm*
- [5] H. Marchand , P. Desjardins, S. Guillon, J.-E. Paultre, Z. Bougrioua, R. Y.-F. Yip, and R. A. Masut, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 527 (1997) :  
*Metalorganic vapor phase epitaxy of coherent self-assembled InAs nanometer -sized islands in InP(001).*
- [6] Q. Gong, R. Nötzel, P.J. van Veldhoven, T.J. Eijkemans, J.H. Wolter, *J. Cryst. Growth* **280**, 413 (2005) :  
*Shape transition from InAs quantum dash to quantum dot on InP(311)A.*
- [7] K. Yamaguchi, K. Yujobo, and T. Kaizu, *Jpn. J. Appl. Phys* **39**, L1245 (2000) :  
*Stranski-Krastanov growth of InAs quantum dots with narrow size distribution.*
- [8] P. Chen, Q. Xie, A. Madhukar, L. Chen, and A. Konkar, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 2568 (1994) :  
*Mechanisms of strained island formation in molecular-beam epitaxy of InAs on GaAs(001).*
- [9] R. E. Welser and L. J. Guido, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 912 (1996) :  
*Evidence of two-species nucleation of InAs islands on (100) and (111)B GaAs substrates*
- [10] M. Gendry *et al.*, communication privée.
- [11] J. Brault *et al.*, *J. Appl. Phys.* **92**, 506 (2002) :  
*Surface effects on shape, self-organization and photoluminescence of InAs islands grown on InAlAs/InP(001)*
- [12] J.-M. Gérard, thèse de doctorat, Université Paris VI (1990) :  
*Croissance par épitaxie par jets moléculaires et études optiques des propriétés électroniques des hétérostructures semiconductrices très contraintes InAs/GaAs*
- [13] K. Jacobi *et al.*, *Prog. Surf. Sci.* **71**, 185 (2003) : *Atomic structure of InAs quantum dots on GaAs*
- [14] T. R. Ramachandran, A. Madhukar, I. Mukhametzhanov, R. Heitz, A. Kalburge, Q. Xie, and P. Chen, *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, 1330 (1997) : *Nature of Stranski–Krastanow growth of InAs on GaAs(001).*
- [15] K. Shiramine, T. Itoh, S. Muto, T. Kozaki, and S. Sato, *J. Cryst. Growth* **242**, 332 (2002) :  
*Adatom migration in Stranski–Krastanow growth of InAs quantum dots.*
- [16] W. Seifert, N. Carlsson, J. Johansson, M.-E. Pistol, and L. Samuelsson, *J. Cryst. Growth* **170**, 39 (1997) :  
*In situ growth of nano-structures by metal-organic vapour phase epitaxy.*
- [17] G. Saint-Girons, thèse de doctorat, Université Paris VI (2002) : *Épitaxie en phase vapeur aux organométalliques et caractérisations structurales et optiques de boîtes quantiques d'In(Ga)As pour l'émission autour de 1,3  $\mu\text{m}$  sur substrat de GaAs*

[18] V. G. Dubrovskii, G.E. Cirlin, and V. M. Ustinov, Phys. Rev. B 68, 75409, (2003) :  
*Kinetics of the initial stage of coherent island formation in heteroepitaxial systems*

[19] C. A. Duarte, E. C. F. da Silva, A. A. Quivy, M. J. da Silva, S. Martini, J. R. Leite, E. A. Meneses and E. Laretto, J. Appl. Phys. **93**, 6279 (2003) :  
*Influence of the temperature on the carrier capture into self-assembled InAs/GaAs quantum dots*

[20] A. Passaseo, R. Rinaldi, M. Longo, S. Antonaci, A. L. Convertino, R. Cingolani, A. Taurino, and M. Catalano, J. Appl. Phys. **89**, 4341 (2001) : *Structural study of InGaAs/GaAs quantum dots grown by metalorganic chemical vapor deposition for optoelectronic applications at 1.3  $\mu\text{m}$*

## Chapitre IV

# Effets de l'encapsulation sur la morphologie et la luminescence des boîtes quantiques InAs/InP(001)

Nous avons étudié de manière détaillée l'influence des paramètres de croissance de la couche d'InAs sur les propriétés des boîtes quantiques dans le chapitre précédent. En faisant varier ces paramètres de croissance, nous pouvons obtenir des boîtes quantiques, des fils quantiques, ou encore des puits quantiques avec ou sans fluctuations d'interface, ce qui montre l'importance de ces paramètres de croissance. Nous avons également montré que l'encapsulation des boîtes quantiques influençait également fortement leurs propriétés. Dans ce chapitre, nous allons étudier plus précisément l'influence de l'encapsulation des boîtes sur leurs propriétés structurales et optiques.

## 1. Mise en évidence des effets de l'encapsulation sur la morphologie des boîtes

### 1.1. Rappel des observations précédentes sur l'encapsulation

L'échantillon In 2812 est l'échantillon de référence du bâti D125. Il contient un plan de boîtes quantiques encapsulées en forte densité. L'échantillon In 2846 est semblable à l'échantillon In 2812 à la différence près que ses boîtes ne sont pas encapsulées. L'échantillon à boîtes encapsulées a été étudié par TEM en vue plane et en coupe. L'échantillon à boîtes non encapsulées a été étudié par AFM et en coupe TEM (Partie II.4.2).

Nous observons sur les deux échantillons des boîtes quantiques avec une forme caractéristique en parallélogramme. Les parallélogrammes sont alignés selon les mêmes



directions cristallographiques  $[1\bar{3}0]$  et  $[3\bar{1}0]$  sur les deux échantillons. La forme de la base de la boîte semble donc peu affectée par l'encapsulation. En revanche, on observe un fort changement des hauteurs des boîtes lors de l'encapsulation. En effet, les boîtes non encapsulées présentent par AFM un relief marqué en forme de pyramide. Les hauteurs des boîtes (couche de mouillage incluse) sont comprises entre 3,3 et 10 nm. Au contraire, les boîtes observées en coupe TEM apparaissent sous forme de fins plateaux. Les hauteurs des boîtes sont alors comprises entre 1,2 et 2,9 nm (voir l'histogramme de hauteurs des boîtes encapsulées et non encapsulées sur la figure 1). La hauteur moyenne des boîtes est pratiquement divisée par 3 lors de l'encapsulation. Enfin, nous observons une légère différence de densité de boîte entre les deux échantillons. Les boîtes non encapsulées présentent une densité de  $340 \times 10^8/\text{cm}^2$ , tandis que pour les boîtes encapsulées, la densité n'est plus que de  $250 \times 10^8/\text{cm}^2$ , soit une réduction de la densité de 25% lors de l'encapsulation.

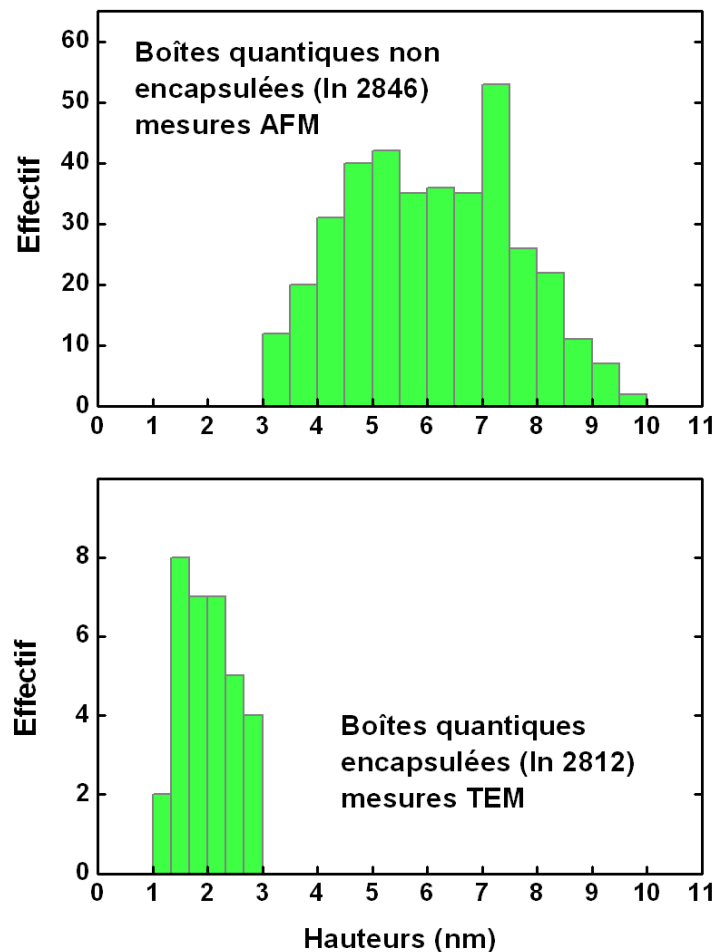


Figure 1 : Comparaison des histogrammes de hauteur des boîtes encapsulées et non encapsulées.

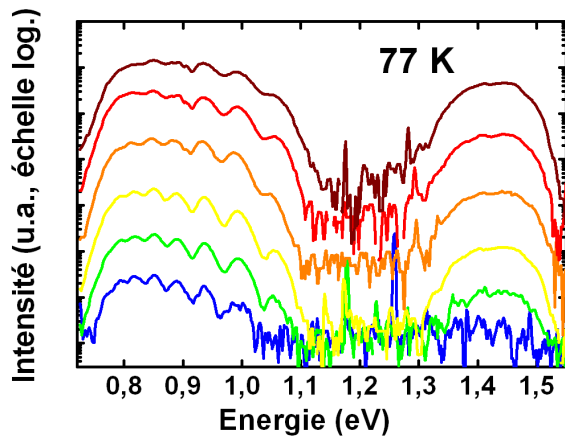
Nous constatons donc qu'au cours de l'encapsulation, les hauteurs des boîtes quantiques sont fortement réduites. Nous pouvons expliquer la réduction des hauteurs au cours de l'encapsulation de la manière suivante : l'InP d'encapsulation nucléée et croît préférentiellement sur la couche de mouillage, et non au-dessus des boîtes dont la surface d'InAs partiellement relaxé (et donc avec un paramètre de maille différent de celui de l'InP) constitue un mauvais site de nucléation. Nous supposons donc que la croissance de l'InP sur les boîtes est non-conforme. Tandis que l'InP se dépose entre les boîtes, les sommets de celles-ci sont découverts. Les sommets des boîtes d'InAs exposés au flux de phosphine désorbent et la hauteur des boîtes diminue. La légère diminution de la densité de boîtes peut alors être expliquée par la désorption totale des plus petites boîtes. Le mécanisme simple d'encapsulation proposé ici sera vérifié et approfondi à la lumière des résultats expérimentaux présentés dans la suite.

## **1.2. Mise en évidence des effets d'encapsulation sur des échantillons à vitesse de croissance variable**

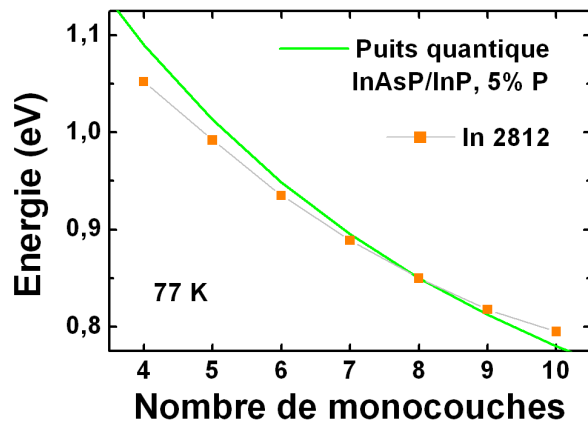
### **1.2.a. Photoluminescence à basse température d'échantillons à vitesse de croissance variable**

Nous avons présenté dans le chapitre II la photoluminescence de l'échantillon In 2812 à basse température. Les spectres obtenus sous différentes puissances d'excitation sont présentés sur la figure 2. Ils présentent une série de pics régulièrement espacés entre 0,8 et 1,05 eV. En faisant varier la puissance d'excitation sur plus de 5 ordres de grandeur, les intensités relatives des différents pics restent pratiquement inchangées, ce qui exclue l'attribution de cette structuration à l'émission d'états excités. Nous avons attribué cette structuration du spectre à l'émission de différentes familles de boîtes quantiques dont les hauteurs moyennes varient par palier de une monocouche (voir le chapitre II). Cette hypothèse est vérifiée par la comparaison des énergies d'émission des familles de boîtes et de puits quantique en fonction de leurs hauteurs (courbe " $E(n)$ ", figure 3). La vérification de cette hypothèse semble montrer que la contribution du confinement latéral à l'énergie d'émission de la boîte est plutôt faible. Une faible contribution du confinement latéral à l'énergie d'émission n'est pas surprenante étant donné les tailles latérales des boîtes quantiques (de 20 à 30 nm). Le bon accord de la courbe  $E(n)$  avec l'énergie d'émission du puits quantique

et les hauteurs mesurées par TEM montre que l'on peut approximer l'émission des boîtes par celle d'un puits quantique de hauteur équivalente.



**Figure 2 : Photoluminescence à basse température de l'échantillon In 2812. Les spectres sont légèrement coupés vers 0,77 eV par le détecteur germanium. Les puissances d'excitation varient de 0,6 à 60  $\mu$ W.**



**Figure 3 : Courbe  $E(n)$  pour l'échantillon In 2812**

Les échantillons In 2775, In 2792, et In 2892 sont semblables à l'échantillon In 2812, hormis le flux de TMI. Sur l'ancien bâti, nous ne pouvons pas changer le flux de TMI entre deux couches successives sans faire un arrêt de croissance. Par conséquent, la vitesse de croissance de l'InP est proportionnelle à celle de l'InAs pour chaque échantillon. Les conditions de croissance des échantillons sont résumées dans le tableau 1.

Echantillon	Vitesse de croissance ( $V_{InAs}$ )	Vitesse d'encapsulation ( $V_{Cap}$ )	Autres paramètres de croissance
In 2775	0,2 MC/s	0,18 MC/s	Substrat InP:S $\theta = 4$ MC $T_{Cr} = 530^{\circ}\text{C}$ $F_{AsH_3} = 6$ cc
In 2792	0,3 MC/s	0,26 MC/s	
In 2892	0,4 MC/s	0,35 MC/s	
In 2812	0,5 MC/s	0,44 MC/s	

**Tableau 1 : Paramètres de croissance de la série d'échantillon étudiée.**

Les spectres de photoluminescence à basse température de ces échantillons sont comparés sur la figure 4. Les échantillons présentent tous une structuration du spectre en "monocouches entières", comme l'atteste le tracé des courbes  $E(n)$  (figure 5). L'échantillon In 2892 ( $V_{cap} = 0,35$  MC/s) présente une structuration semblable à celle de l'échantillon In 2812 ( $V_{cap} = 0,44$  MC/s). L'échantillon In 2792 ( $V_{cap} = 0,26$  MC/s) présente par contre moins de pics que les deux autres échantillons. Ces pics sont plutôt localisés vers les hautes énergies du spectre. La comparaison de ce spectre avec celui obtenu à température ambiante (partie II.3.4.a) permet d'attribuer le pic à haute énergie (1,09 eV) à l'émission de la couche de mouillage. Enfin, l'échantillon In 2775 ( $V_{cap} = 0,18$  MC/s) ne présente plus d'émission entre 0,8 et 1,0 eV. On ne distingue plus que l'émission de la couche de mouillage à 1,09 eV.

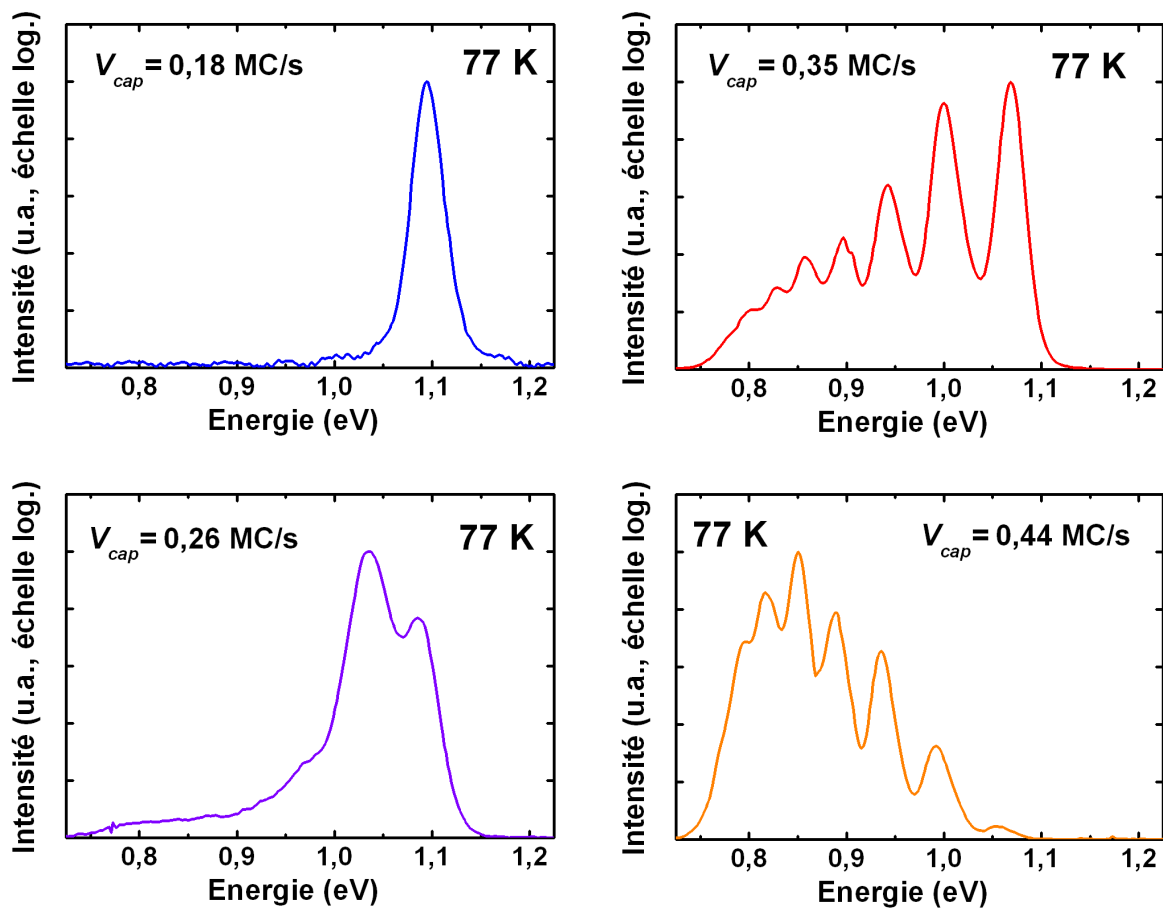


Figure. 4 : Photoluminescence à basse température de la série d'échantillons étudiés. Les spectres sont coupés par le détecteur germanium vers 0,77 eV.

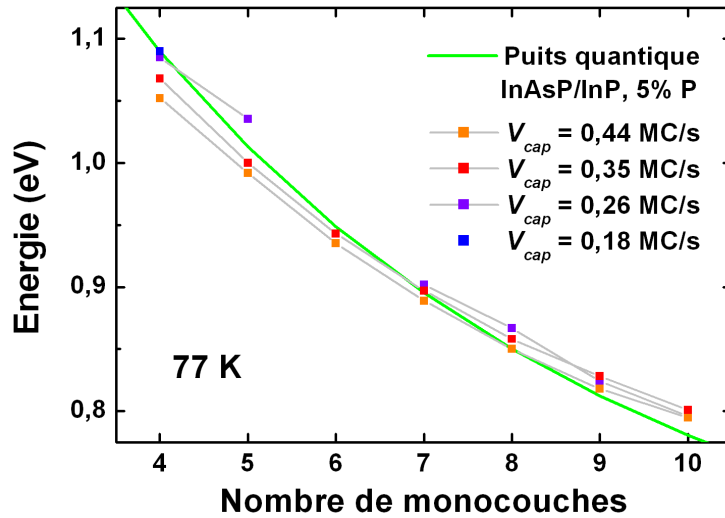


Figure 5 : Courbes  $E(n)$  obtenues d'après les spectres de photoluminescence présentés sur la figure 4.

### 1.2.b. Interprétation par des effets de la vitesse d'encapsulation

Nous pouvons interpréter les spectres en supposant que les intensités relatives des pics d'un même spectre sont représentatives de la distribution des boîtes parmi les différentes familles. Les familles de boîtes se différenciant par leur hauteur moyenne, la forme du spectre nous donne une information sur la distribution des hauteurs des boîtes : la présence de pics à basse énergie indique la présence de boîtes hautes, et inversement. Nous pensons donc que l'échantillon In 2812 ( $V_{cap} = 0,44$  MC/s) contient une population de boîtes hautes (8-10 MC) plus importante que celle de boîtes fines (4-6 MC). En réduisant la vitesse d'encapsulation, les proportions s'inversent : l'échantillon In 2892 ( $V_{cap} = 0,35$  MC/s) semble contenir plus de boîtes quantiques fines que de boîtes quantiques épaisses. En réduisant encore la vitesse d'encapsulation ( $V_{cap} = 0,26$  MC/s), on n'observe plus de luminescence à basse énergie. On distingue cependant encore une émission de boîtes fines, à haute énergie. Enfin, pour une faible vitesse d'encapsulation ( $V_{cap} = 0,18$  MC/s), on n'observe plus du tout d'émission de boîtes quantiques. Ces observations sont cohérentes avec le mécanisme d'encapsulation décrit plus haut. En effet, nous supposons que les boîtes quantiques subissent une désorption tant qu'elles ne sont pas totalement recouvertes par l'InP. Par conséquent, lorsque l'on réduit la vitesse d'encapsulation, le sommet des boîtes est exposé au flux de phosphine pendant une plus longue durée. Les boîtes subissent donc une plus forte désorption, ce qui réduit d'autant plus leur hauteur et par conséquent, décale leur émission vers les hautes énergies. Un

comportement semblable de la luminescence de boîtes InAs/InP(001) fabriquées par CBE avec la vitesse d'encapsulation a par ailleurs déjà été reporté par Poole *et al.* [1].

Nous pouvons cependant émettre quelques réserves sur notre interprétation. D'une part, nous avons vu que les boîtes de cette série d'échantillon étaient obtenues avec différentes vitesses de croissance de l'InAs. Nous avons montré dans le chapitre précédent que la vitesse de croissance influençait fortement la morphologie des boîtes. Nous avons montré en particulier que l'on obtenait des boîtes quantiques plus hautes pour de faibles vitesses de croissance de l'InAs. Nous comparons donc les effets de la vitesse d'encapsulation sur des boîtes qui présentent des propriétés structurales différentes avant même d'être encapsulées. Par ailleurs, les spectres à basse température sont obtenus avec un détecteur germanium coupant vers 0,77 eV alors que les énergies moyennes d'émission des boîtes sont le plus souvent inférieures à 0,75 eV. Nous n'observons donc qu'une partie de l'émission de la distribution en hauteur des boîtes quantiques.

Pour l'échantillon In 2792, la photoluminescence devrait être dominée par l'émission des boîtes les plus hautes, autour de 0,6 eV. Cette émission est coupée par le détecteur germanium. Nous distinguons sur le spectre l'émission de la couche de mouillage vers 1,09 eV. A plus basse énergie, on distingue un pic et un épaulement vers 1,03 et 0,97 eV. Cette émission provient de boîtes quantiques très fines (hauteurs de l'ordre de 5 MC). L'échantillon contient donc des boîtes quantiques épaisses, non visibles sur les spectres présentés ici, et des boîtes quantiques très fines dont l'émission est visible à coté de celle de la couche de mouillage. Même si la croissance de la couche d'encapsulation peut réduire la hauteur des boîtes, il semble peu probable que les boîtes les plus fines proviennent d'une désorption presque totale de boîtes hautes. Si c'était le cas, nous aurions probablement détecté l'émission de boîtes de hauteurs intermédiaires autour de 0,8 eV. Nous pensons donc que les boîtes quantiques de l'échantillon In 2792 présentent une large dispersion des hauteurs avant encapsulation. Une large distribution des hauteurs des boîtes avant encapsulation a par ailleurs été mise en évidence sur l'échantillon In 2846 (équivalent à In 2812). Finalement, l'ensemble des observations laisse penser que tous les échantillons étudiés ici présentent avant encapsulation une distribution de hauteur des boîtes non négligeable dans la gamme de hauteur de 5 à 10 monocouches. Les effets de la vitesse d'encapsulation ne sont donc mis en évidence que pour une partie de la distribution de hauteur des boîtes quantiques visible avec le détecteur germanium.

En comparant dans la partie précédente deux échantillons à boîtes encapsulées et non encapsulées, nous avons mis en évidence une forte réduction des hauteurs des boîtes lors de l'encapsulation. Dans cette partie, nous montrons que la diminution de la vitesse d'encapsulation entraîne une réduction des hauteurs des boîtes sur au moins une partie de la distribution de hauteur des boîtes. Ces deux observations sont cohérentes avec le mécanisme d'encapsulation proposé : nous pensons que la croissance non-conforme de la couche d'encapsulation laisse les sommets des boîtes exposés au flux de phosphine lors de l'encapsulation. Celles-ci subissent une désorption d'autant plus importante que la vitesse d'encapsulation est faible.

### 1.3. Mécanismes d'encapsulation

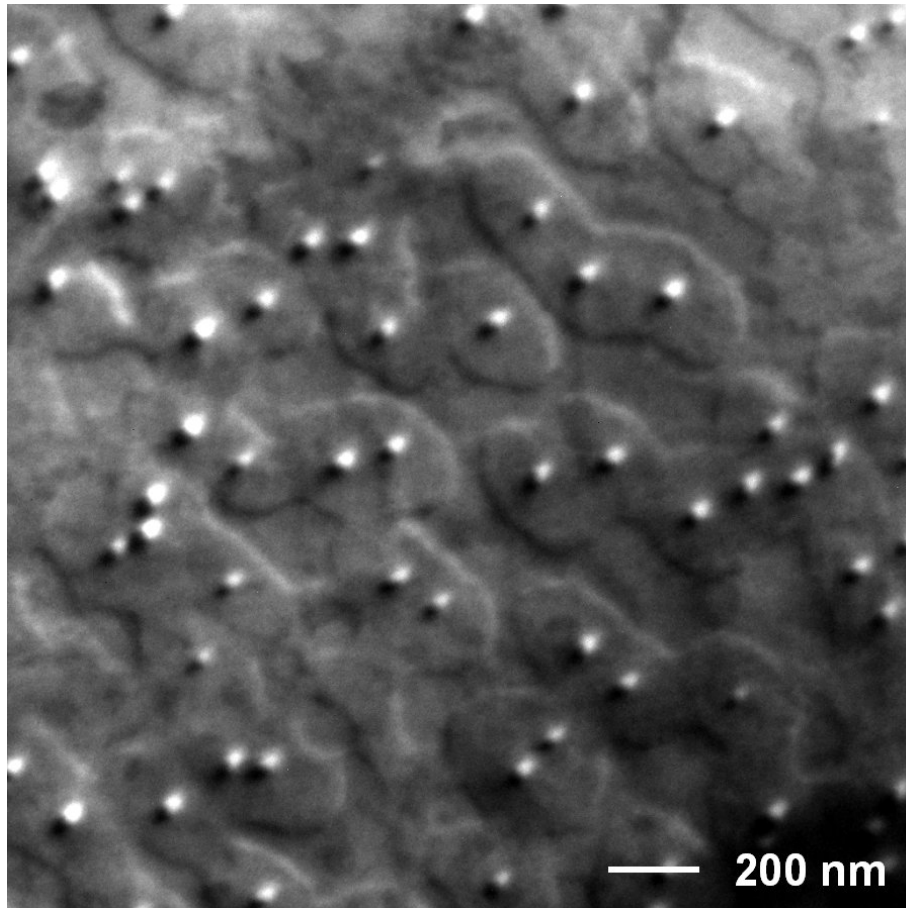
Nous avons expliqué la réduction des hauteurs des boîtes lors de l'encapsulation par une croissance non conforme de l'InP d'encapsulation. Pour vérifier cette hypothèse, nous allons essayer d'observer un stade intermédiaire de l'encapsulation des boîtes en épitaxiant un échantillon contenant des boîtes "à moitié" encapsulées.

#### 1.3.a. Etude structurale d'un stade intermédiaire de l'encapsulation

L'échantillon In 2902 contient un plan de boîtes quantiques obtenues par le dépôt de 2,4 MC d'InAs avec une vitesse de croissance de l'InAs de 0,3 MC/s (température de croissance de 530°C). Nous avons volontairement encapsulé les boîtes avec une faible épaisseur nominale d'InP de 5,2 nm épitaxié avec une vitesse de croissance de 0,26 MC/s. La température du substrat est ensuite réduite sous flux de phosphine (jusqu'à 350°C) puis d'hydrogène seul.

Une vue plane par TEM en champ sombre de l'échantillon In 2902 est présentée sur la figure 6. L'échantillon contient des boîtes quantiques bien définies avec un contraste clair-obscur identique à celui des boîtes entièrement recouvertes. Ce contraste prouve que les boîtes quantiques sont bien encapsulées. Si ce n'était pas le cas, les boîtes quantiques présenteraient un contraste caractéristique en forme de croix (observé sur une vue plane par TEM d'un échantillon à boîtes non encapsulées non présenté ici). Il apparaît autour des boîtes un contraste définissant des domaines de forme elliptique légèrement allongé dans la direction cristallographique  $[1\bar{1}0]$ . Ces domaines pourraient être formés par des variations d'épaisseur

de matériau au-dessus de la couche de mouillage. La largeur de ces domaines est de l'ordre de 200 nm dans la direction  $[110]$  et 330 nm dans la direction  $[1\bar{1}0]$ . Notons enfin que sur toute la zone d'observation, aucune boîte quantique n'apparaît en dehors de l'un des domaines elliptiques.

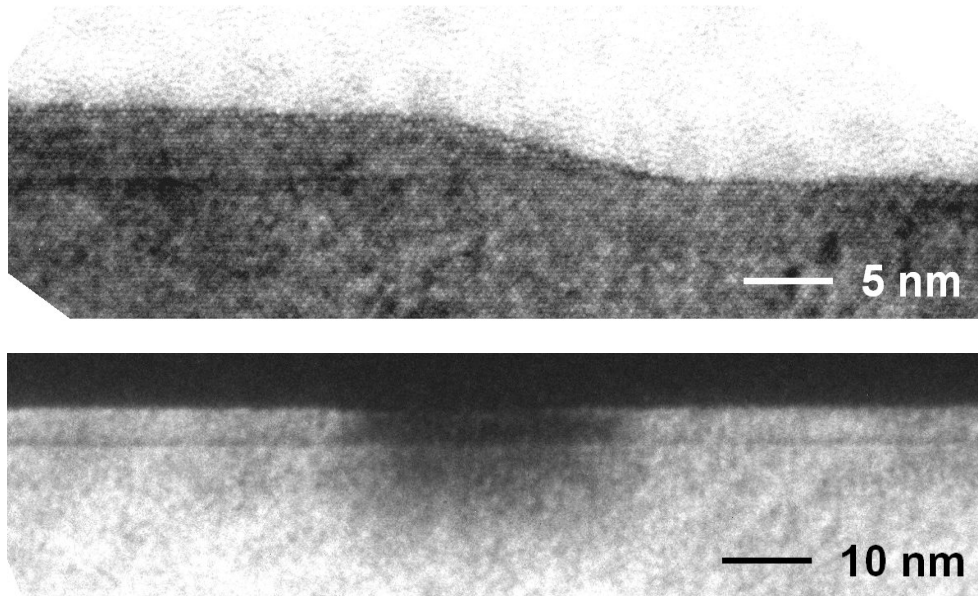


**Figure 6 : Vue plane par TEM (champ sombre) de l'échantillon In 2902 ("demi encapsulation").**

L'échantillon a également été observé en coupe TEM (figure 7). On distingue la couche de mouillage en InAs grâce à son contraste plus sombre d'origine chimique. L'épaisseur de la couche de mouillage, de l'ordre de 0,75 nm, est en bon accord avec de précédentes mesures. Les domaines observés sur la vue plane apparaissent sous forme de larges plateaux au-dessus de la couche de mouillage. Les plateaux présentent un contraste clair semblable à celui de la couche d'InP (sous la couche de mouillage), ce qui semble indiquer que les plateaux sont formés d'InP et qu'ils ne contiennent pas (ou peu) d'arsenic. Les hauteurs des plateaux sont de l'ordre de 4 à 5 nm. Les bords de plateau présentent des angles de contact assez bien définis, ce qui semble indiquer que les bords des plateaux sont facettés



plutôt que formés par une accumulation de marches atomiques. Entre les plateaux, la couche de mouillage n'est pas du tout recouverte. Le contraste chimique de l'InAs permet de distinguer clairement la présence de boîtes quantiques incluses dans les plateaux.



**Figure 7 : Coupe TEM de l'échantillon In 2902. En haut : image haute résolution d'un bord de plateau. En bas : boîte quantique au centre d'un plateau.**

Enfin, nous avons observé ces domaines par AFM en mode tapping (figure 8). On n'observe pas de plateau isolé. Les plateaux sont en fait des ensembles de plateaux ayant coalescés et dont nous observons encore les contours. Nous n'observons pas de corrélations claires entre l'isolement des plateaux et leur hauteur. Nous mesurons des hauteurs de plateaux de 3 à 6 nm et une hauteur moyenne de 4,5 nm. De manière surprenante, cette hauteur est légèrement inférieure à l'épaisseur nominale déposée. Il est difficile de faire un bilan de matière précis d'après les images AFM sur lesquelles la couche de mouillage (couche de référence pour un bilan de matière de l'InP d'encapsulation) n'apparaît que par endroit entre les plateaux. Il semble cependant que la quantité d'InP d'encapsulation soit inférieure à l'épaisseur nominale déposée, ce qui indique peut-être un retard de la nucléation de l'InP. Nous remarquons que malgré la formation de plateaux et le probable déficit de la quantité d'InP déposée, l'épaisseur de l'InP d'encapsulation autour des boîtes est proche de l'épaisseur nominale.

Nous observons parfois au centre des plateaux une légère dépression d'environ 0,5 nm de profondeur et de 20 à 30 nm de largeur. Ces légères dépressions sont certainement

positionnées au-dessus de boîtes quantiques. Sur les images en coupe TEM, le contraste de ces dépressions est noyé dans le contraste des plateaux ; les dépressions ne sont donc pas observables.

Ces dépressions semblent montrer un léger retard de la croissance de l'InP sur les boîtes, ce qui indique que celles-ci ne constituent pas un site de nucléation favorable pour l'InP(001). Des observations semblables ont été reportées concernant la croissance de la couche d'encapsulation de GaAs sur des boîtes InAs/GaAs(001) [2].

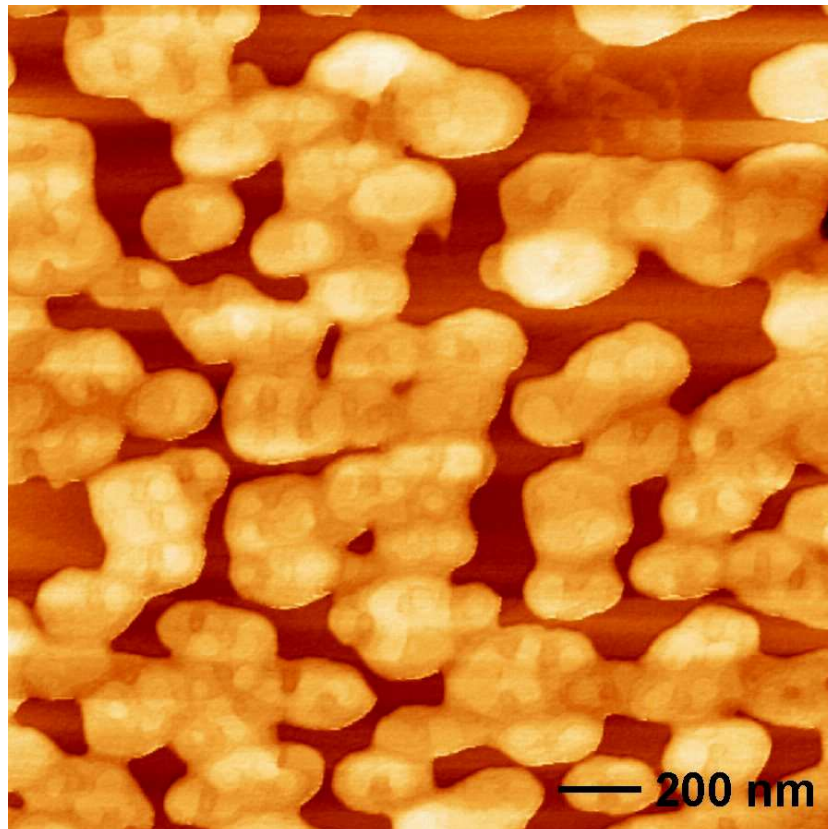


Figure 8 : Image AFM de l'échantillon In 2902. L'échelle verticale (noir-blanc) est de 10 nm.

### **1.3.b. Proposition d'un mécanisme d'encapsulation**

L'étude de la photoluminescence de boîtes quantiques encapsulées à différentes vitesses de croissance ainsi que la comparaison de boîtes avant et après encapsulation semblaient indiquer que la croissance de l'InP sur un plan de boîtes quantiques n'est pas conforme. L'ensemble des observations relatées ici le confirme clairement. L'InP croît sous forme de plateaux autour des boîtes quantiques, ce qui semble indiquer que l'InP nucléé préférentiellement autour des boîtes quantiques. Nous n'avons observé aucun plateau d'InP

n'ayant pas crû autour d'une boîte quantique. Nous pouvons donc penser que l'InP d'encapsulation commence à nucléer sur les cotés des boîtes ou sur la couche de mouillage autour des boîtes. La nucléation de l'InP autour des boîtes pourrait par exemple être favorisée par la présence de marches atomiques sur la couche de mouillage autour des boîtes [3].

Le fait que l'InP croisse préférentiellement autour des boîtes quantiques est cependant en apparence contradiction avec des observations tirées de travaux précédents sur la nucléation d'adatoms sur un plan de boîtes quantiques [2]. Ces travaux montrent qu'une boîte quantique Stranski-Krastanow, donc contrainte et déformée, ne constitue pas un site de nucléation préférentiel. La boîte contrainte déformant également le réseau cristallin dans son pourtour proche, celui-ci est également un site de nucléation défavorable. Nous pouvons cependant concilier nos observations à ces travaux en raisonnant en termes de concentration d'adatoms et en présentant le modèle d'encapsulation suivant (voir figure 9).

Nous supposons que les adatoms d'indium sont adsorbés sur le substrat de manière homogène. Il pourrait donc y avoir sur la couche de mouillage une distribution homogène d'adatoms d'indium diffusant sur la surface. Cependant, les boîtes quantiques et leurs pourtours sont des sites de nucléation défavorables, ce qui signifie que les adatoms qui y sont adsorbés sont moins stables, et donc plus mobiles. Nous pensons que la forte mobilité des adatoms dans cette zone, en regard d'une moindre mobilité en dehors de cette zone, crée une concentration d'adatoms sur son pourtour proche (a sur la figure 9). Si l'on décrit la concentration d'adatoms en partant d'une boîte et vers une zone "sans boîte", nous avons donc d'abord la boîte quantique et son pourtour, qui constituent une zone défavorable à la nucléation et déplétée en adatoms. En s'éloignant de cette zone, la déformation du réseau diminue et la concentration en adatoms augmente ; on arrive alors dans une zone de nucléation plus favorable. Enfin, loin de la boîte, la concentration en adatoms diminue ce qui réduit la probabilité de nucléation. Au tout début de la croissance de la couche d'encapsulation, l'InP pourrait donc croître en formant des couronnes autour des boîtes quantiques, là où la nucléation est la plus favorable (b). Dans la suite de la croissance, ces couronnes deviennent des sites de nucléation préférentiels sur lesquels nucléent les adatoms. Les couronnes croissent vers leur intérieur et leur extérieur mais également verticalement. Lorsque l'intérieur de la couronne "rejoint" la boîte, il y a une compétition entre la nucléation

favorable sur l'InP de la couronne et la nucléation défavorable sur l'InAs de la boîte (c). La nucléation de l'InP finit par l'emporter et recouvre les facettes des boîtes.

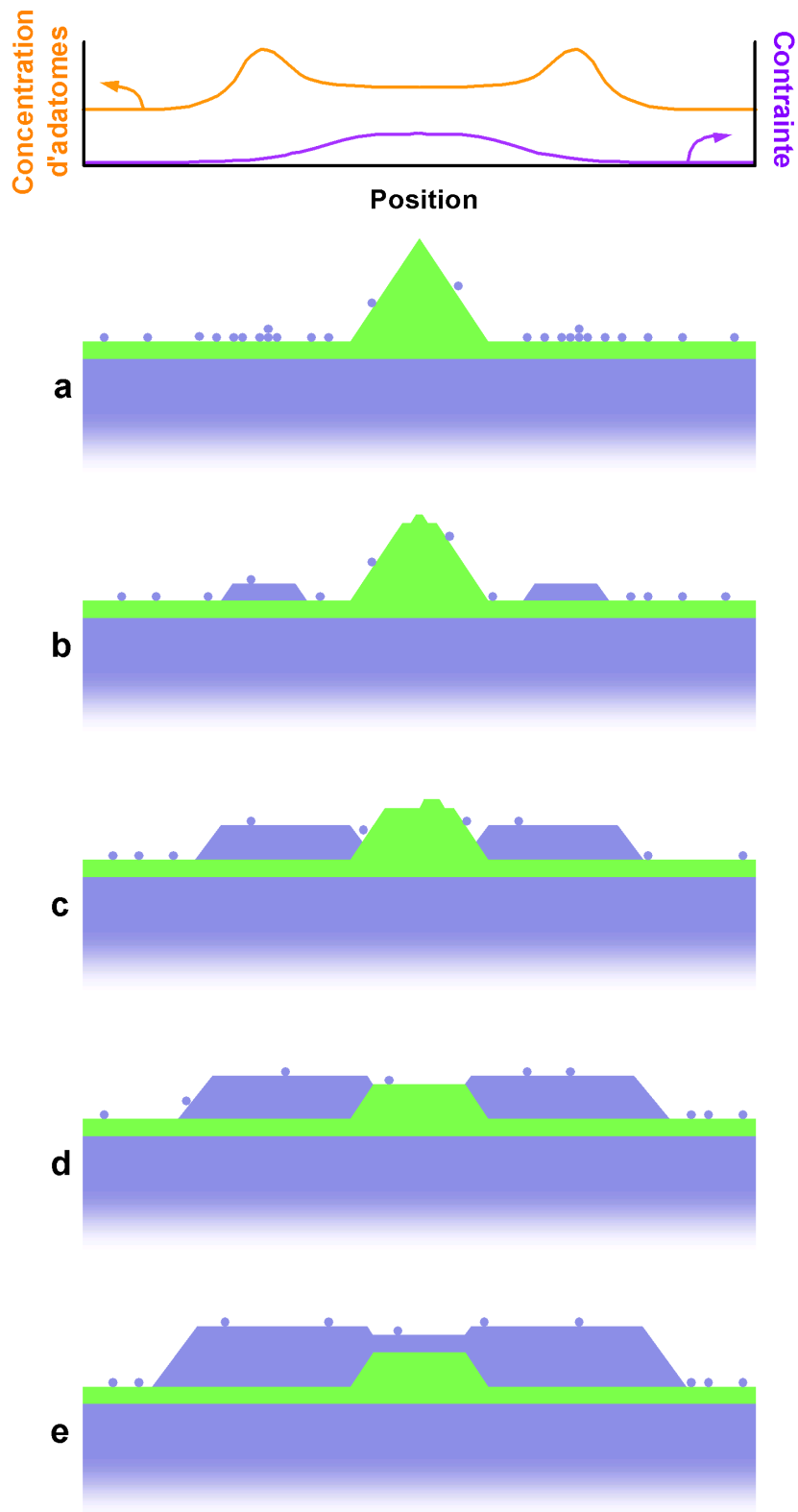


Figure 9 : Schéma du mécanisme d'encapsulation proposé.

Pendant ces premières étapes de la croissance de l'InP d'encapsulation, le sommet de la boîte n'est pas encore recouvert par l'InP. Le sommet de la boîte d'InAs exposé à un flux de phosphine désorbe donc (a, b, c). Cette désorption se fait probablement par monocouches d'InAs(001) successives (voir plus bas).

L'épaisseur de la couronne d'InP augmente tandis que la hauteur de la boîte diminue à cause de la désorption de son sommet. A un certain moment, l'épaisseur de la couronne égale la hauteur de la boîte (d). Le sommet de la boîte ne présente alors plus qu'une surface d'InAs(001) avec éventuellement quelques monocouches d'InAs incomplètes. La croissance de l'InP sur cette surface d'InAs est certainement légèrement retardée par rapport à la croissance de l'ensemble de la couronne, ce qui laisse le temps aux monocouches d'InAs incomplètes de désorber totalement. Quand l'InP commence à croître sur la boîte, le sommet de celle-ci est une surface d'InAs(001) plane à la monocouche près. Finalement, l'InP fini par recouvrir la boîte et la couronne devient un plateau (e) tel que ceux que nous avons observés par TEM et par AFM. Finalement, l'ensemble des plateaux fini par coalescer pour former une couche d'InP présentant de fortes rugosités qui s'amoiindrissent dans la suite de la croissance de la couche d'InP.

Ce mécanisme intègre les mécanismes d'encapsulation déduits de l'étude d'échantillons à boîtes encapsulées avec différentes vitesses de croissance : tant que la couronne ne s'est pas "refermée" sur la boîte, celle-ci désorbe ; le mécanisme ne s'arrête que lorsque la couronne a entièrement recouvert la boîte. La désorption s'arrête d'autant plus rapidement que la vitesse d'encapsulation est élevée : les boîtes encapsulées rapidement sont plus hautes.

Nous avons observé sur les images AFM de légères dépressions au centre des plateaux. Dans notre modèle, ces dépressions sont expliquées par un retard de la nucléation de l'InP sur le sommet des boîtes.

Avant que les plateaux ne coalescent totalement, de larges parties de la couche de mouillage restent exposées au flux de phosphine et peuvent subir une désorption de la même manière que les sommets des boîtes. Pourtant, aucune coupe TEM sur nos échantillons n'a révélé une disparition locale de la couche de mouillage, ce qui indique l'absence de désorption de la couche de mouillage. Le phénomène de désorption de l'InAs des boîtes n'a donc *a priori* pas lieu sur l'InAs de la couche de mouillage. Nous pouvons interpréter cela en supposant une stabilité suffisante de la surface d'InAs(001) sous flux de phosphine, ce qui expliquerait bien l'absence de désorption totale de la couche de mouillage. On peut alors supposer que les

phénomènes de désorption des sommets des boîtes ont lieu sur des bord de marches de surface InAs(001). Dans ce cas, lorsqu'une couronne arrive à hauteur de la dernière monocouche d'InAs(001) encore complète d'une boîte, cette dernière monocouche ne peut plus désorber (ou du moins pas plus que l'InAs(001) de la couche de mouillage). Les monocouches d'InAs incomplètes désorbent et laissent donc une surface plane d'InAs(001) au-dessus des boîtes. La présence d'une surface d'InAs(001) plane à la monocouche près au sommet des boîtes expliquerait alors la structuration particulière de l'émission des boîtes quantiques à basse température en familles de boîtes quantiques dont les hauteurs varient par palier de une monocouche.

### **1.3.c. Proposition d'un mécanisme de limitation des hauteurs des boîtes volumineuses lors de leur encapsulation**

En étudiant l'influence de différents paramètres de croissance de l'InAs sur la morphologie des boîtes, nous avons mis en évidence dans le chapitre précédent une désorption des boîtes plus important pour les boîtes les plus volumineuses. Par exemple, en augmentant l'épaisseur nominale d'InAs (et donc en formant des boîtes plus volumineuses), la hauteur des boîtes après encapsulation augmente puis sature à une hauteur maximale (III.2.c). Les mêmes effets sont observés lorsque le volume des boîtes est augmenté par une diminution cinétique de la densité (augmentation de la température ou réduction de la vitesse de croissance).

Les observations d'un stade intermédiaire de l'encapsulation présentée dans cette partie montre que la croissance de l'InP d'encapsulation est non conforme ; on montre même que la croissance de l'InP n'est pas homogène sur la couche de mouillage. Ces observations tendent à montrer que la croissance de l'InP d'encapsulation est assez "sélective" : les adatoms migrent suffisamment pour nucléer sur les surfaces les plus favorables d'un point de vue énergétique.

Nous pouvons alors proposer un mécanisme limitant la hauteur des boîtes après encapsulation. Dans les boîtes quantiques, la relaxation du matériau contraint est faible à la base de la boîte et est de plus en plus importante vers le sommet de la boîte [4]. De plus, la relaxation au sommet de la boîte est d'autant plus importante que la boîte est volumineuse. Nous pensons que pour les boîtes de faibles hauteurs, la désorption est limitée par la vitesse de croissance comme décrit dans le paragraphe précédent : les boîtes de faibles hauteurs présentent une surface faiblement relaxée sur laquelle l'InP peut nucléer dès que (ou rapidement après que) l'épaisseur de l'InP d'encapsulation arrive à la hauteur de la boîte.

Dans le cas de l'encapsulation rapide de boîtes plus volumineuses, l'InP d'encapsulation arrive à la hauteur du sommet de la boîte pour une plus forte épaisseur déposée. A ce stade, la surface émergente de la boîte est plus relaxée que dans le cas d'une boîte de faible volume, en raison du plus fort volume d'InAs "immergé" dans l'InP. La différence de paramètre de maille entre la surface de la boîte et l'InP empêche la croissance de l'InP au-dessus de la boîte. Le sommet de la boîte, non recouvert, continue donc de désorber jusqu'à ce que la surface d'InAs présente un suffisamment faible désaccord de paramètre de maille pour que l'InP puisse nucléer et donc arrêter la désorption. Dans ce cas, la hauteur finale de la boîte est la hauteur de la boîte pour laquelle le paramètre de maille de sa surface supérieure est suffisamment faible pour que l'InP y nucléé.

Dans la partie précédente, nous avons décrit la formation de plateaux d'InP autour des boîtes lors de leur encapsulation. Le mécanisme limitant la hauteur des boîtes proposé ici est compatible aussi bien avec la formation de plateaux autour des boîtes qu'avec une croissance uniforme de l'InP sur la couche de mouillage.

### **1.3.d. Discussion**

L'équipe de l'INSA de Rennes a travaillé sur la fabrication de boîtes quantiques InAs/InP(113)B par MBE. Elle a proposé une séquence d'encapsulation originale (appelée double-cap) en deux étapes séparées par un arrêt de croissance [5]. L'épaisseur de la première couche d'encapsulation (InP) est choisie pour ne pas recouvrir totalement les boîtes. Lors de l'arrêt de croissance après ce premier cap, le sommet des boîtes désorbe jusqu'à ce que les sommets des boîtes affleurent à la surface supposée plane du premier cap. Enfin les boîtes sont entièrement recouvertes par le second cap (quaternaire InGaAsP). Finalement, les hauteurs des boîtes ont été réduites à la hauteur du premier cap, ce qui se traduit par une réduction des hauteurs des boîtes et de leur dispersion. Grâce à cette séquence, la longueur d'onde d'émission est ramenée à 1,55  $\mu\text{m}$  et la largeur inhomogène de l'émission des boîtes est réduite. L'équipe de Sakuma *et al.* [6] a essayé de transposer cette méthode à des boîtes quantiques InAs/InP(001) obtenues par MOVPE (encapsulation par de l'InP). Si le double-cap permet bien de réduire l'énergie d'émission moyenne des boîtes, la largeur de l'émission n'est elle pas diminuée. Ce résultat peut être expliqué par la formation de plateaux tels que ceux décrits ici : si de tels plateaux sont présents à la fin du premier cap, la hauteur des boîtes n'est pas réduite à une unique épaisseur du premier cap mais à une épaisseur locale des plateaux pouvant varier d'une boîte à une autre. La formation de plateaux lors de l'encapsulation

empêche donc le contrôle de la largeur de l'émission de boîtes quantiques InAs/InP(001) obtenues par MOVPE.

Les travaux de Sakuma *et al.* montrent néanmoins que le double-cap permet de contrôler la hauteur et donc l'énergie d'émission des boîtes InAs/InP(001) obtenues par MOVPE. Nos premiers travaux sur l'influence de la vitesse d'encapsulation montrent que celle-ci peut également modifier les hauteurs des boîtes quantiques. La vitesse de croissance de la couche d'encapsulation pourrait donc être un autre levier de contrôle de leur énergie d'émission. Cependant, notre ancien bâti de MOVPE ne permettait pas un contrôle de la vitesse d'encapsulation indépendant de la vitesse de croissance de l'InAs des boîtes quantiques. Lors de l'acquisition du nouveau bâti, le panneau de gaz a été adapté pour permettre un contrôle indépendant de ces vitesses de croissance. L'étude de la seule influence de la vitesse d'encapsulation est présentée dans la partie qui suit.



## 2. Effets de la vitesse d'encapsulation sur la morphologie et sur l'émission des boîtes quantiques

### 2.1. Effets de la vitesse d'encapsulation sur la luminescence

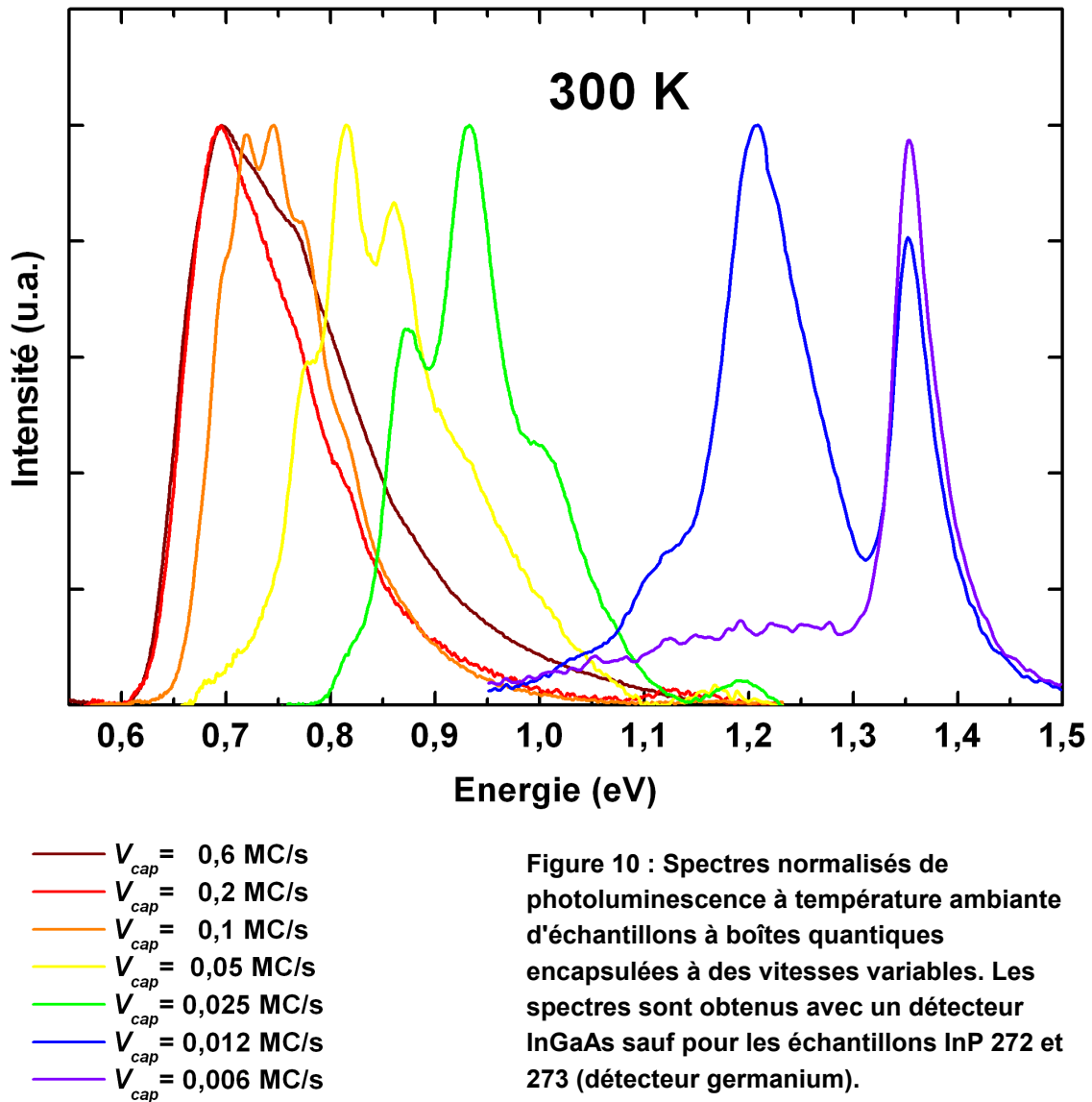
Nous avons épitaxié sur le nouveau bâti une série d'échantillons où seule la vitesse d'encapsulation des boîtes varie. Les boîtes quantiques sont obtenues par le dépôt de 2,4 MC d'InAs à une vitesse de croissance de 0,39 MC/s. Les boîtes sont directement encapsulées par de l'InP (sans arrêt de croissance). Le flux de phosphine lors de l'encapsulation est de 100 cc, et les vitesses de croissance de l'InP d'encapsulation varient de 0,006 à 0,2 MC/s. Les conditions de croissance sont résumées dans le tableau 2.

Nous avons également étudié l'émission de l'échantillon InP 127. Celui-ci contient plusieurs plans de boîtes quantiques encapsulées à différentes vitesses et séparés par des espaceurs d'environ 85 nm. Etant donné l'épaisseur des espaceurs, nous pouvons supposer que l'émission de photoluminescence provient presque uniquement du dernier plan, encapsulé à une vitesse de 0,6 MC/s. Il peut également y avoir une légère contribution de l'avant dernier plan dont les boîtes sont encapsulées à une vitesse de 0,2 MC/s.

Echantillon	Vitesse d'encapsulation ( $V_{cap}$ )	Substrat	Autres paramètres de croissance
InP 273	0,006 MC/s	InP:Fe	InAs : $\theta = 2,4$ MC $T_{Cr} = 510^{\circ}\text{C}$ $V_{InAs} = 0,39$ MC/s $F_{AsH3} = 10$ cc
InP 272	0,012 MC/s	InP:Fe	
InP 112	0,025 MC/s	InP:Fe	
InP 99	0,05 MC/s	InP:Fe	
InP 98	0,1 MC/s	InP:Fe	
InP 87	0,2 MC/s	InP:Fe	
InP 127	0,6 MC/s (0,2 MC/s)	InP:S	Encapsulation : $F_{PH3} = 100$ cc

Tableau 2 : Paramètres de croissance de la série d'échantillon étudiée.

L'échantillon InP 87 a déjà été étudié dans le chapitre III. Il contient des boîtes quantiques bien définies avec une densité de  $57 \times 10^8/\text{cm}^2$ . La photoluminescence à température ambiante d'InP 87 et des échantillons contenant des boîtes formées dans les mêmes conditions que celles d'InP 87 mais encapsulées avec des vitesses différentes est présentée sur la figure 10. La photoluminescence des boîtes quantiques d'InP 87 est composée d'un unique pic vers 0,69 eV d'une largeur à mi-hauteur de 135 meV.



Lorsque la vitesse d'encapsulation est réduite, les spectres de photoluminescence changent fortement : ils se déplacent vers les hautes énergies tout en se structurant en une série de pics régulièrement espacés ( $V_{cap} = 0,2, 0,1, \text{ et } 0,05 \text{ MC/s}$ ). Le décalage vers les hautes énergies est en bon accord avec les mécanismes d'encapsulation proposés suite à l'étude des

échantillons de l'ancien bâti : en diminuant la vitesse d'encapsulation, les boîtes subissent une plus longue désorption, ce qui réduit leur hauteur et augmente leur énergie d'émission.

En revanche, on n'observe pas de changements notables lorsque la vitesse d'encapsulation est augmentée : les spectres de photoluminescence des échantillons InP 87 et InP 127 ( $V_{cap} = 0,2$  et  $0,6$  MC/s), sont très semblables ; en particulier, les maxima des deux spectres sont confondus.

Nous avons déjà observé une saturation des hauteurs des boîtes de grands volumes (parties III.3.2.b et c, III.4.2.b). Nous l'avons expliquée par des mécanismes limitant le recouvrement des boîtes par l'InP tant que leur sommet ne présente pas un paramètre de maille de surface suffisamment proche de l'InP (partie IV.1.3.c). L'absence de variation de l'énergie d'émission observée pour les deux échantillons à boîtes encapsulées avec de fortes vitesses ( $0,6$  et  $0,2$  MC/s) semble également être due à une limitation des hauteurs des boîtes par ce mécanisme.

Pour de faibles vitesses d'encapsulation, nous observons une structuration du spectre de photoluminescence en pics régulièrement espacés. Une telle structuration du spectres a déjà été décrite dans ce travail. Celle-ci est due à l'émission de familles d'objets quantiques (boîtes, fils ou fluctuations d'épaisseur de puits quantiques) dont les hauteurs varient par pallier de 1 monocouche. Pour les boîtes quantiques, cette structuration n'est visible qu'en photoluminescence à basse température. A plus haute température, les pics de chaque famille s'élargissent et se recouvrent : on ne peut plus les distinguer. Pour les fils quantiques ou pour les fluctuations d'épaisseur de puits quantiques, les pics de chaque famille se distinguent sur les spectres de photoluminescence à température ambiante.

La figure 11 présente l'évolution de la photoluminescence à température ambiante avec la puissance d'excitation pour l'échantillon InP 99. En augmentant la puissance d'excitation, on fait apparaître l'émission de la couche de mouillage vers  $1,19$  eV. Nous observons de la même manière l'émission de la couche de mouillage sur les échantillons InP 98 et InP 112. Rappelons que nous n'avons jamais observé l'émission de la couche de mouillage à température ambiante pour les fils quantiques ou pour les puits quantiques à fluctuations d'épaisseur. L'émission structurée à température ambiante que nous observons ici

ne provient donc pas de fils quantiques ou de fluctuations d'épaisseur d'un puits quantique. L'observation de la couche de mouillage à température ambiante indique plutôt la présence de boîtes quantiques sur les échantillons obtenus avec des vitesses d'encapsulation de 0,2 à 0,05 MC/s. Cependant les propriétés d'émission de ces boîtes ont été modifiées par l'encapsulation à faible vitesse ; en particulier, la largeur de l'émission de chaque famille a été réduite.

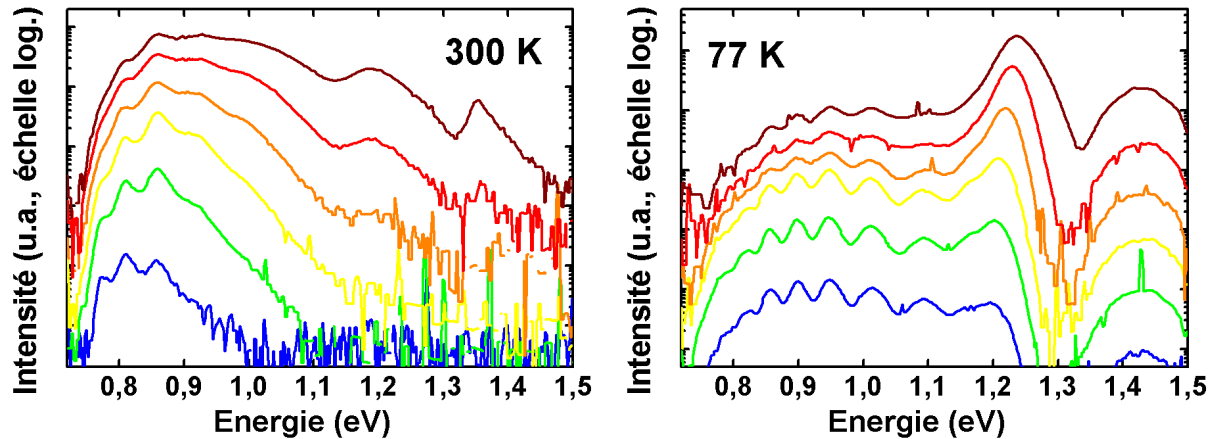


Figure 11 : photoluminescence à température ambiante et à basse température de l'échantillon InP 99. L'intensité d'excitation varie d'un facteur 10 d'un spectre à l'autre. Le détecteur germanium coupe légèrement les spectres vers 0,77 eV.

Le spectre de photoluminescence à basse température de l'échantillon InP 99 est présenté sur la figure 11. On distingue sur le spectre l'émission de familles de boîtes entre 0,8 et 1,1 eV, ce qui montre une forte dispersion des hauteurs des boîtes. Le spectre large à basse température s'affine à température ambiante par redistribution des porteurs dans les boîtes les plus confinantes.

Pour une vitesse d'encapsulation de 0,012 MC/s, on ne distingue plus que l'émission de l'InP à 1,35 eV ainsi qu'un pic vers 1,21 eV avec un léger épaulement à basse énergie. Les boîtes quantiques semblent avoir totalement désorbé. Le pic vers 1,21 eV correspond à l'émission de la couche de mouillage. L'épaulement provient probablement de ce qui reste des boîtes quantiques. Enfin, pour une vitesse d'encapsulation de 0,006 MC/s, il ne subsiste pratiquement plus que l'émission de l'InP. Les boîtes ont probablement totalement disparu. On note la présence d'une émission faible et diffuse à plus basse énergie que l'InP. Cette émission

provient probablement de restes d'arsenic provenant de la couche de mouillage interdiffusés dans l'InP d'encapsulation.

Ces premières observations montrent que la vitesse d'encapsulation permet de modifier l'énergie d'émission des boîtes. Ces observations montrent également un changement de la forme du spectre d'émission survenant lors de l'encapsulation à faible vitesse. Dans la suite, nous allons étudier plus en détail l'influence des paramètres de croissance de la couche d'encapsulation sur la morphologie et l'émission des boîtes.

## **2.2. Effets de la vitesse d'encapsulation sur la morphologie des plans de boîte**

### **2.2.a. Observations par TEM**

Nous avons déjà observé l'échantillon InP 87 ( $V_{cap} = 0,2$  MC/s) en TEM (partie III.4.2.a). Les boîtes quantiques sont visibles sur les images TEM en champ sombre 220 mais aussi en champ clair 001, ce qui indique que les boîtes sont assez contraintes. On déduit de l'énergie d'émission de la photoluminescence d'InP 87 une hauteur des boîtes de l'ordre de 11,9 MC. Nous avons également observé les échantillons InP 99 et InP 112 ( $V_{cap} = 0,05$  et  $0,025$  MC/s) par TEM en une vue plane. En champ sombre 220 (figure 12), on observe sur les deux échantillons la présence de boîtes quantiques avec leur contraste clair-obscur caractéristique. On ne distingue par contre plus la présence des boîtes en champ clair 001, ce qui indique que les boîtes encapsulées à faible vitesse génèrent moins de contraintes dans le réseau cristallin. L'étude de la photoluminescence de ces échantillons a par ailleurs montré que la réduction de la vitesse d'encapsulation réduisait la hauteur des boîtes. Cette réduction des hauteurs des boîtes pourrait expliquer la réduction de la contrainte sur le réseau cristallin, et par conséquent, l'absence de contraste en champ clair.

Nous avons déjà observé par TEM d'autres objets présentant un contraste de contrainte clair-obscur caractéristique en champ sombre 220 mais ne présentant qu'un très faible contraste en champ clair 001. Ces objets sont soit des fils quantiques, soit des fluctuations d'épaisseur d'un puits quantique. Dans les deux cas, les surfaces de ces objets sont formées de

marches atomiques. Au contraire, les boîtes quantiques facettées présentent en TEM un contraste en champ sombre mais également en champ clair. Ici, nous observons en TEM des boîtes quantiques présentant un contraste "de fil quantique" ( $V_{cap} = 0,025$  et  $0,05$  MC/s). Nous pensons que la surface de ces boîtes est également formée de marches atomiques (de même que pour les fils quantiques). La présence de marches atomiques sur les surfaces latérales des boîtes est probablement le signe d'un début de désorption des facettes des boîtes.

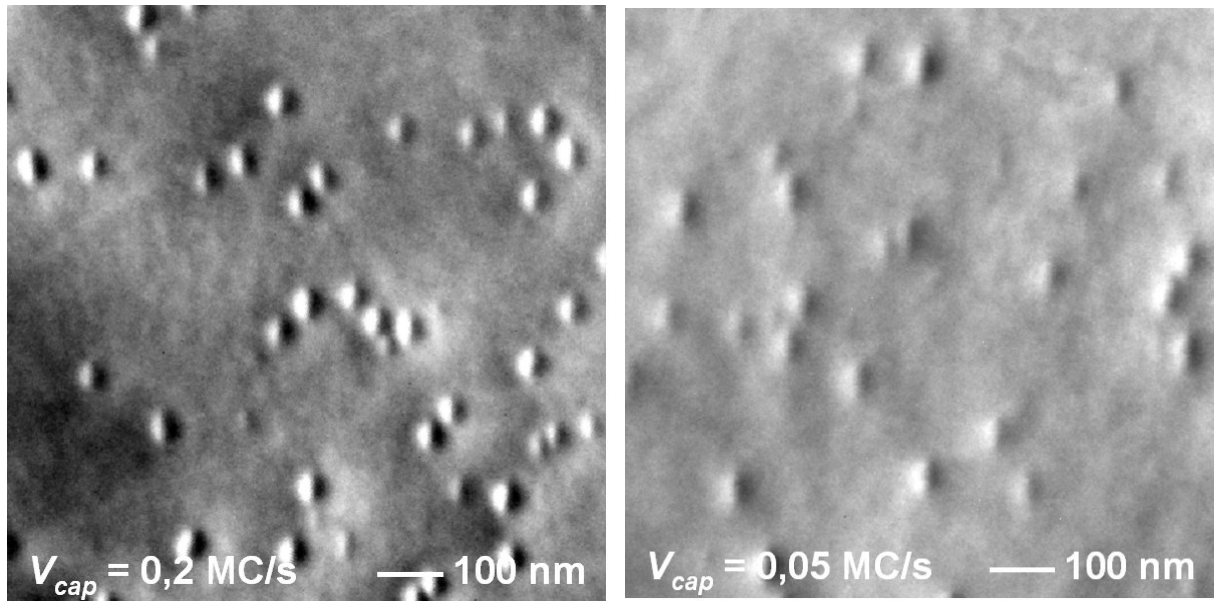
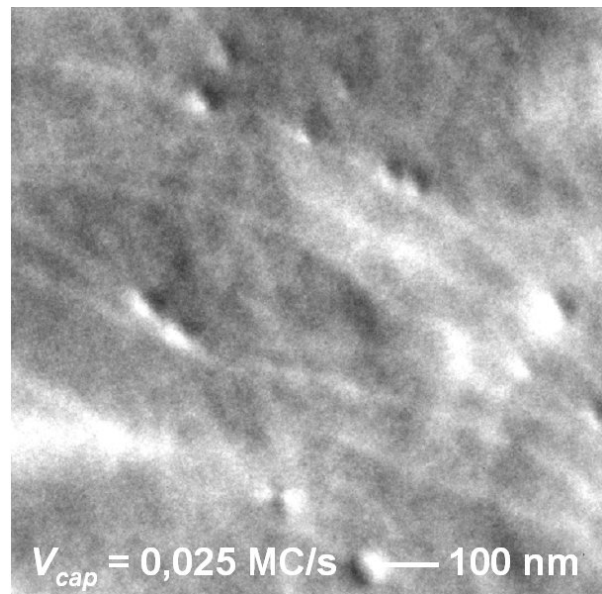


Figure 12 : Images TEM en champ sombre d'échantillons à boîtes encapsulées avec différentes vitesses d'encapsulation.



### 2.2.b. Effet de la vitesse d'encapsulation sur la densité de boîtes quantiques

Nous avons tracé les densités de boîtes mesurées pour les trois échantillons étudiés en TEM (InP 87, InP 99, et InP 112) en fonction de la vitesse d'encapsulation (figure 13). La densité de boîtes diminue lorsque la vitesse d'encapsulation diminue. Une réduction de la densité lors de l'encapsulation avait par ailleurs déjà été mise en évidence sur l'ancien bâti.

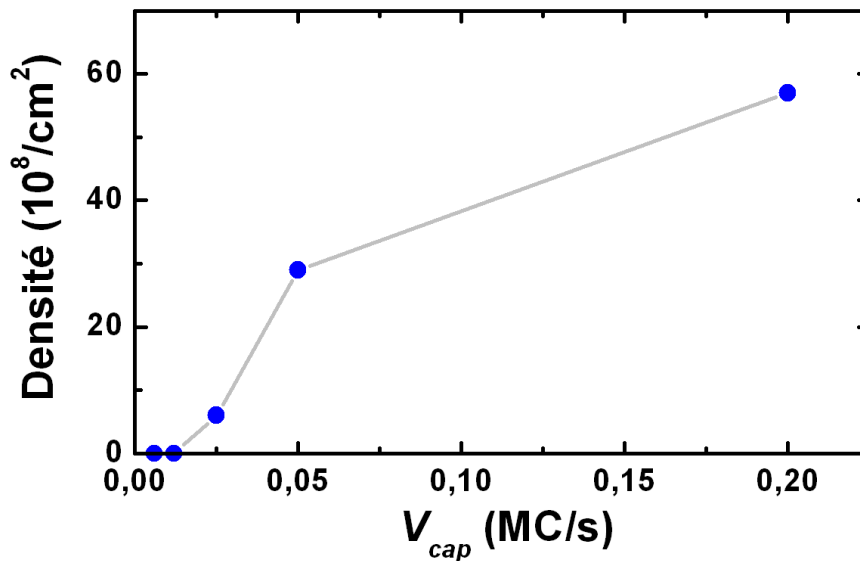


Figure 13 : Variation de la densité de boîtes en fonction de la vitesse d'encapsulation. Les densités sont déterminées d'après les vues planes par TEM (figure 12)

Nous avons vu que la réduction de la vitesse d'encapsulation réduisait la hauteur des boîtes. Nous avons par ailleurs vu que nous pouvions approximer l'énergie d'émission des boîtes par celle d'un puits quantique de même épaisseur (II.4.1.c). Nous pouvons donc estimer la réduction de hauteur des boîtes lorsque la vitesse d'encapsulation diminue à partir de leur énergie d'émission. Intéressons-nous aux boîtes les plus hautes (c'est-à-dire émettant à plus basse énergie) des échantillons InP 87 et InP 99 ( $V_{cap} = 0,2$  et  $0,05$  MC/s). Nous estimons la réduction de hauteur des boîtes à environ  $4 \pm 1$  MC lorsque la vitesse d'encapsulation est diminuée de  $0,2$  à  $0,025$  MC/s. Des spectres de photoluminescence à basse température de l'échantillon InP 87 (non présentés ici) montrent que les boîtes de cet échantillon présentent une large distribution de hauteur, avec en particulier des boîtes de faibles hauteurs émettant à haute énergie (autour de  $0,9$  eV). Si nous supposons que les boîtes fines de l'échantillon InP 99 ( $V_{cap} = 0,05$  MC/s) désorbent à la même vitesse que les boîtes les plus hautes, les

hauteurs des boîtes fines sont réduites à l'épaisseur de la couche de mouillage : les boîtes fines désorbent totalement. Ce calcul très approximatif permet d'attribuer la diminution de la densité aux faibles vitesses d'encapsulation à la désorption totale des boîtes les plus fines.

### **2.2.c. Discussion et retour sur la variation spectaculaire de la densité de boîtes quantiques avec la vitesse de croissance observée sur l'ancien bâti**

La réduction de la densité de boîtes due à l'encapsulation est loin d'être négligeable. Nous pouvons par exemple comparer les variations des densités de boîte dues aux variations des vitesses de croissance de l'InAs ou des vitesses d'encapsulation. Ainsi, lorsque la vitesse de croissance de l'InAs de l'échantillon InP 87 est réduite d'un facteur 4 (échantillon InP 89), les effets cinétiques réduisent la densité d'un facteur 3,6 (voir la partie III.4.2.a). Lorsque la vitesse d'encapsulation de l'échantillon InP 87 est réduite d'un facteur 4 (échantillon InP 99), les effets de l'encapsulation réduisent la densité d'un facteur 2. Nous montrons donc clairement ici que les variations de densité de boîtes dues aux effets cinétique et aux effets d'encapsulation peuvent être du même ordre de grandeur.

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté une série d'échantillons obtenue sur l'ancien bâti. Dans cette série d'échantillons, aucune précaution particulière n'a été portée au flux de TMI lors de l'encapsulation. Le flux de TMI était donc identique pour l'InAs des boîtes et pour l'InP d'encapsulation, et par conséquent, les vitesses de croissance de l'InAs et de l'InP variaient proportionnellement. Nous avons observé sur cette série d'échantillons une très forte variation de la densité de boîtes avec la vitesse de croissance : en faisant varier la vitesse de croissance de l'InAs (et donc également de l'InP) d'un facteur 10, la densité de boîtes varie d'un facteur 250. Cette variation est inexplicable avec un modèle de croissance ne prenant en compte que des phénomènes cinétiques pendant le dépôt d'InAs.

A la lumière de l'étude des effets de la seule vitesse d'encapsulation sur le nouveau bâti, montrant que la réduction de la vitesse d'encapsulation peut également réduire la densité, il apparaît clairement que la forte réduction de la densité de boîtes avec la vitesse de croissance observée sur l'ancien bâti est due à l'addition des effets cinétiques lors de la croissance de l'InAs et des effets de désorption des boîtes lors de la croissance de la couche d'encapsulation.



## 2.3. Limites à l'utilisation des effets de la vitesse d'encapsulation : limite des hautes énergies d'émission

### 2.3.a. Discussion sur les observations précédentes

Nous venons de décrire l'influence de la vitesse d'encapsulation sur les boîtes quantiques. Pour de fortes vitesses d'encapsulation, le spectre de photoluminescence à température ambiante est formée d'un pic unique. En diminuant la vitesse d'encapsulation, on observe comme attendu un décalage de l'émission vers les hautes énergies. En deçà d'une certaine vitesse d'encapsulation (de 0,4 à 0,2 MC/s), le spectre de photoluminescence à température ambiante change fortement : on voit apparaître une structuration due à l'émission de familles de boîtes quantiques dont les hauteurs varient par pallier de une monocouche. Pour l'échantillon InP 87, cette structuration existe également mais n'est visible qu'à basse température. A plus haute température, les émissions de chaque pic s'élargissent et se recouvrent ; on ne distingue alors plus les différents pics.

Nous pouvons expliquer en partie l'apparition de la structuration des spectres à température ambiante par l'augmentation de l'écart entre les énergies d'émission de deux familles de boîtes lorsque l'on se décale vers les hautes énergies : par exemple, l'écart entre les énergies d'émission de deux monocouches successives est de 24 meV autour de 0,7 eV, tandis que vers 0,9 eV, l'écart augmente à 57 meV.

Remarquons cependant l'aspect des spectres autour de 0,7 eV pour les échantillons InP 87 et InP 98 ( $V_{InAs} = 0,2$  et  $0,1$  MC/s) : l'un des spectres est structuré et pas l'autre alors que nous sommes dans la même gamme d'énergie. Le net changement de l'aspect des spectres ne provient donc pas uniquement du décalage de l'émission vers les hautes énergies ; il y a également une diminution brutale de la largeur de l'émission de chaque famille, ce qui permet de les distinguer à température ambiante. Nous avons vu que l'apparition de cette structuration du spectre est corrélée à un changement de l'aspect des boîtes quantiques en TEM : les spectres monodisperses à température ambiante proviennent de boîtes nettement facettées. Le champ de contrainte que ces boîtes génèrent permet alors d'observer nettement leur contour en forme de parallélogramme par TEM en condition de champ clair. Au contraire, les spectres structurés en famille de boîtes à température ambiante proviennent de boîtes dont on ne peut observer le contour en champ clair et dont la surface supérieure est probablement formée de marches atomiques plutôt que de facettes. L'ensemble de ces observations met donc en

évidence une modification du spectre d'émission lors de l'encapsulation, modification due à un changement de morphologie en deçà d'une vitesse d'encapsulation critique.

La plupart des échantillons à boîtes quantiques étudiés jusqu'ici présentent une émission autour de 0,7 eV à température ambiante. L'une des finalités de l'étude de l'influence de la vitesse d'encapsulation est le contrôle de l'énergie d'émission des boîtes afin de la ramener autour de 0,8 eV, c'est-à-dire 1,55  $\mu\text{m}$ . L'étude de la série d'échantillons présentée plus haut montre que la vitesse d'encapsulation permet bien d'augmenter l'énergie d'émission des boîtes à 0,8 eV. Cependant, cette augmentation de l'énergie d'émission est accompagnée de l'apparition d'une structuration du spectre à température ambiante. Cette structuration semble associée à un changement de morphologie des boîtes. Nous avons essayé de changer différents paramètres de croissance de la couche d'encapsulation pour voir si nous pouvions éviter l'apparition d'une structuration de l'émission à faible vitesse d'encapsulation et obtenir ainsi une émission plus fine à 0,8 eV.

### 2.3.b. Encapsulation d'un plan de boîtes peu dense

Nous avons d'abord étudié l'influence d'une modification de la morphologie d'un plan de boîtes encapsulées. Les boîtes quantiques des échantillons InP 89 et InP 103 sont obtenues par le dépôt de 2,4 MC d'InAs à une vitesse de croissance de 0,10 MC/s. Le flux de phosphine lors de l'encapsulation est de 100 cc et les vitesses d'encapsulation sont de 0,05 et 0,2 MC/s. Les conditions de croissance sont résumées dans le tableau 3. Les images TEM de l'échantillon InP 89 (voir III.4.2.a) montrent que les boîtes sont moins denses ( $16 \times 10^8/\text{cm}^2$ ), et légèrement plus larges que celles de l'échantillon InP 87 (échantillon de référence dans les deux parties précédentes). Les boîtes des échantillons InP 89 et InP 103 sont encapsulées à des vitesses respectives de 0,2 et 0,05 MC/s et sous un flux de phosphine de 100 cc.

Echantillon	Vitesse d'encapsulation ( $V_{cap}$ )	Autres paramètres de croissance
InP 103	0,05 MC/s	Substrat InP:Fe $T_{Cr} = 510^\circ\text{C}$ InAs : $\theta = 2,4$ MC
InP 89	0,2 MC/s	$V_{InAs} = 0,10$ MC/s $F_{AsH3} = 10$ cc Encapsulation : $F_{PH3} = 100$ cc

**Tableau 3 : Paramètres de croissance des échantillons InP 103 et InP 89.**

La figure 14 présente les spectres de photoluminescence à température ambiante de ces deux échantillons. En réduisant la vitesse d'encapsulation, on passe d'une émission monodisperse autour de 0,62 eV à une émission multi-pics autour de 0,77 eV. De même que dans le cas de l'encapsulation d'un plan de boîtes plus dense, nous observons un décalage de l'émission autour de 1,55  $\mu\text{m}$  accompagné de l'apparition d'une structuration du spectre à température ambiante.

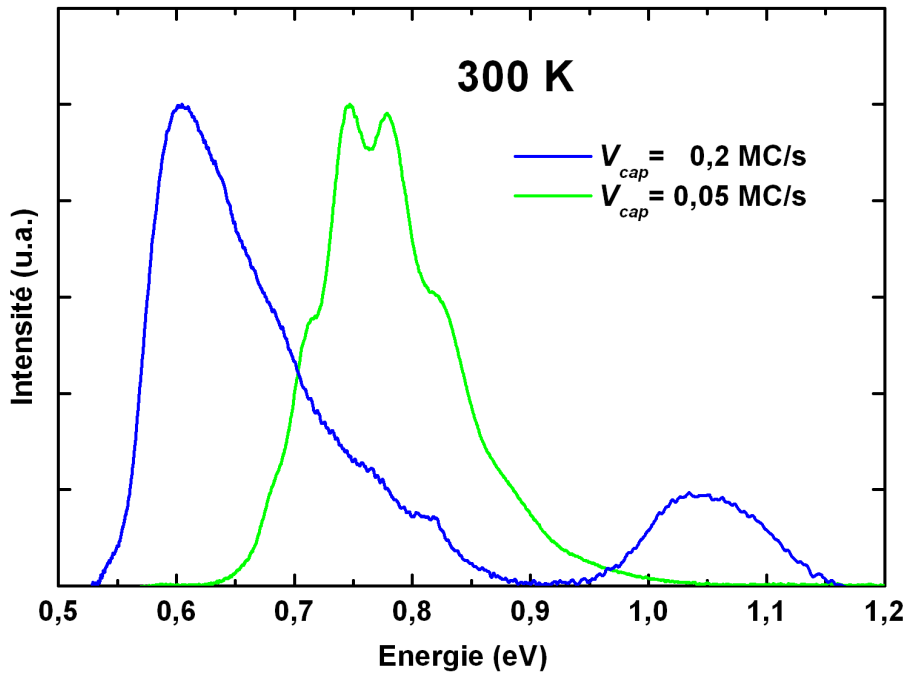


Figure 14 : spectres de photoluminescence à température ambiante (détecteur InGaAs) des échantillons InP 89 et 103 dont les boîtes sont encapsulées avec des vitesses de 0,2 (InP 89) et 0,05 MC/s (InP 103).

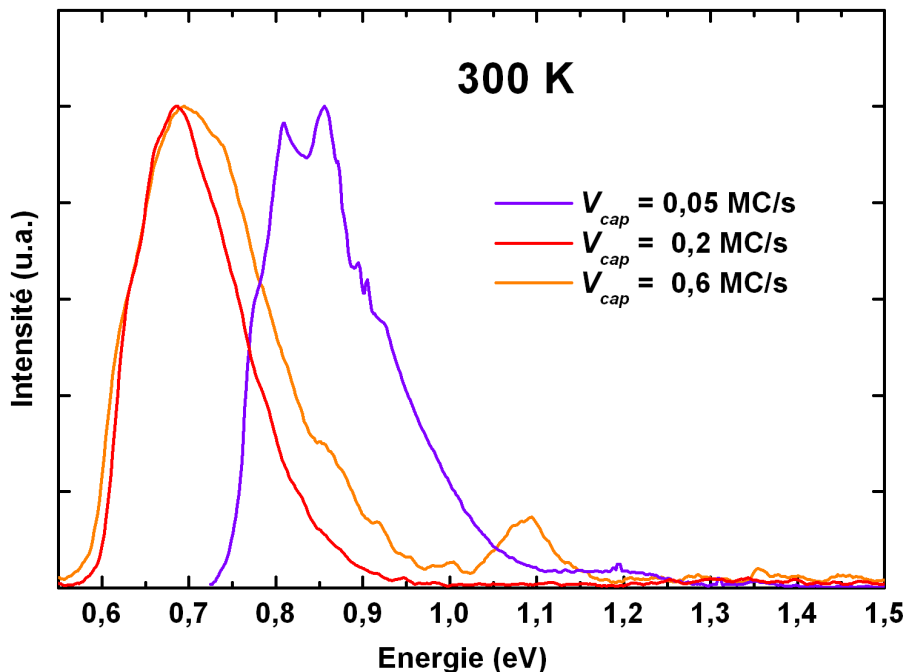
### 2.3.c. Encapsulation sous fort flux de phosphine

Nous avons également étudié l'influence d'un changement du flux de phosphine lors de l'encapsulation. Les échantillons InP 270, 236 et 148 contiennent chacun un plan de boîte épitaxié dans des conditions identiques à celles de l'échantillon InP 87. Les boîtes quantiques sont encapsulées avec différentes vitesses de croissance et sous un flux de phosphine de 300 cc (au lieu de 100 cc dans les deux précédentes séries d'échantillon). Les vitesses d'encapsulation varient entre 0,05 et 0,6 MC/s. Les conditions de croissance sont indiquées dans le tableau 4. Les spectres de photoluminescence à température ambiante de ces trois échantillons sont présentés sur la figure 15.

Echantillon	Vitesse d'encapsulation ( $V_{cap}$ )	Autres paramètres de croissance
InP 148	0,05 MC/s	Substrat InP:Fe $T_{Cr} = 510^{\circ}\text{C}$ InAs : $\theta = 2,4$ MC $V_{InAs} = 0,39$ MC/s $F_{AsH3} = 10$ cc Encapsulation : $F_{PH3} = 300$ cc
InP 236	0,2 MC/s	
InP 270	0,6 MC/s	

**Tableau 4 : Paramètres de croissance des échantillons InP 148, 236 et 270.**

L'évolution des spectres de photoluminescence est assez semblable à celle observée sur la série d'échantillons dont les boîtes sont encapsulées sous 100 cc de phosphine. Pour de fortes vitesses d'encapsulation, on observe à nouveau une stabilité de l'énergie d'émission autour de 0,79 eV. En réduisant la vitesse d'encapsulation, on observe un décalage de l'émission vers les hautes énergies. Une fois de plus, on constate que l'échantillon présentant une émission autour de 0,8 eV ( $V_{cap} = 0,05$  MC/s) présente un spectre structuré à température ambiante.



**Figure 15 : spectres de photoluminescence à température ambiante (détecteur MCT) des échantillons InP 89 et 103 dont les boîtes sont encapsulées à de vitesses de 0,2 (InP 89) et 0,05 MC/s (InP 103).**

Nous pouvons comparer les énergies d'émission des deux pics les plus intenses des échantillons InP 148 et InP 99. Ces deux échantillons ne diffèrent que par le flux de phosphine lors de l'encapsulation. Les énergies d'émission des deux pics sont de 809 et 854 meV pour l'échantillon InP 148 ( $F_{PH_3} = 300$  cc) et de 815 et 861 meV pour l'échantillon InP 99 ( $F_{PH_3} = 100$  cc). L'émission des boîtes quantiques semble donc dépendre faiblement de la valeur du flux de phosphine lors de l'encapsulation dans la gamme de flux explorée.

### **2.3.d. Conclusion**

Nous avons étudié l'influence de la vitesse d'encapsulation sous différents flux de phosphine. Nous avons également comparé l'influence de la vitesse d'encapsulation sur des plans de boîtes en forte ou en faible densité. Nous observons toujours que la réduction de la vitesse d'encapsulation permet d'augmenter l'énergie d'émission des boîtes quantiques autour de 0,8 eV. Cependant, dans tous les cas, l'augmentation de l'énergie d'émission s'accompagne d'une structuration de l'émission corrélée à un changement de morphologie des boîtes : leur surface n'est plus facettée mais formée de marches atomiques. L'apparition de la structuration est également associée à une légère augmentation de la largeur de l'émission. Si cet élargissement de l'émission des boîtes peut être intéressant pour des applications à large gain (amplificateur par exemple), il l'est moins pour les applications à fort gain que nous visons (lasers).

## **2.4. Limites à l'utilisation des effets de la vitesse d'encapsulation : limite des fortes densités**

Dans les parties précédentes, nous avons fait varier la vitesse d'encapsulation sur des plans de boîtes en densité moyenne ou faible ( $\approx 10^9/\text{cm}^2$ ). Nous avons cependant vu que nous pouvions obtenir de très fortes densités de boîte ( $\approx 10^{10}/\text{cm}^2$ ) intéressantes pour des applications. Nous allons étudier ici l'influence de la vitesse d'encapsulation sur l'émission de ces plans denses.

### **2.4.a Encapsulation de plans denses sous faible flux de phosphine**

Nous avons fait varier la vitesse d'encapsulation sur des plans denses de boîtes. Ces plans denses sont obtenus par un dépôt d'InAs de 7,1 MC à une vitesse de croissance de

1,18 MC/s. Dans une première série, nous faisons varier la vitesse d'encapsulation entre 0,2 et 0,72 MC/s. Le flux de phosphine lors de l'encapsulation est de 100 cc (comme dans la plupart des échantillons précédents). Les conditions de croissance sont résumées dans le tableau 5.

Echantillon	Vitesse d'encapsulation ( $V_{cap}$ )	Autres paramètres de croissance
InP 124	0,20 MC/s	Substrat InP:Fe $T_{Cr} = 510^{\circ}\text{C}$ InAs : $\theta = 7,1$ MC $V_{InAs} = 1,18$ MC/s $F_{AsH_3} = 10$ cc Encapsulation : $F_{PH_3} = 100$ cc
InP 131	0,39 MC/s	
InP 216	0,53 MC/s	
InP 42	0,59 MC/s	
InP 235	0,72 MC/s	

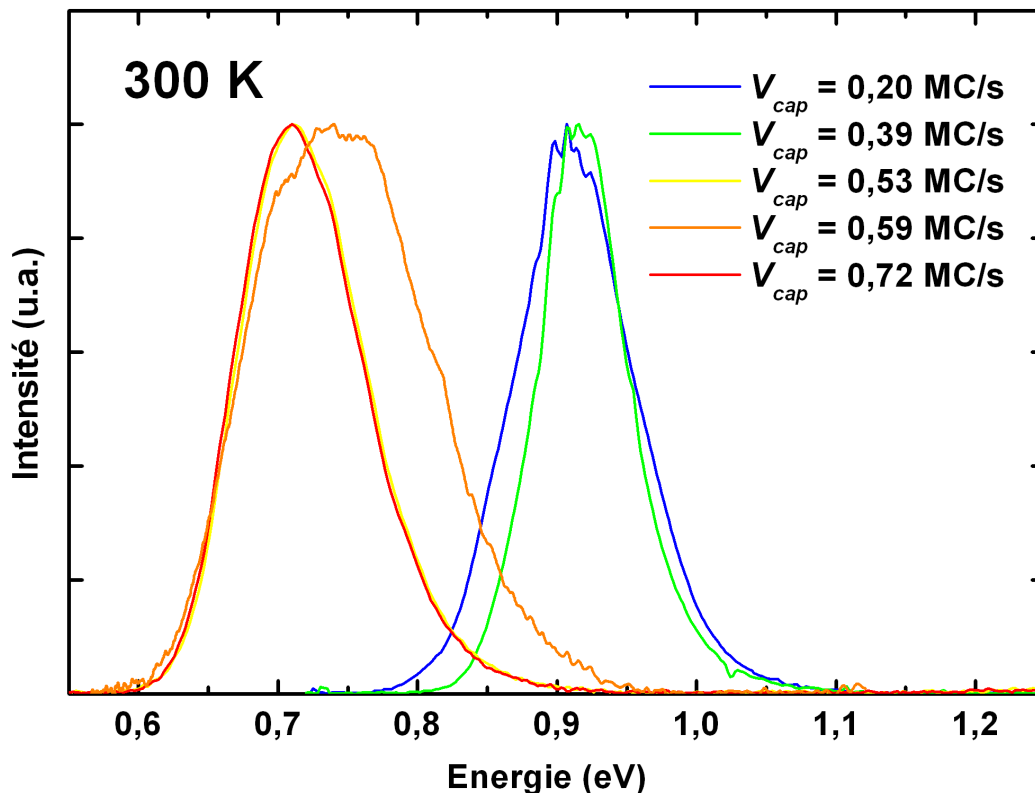
**Tableau 5 : Paramètres de croissance des échantillons denses encapsulés sous 100 cc de phosphine.**

L'échantillon InP 42 a déjà été présenté dans la partie III.3.2.c (voir également plus loin une vue TEM sur la figure 17). Il contient une forte densité de boîtes ( $480 \times 10^8/\text{cm}^2$ ). Les boîtes, quasiment jointives, couvrent pratiquement la totalité de la couche de mouillage. Une coupe TEM sur un plan de boîtes équivalent a montré que les hauteurs des boîtes étaient comprises entre 6 et 11 MC (c'est-à-dire 1,8 et 3,3 nm).

La photoluminescence à température ambiante de la série d'échantillons contenant des plans denses de boîtes encapsulées sous un flux de phosphine de 100 cc est présentée sur la figure 16. Pour des vitesses d'encapsulation comprises entre 0,53 et 0,72 MC/s, le pic de photoluminescence autour de 0,7 eV atteste de la présence de boîtes quantiques sur les trois échantillons. La présence de boîtes est confirmée par la structuration du spectre de photoluminescence à basse température (observée sur la partie du spectre visible avec un détecteur germanium, non présenté ici). Le spectre d'émission des boîtes quantiques ne change pratiquement pas lorsque la vitesse d'encapsulation est réduite. Nous avons déjà observé une telle stabilité de l'énergie d'émission aux fortes vitesses d'encapsulation. Cette stabilité est attribuée à une faible désorption (de l'ordre de la monocouche) du sommet des boîtes.

Pour de faibles vitesses d'encapsulation (0,20 et 0,39 MC/s), le spectre de photoluminescence se réduit à un pic autour de 0,9 eV de faible largeur (la légère structuration du pic est due à l'absorption des ions hydroxydes, voir partie II.3.2.a). La

comparaison des spectres de ces deux échantillons avec les spectres d'autres échantillons ne contenant pas de boîtes semble indiquer que les échantillons présentés ici ne contiennent plus de boîtes mais un puits quantique (voir par exemple les spectres des échantillons In 2851, 2850 et 2849 dans la partie III.4.1.a).



**Figure 16 : Photoluminescence à température ambiante de plans denses encapsulés sous un flux de phosphine de 100 cc. Les spectres sont normalisés à leurs maximum. Ils ont été obtenus avec des détecteur MCT ( $V_{cap} = 0,53$  et  $0,72$  MC/s), InGaAs ( $V_{cap} = 0,59$  MC/s), et germanium ( $V_{cap} = 0,20$  et  $0,39$  MC/s).**

A forte vitesse d'encapsulation, les boîtes sont préservées. L'échantillon InP 21, étudié en coupe TEM dans le chapitre précédent, contient un plan de boîtes épitaxiées dans les mêmes conditions que celles de l'échantillon InP 42 ( $V_{cap} = 0,59$  MC/s). La coupe TEM montre des boîtes quantiques d'une hauteur moyenne (couche de mouillage comprise) de 9 MC sur une couche de mouillage d'environ 3,5 MC d'épaisseur. Nous savons par ailleurs que l'incorporation de phosphore dans l'InAs des boîtes et de la couche de mouillage est de l'ordre de 5%. Nous pouvons donc estimer l'énergie théorique de l'émission de la couche de mouillage à environ 1,08 eV (celle-ci est difficile à observer en raison de la très forte densité de boîtes). Nous venons de montrer que l'encapsulation d'un tel plan de boîte à faible vitesse

de croissance donne lieu à la formation d'un puits quantique émettant autour de 0,9 eV. Il est difficile d'émettre des hypothèses sur la composition et l'épaisseur du puits formé. Nous pouvons seulement exclure la possibilité que ce puits soit formé à partir de la seule couche de mouillage : si c'était le cas, son énergie d'émission serait probablement plus proche de l'énergie d'émission théorique de la couche de mouillage que nous venons de calculer, vers 1,08 eV. Ce puits quantique semble plutôt formé lors de l'encapsulation par un dépôt d'InAs(P) supplémentaire sur la couche de mouillage. Cet alliage pourrait être formé à partir de l'InP d'encapsulation par une incorporation d'arsenic présent à la surface provenant de la désorption des boîtes. Nous n'avons cependant pas assez de données expérimentales pour émettre des hypothèses plus avancées sur les mécanismes d'encapsulation de boîtes en fortes densités.

Finalement, pour une encapsulation d'un plan de boîtes dense sous un flux de phosphine de 100 cc et une vitesse d'encapsulation inférieure ou égale à 0,4 MC/s, l'encapsulation dissout les boîtes et forme un puits quantiques. Pour des vitesses d'encapsulation comprises entre 0,5 et 0,72 MC/s), les boîtes "résistent" à l'encapsulation. Dans ce cas, les variations de la vitesse d'encapsulation ne modifient pas l'énergie d'émission des boîtes.

#### **2.4.b Encapsulation de plans denses sous fort flux de phosphine**

Nous avons observé que la réduction de la vitesse d'encapsulation sous un flux de phosphine de 100 cc sur des plans de boîtes denses donnait lieu à une disparition des boîtes. Dans la gamme de vitesse d'encapsulation où les boîtes sont préservées, on n'observe pas de modification de l'énergie d'émission des boîtes. Nous avons donc cherché des conditions d'encapsulation préservant les boîtes.

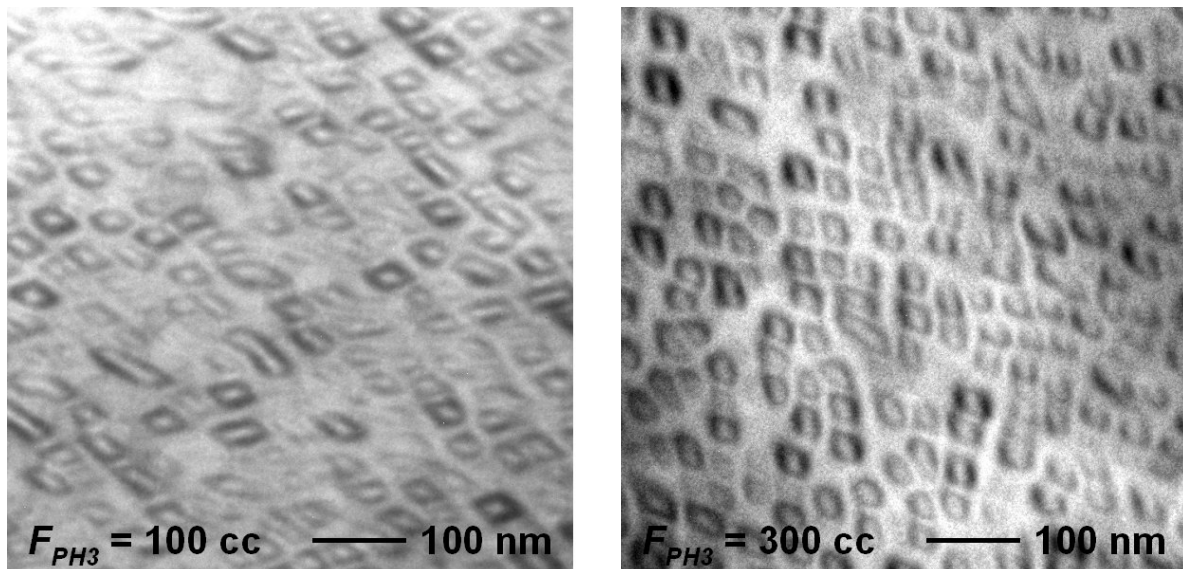
Nous avons épitaxié une série d'échantillons semblable à celle présentée dans la partie précédente. Nous avons uniquement augmenté le flux de phosphine lors de l'encapsulation à 300 cc. Les conditions de croissance sont résumées dans le tableau 6.



Echantillon	Vitesse d'encapsulation ( $V_{cap}$ )	Autres paramètres de croissance
InP 151	0,39 MC/s	Substrat InP:Fe $T_{Cr} = 510^{\circ}\text{C}$ InAs : $\theta = 7,1 \text{ MC}$ $V_{InAs} = 1,18 \text{ MC/s}$ $F_{AsH_3} = 10 \text{ cc}$ Encapsulation : $F_{PH_3} = 300 \text{ cc}$
InP 159	0,49 MC/s	
InP 172	0,53 MC/s	
InP 158	0,55 MC/s	
InP 44-178	0,59 MC/s	
InP 175	0,72 MC/s	

**Tableau 6 : Paramètres de croissance des échantillons denses encapsulés sous 300 cc de phosphine.**

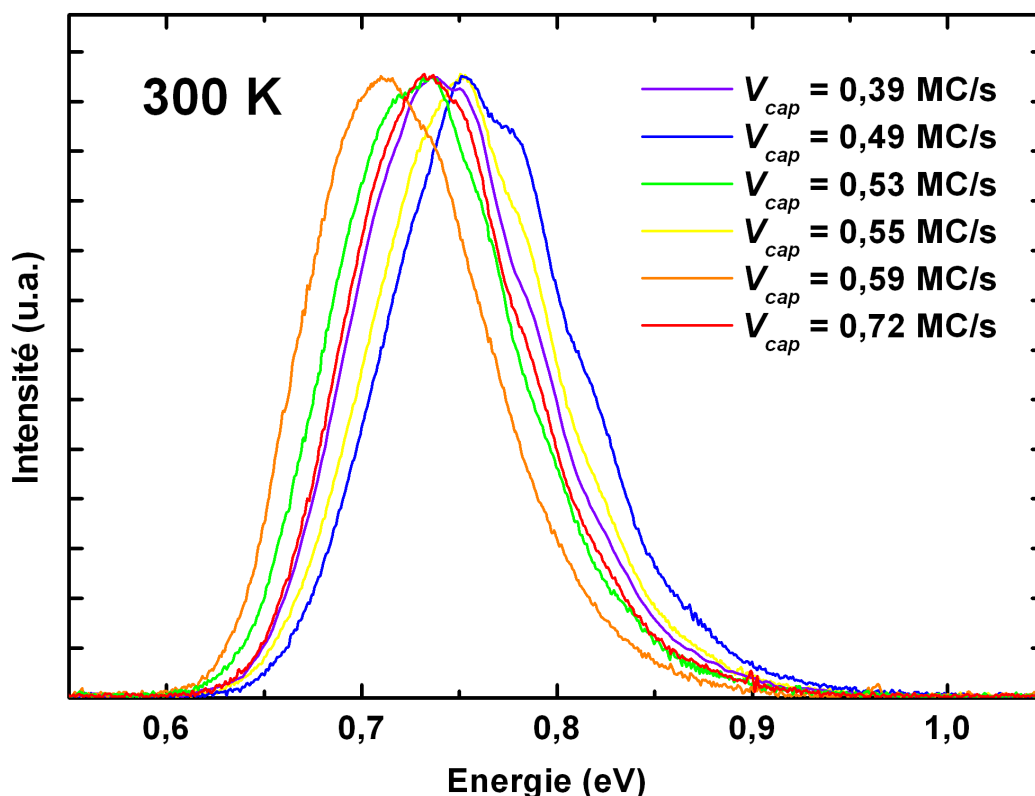
La figure 17 présente des images TEM des échantillons InP 42 et InP 44 (équivalent à InP 178) contenant des boîtes encapsulées sous des flux de phosphine respectifs de 100 et 300 cc, et sous une même vitesse d'encapsulation de 0,59 MC/s. Les deux échantillons présentent des densités de boîte semblables (respectivement 480 et  $500 \times 10^8/\text{cm}^2$  pour InP 42 et InP 44). Le plus fort contraste des boîtes encapsulées sous un flux de phosphine de 300 cc pourrait être dû à une meilleure préservation de leur facettes et de leur sommet lors de l'encapsulation.



**Figure 17 : Vue plane en TEM – champ clair des échantillons InP 42 ( $F_{PH_3} = 100 \text{ cc}$ , à gauche) et InP 44 ( $F_{PH_3} = 300 \text{ cc}$ , à droite).**

La photoluminescence à température ambiante des échantillons dont les boîtes sont encapsulées sous un flux de phosphine de 300 cc est présentée sur la figure 18. Quelle que

soit la vitesse d'encapsulation, les spectres présentent des allures semblables : les spectres sont tous centrés entre 0,72 et 0,76 eV, avec une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 110 meV. On ne relève aucune tendance précise de l'énergie d'émission lorsque la vitesse d'encapsulation varie. Dans la gamme de vitesse d'encapsulation explorée, l'encapsulation ne semble pas faire varier la hauteur des boîtes.



**Figure 18 : Photoluminescence à température ambiante d'échantillons à boîtes quantiques encapsulées sous un flux de phosphine de 300 cc. Les spectres, obtenus avec un détecteur MCT, sont normalisés à leur maximum.**

Nous avons observé plus haut que pour une vitesse d'encapsulation de 0,39 MC/s et un flux de phosphine de 100 cc, l'encapsulation "dissolvait" les boîtes. Ici, pour une même vitesse d'encapsulation mais un flux de phosphine de 300 cc, les boîtes quantiques sont toujours présentes et leur spectre d'émission est semblable à ceux des autres échantillons. Par ailleurs, nous observons sur les images TEM en champ clair un plus fort contraste sur les boîtes encapsulées sous un flux de phosphine de 300 cc. Nous attribuons ce fort contraste à une meilleure préservation des facettes des boîtes lors d'une encapsulation sous fort flux de phosphine. Finalement, l'augmentation du flux de phosphine de 100 à 300 cc semble mieux protéger les boîtes lors de l'encapsulation, en particulier lorsque celle-ci est lente. Cependant,

l'augmentation du flux de phosphine ne permet toujours pas de modifier l'énergie d'émission des boîtes par des variations de vitesse d'encapsulation.

### **2.4.c Conclusion sur l'encapsulation de plans denses**

Nous avons observé que la variation de la vitesse d'encapsulation sur des boîtes peu denses (moins de  $10^{10}/\text{cm}^2$ ) modifiait leur morphologie et en particulier leur hauteur, ce qui permet de contrôler leur énergie d'émission. Dans cette partie, nous avons montré que le contrôle de l'énergie d'émission par la vitesse d'encapsulation n'est pas applicable tel quel sur des boîtes quantiques très denses (environ  $400 \times 10^8/\text{cm}^2$ ). Selon les conditions d'encapsulation, soit l'encapsulation dissout les boîtes pour former un puits quantique ; soit l'encapsulation ne modifie pas (ou peu) les hauteurs des boîtes : l'énergie d'émission n'est alors pas "accordable" par des variations de vitesse d'encapsulation. Dans ce dernier cas, nous pouvons expliquer l'absence de variation de hauteur des boîtes par une forte vitesse de croissance locale de l'InP d'encapsulation : étant donné la forte densité de boîtes, le volume "à combler" entre les boîtes est très faible et les boîtes sont encapsulées plus rapidement que si la densité était plus faible. En conclusion, la variation de la vitesse d'encapsulation de plans denses ne permet pas de contrôler l'énergie d'émission des boîtes pour l'amener à 0,8 eV.

## **2.5. Application : extension de l'énergie d'émission des boîtes**

Nous avons vérifié plus haut que l'énergie d'émission des boîtes pouvait être contrôlée par la vitesse d'encapsulation. Cependant, l'étude de l'influence de divers paramètres de l'encapsulation a fait apparaître deux limites à l'utilisation de la vitesse d'encapsulation pour contrôler l'énergie d'émission des boîtes. Concernant les plans de boîtes en fortes densités, qui présentent naturellement une énergie d'émission proche des 0,8 eV visés, nous avons vu que les variations de vitesse d'encapsulation ne permettait pas de contrôler l'énergie d'émission des boîtes. L'énergie d'émission des plans de boîtes en plus faible densités ( $\approx 60 \times 10^8/\text{cm}^2$ ) peut en revanche être facilement amenée à 0,8 eV, mais dans ce cas, l'augmentation de l'énergie d'émission s'accompagne d'une structuration du spectre d'émission à température ambiante préjudiciable pour certaines applications. Le contrôle de la vitesse d'encapsulation ne nous a donc pas permis d'obtenir des boîtes quantiques présentant une émission fine et monodisperse

à 0,8 eV. Nous pouvons cependant essayer d'utiliser les effets de la vitesse d'encapsulation pour réduire l'énergie d'émission des boîtes, c'est-à-dire augmenter leur longueur d'onde d'émission vers 2  $\mu\text{m}$ .

### **2.5.a. Besoin d'émetteurs autour de 2 $\mu\text{m}$**

De nombreux gaz présentent des pics d'absorption autour de 2-3  $\mu\text{m}$ , dans la fenêtre dite des gaz : citons par exemple les dioxydes et monoxydes de carbone (2004 et 2332 nm), mais aussi les oxydes d'azote et de soufre, l'ammoniaque, le méthane, ou encore les acides d'halogénures. La détection de gaz par absorption dans cette fenêtre représente un marché important dans la protection des personnes et la détection de pollutions.

Les émetteurs dans cette gamme de longueur d'onde sont cependant peu développés. Des systèmes de détection ont été développés à l'aide de cristaux à base de lithium et de niobium [7,8]. Ces systèmes sont toutefois lourds (plusieurs diodes de pompe pour le cristal) et consommateurs d'énergie. La réalisation de lasers à semi-conducteurs dans cette gamme de longueur d'onde est également difficile car cette gamme de longueur d'onde est à la limite entre les émetteurs interbandes et intrabandes (lasers à cascade quantique) développés récemment.

Différentes équipes ont réalisé par MBE sur substrat de GaSb des lasers interbandes à puits quantique émettant autour de 2,1  $\mu\text{m}$  à température ambiante [9,10,11]. Toutefois, le coût des substrats de GaSb compromet la fabrication de tels lasers à l'échelle industrielle. La MBE a également été utilisée pour réaliser des lasers émettant au delà de 2  $\mu\text{m}$  sur substrat d'InP(001) en utilisant des puits quantiques d'InGaAsSbN [12] ou encore des puits quantiques d'InGaAs présentant des gradients de composition [13]. Cependant, les inconvénients des puits quantiques, particulièrement importants aux grandes longueurs d'onde, sont à l'origine de courants de seuil élevés (de l'ordre du  $\text{kA}/\text{cm}^2$ ).

De même que dans le domaine des longueurs d'onde télécoms, l'utilisation de boîtes quantiques plutôt que de puits quantique comme milieu actif pour la réalisation de laser émettant au delà de 2  $\mu\text{m}$  semble attrayante. Remarquons en particulier sur ce sujet un article de Ustinov *et al.* datant de 1998 [14]. Cet article présente un laser à boîtes quantiques InAs/InGaAs/InP(001) réalisé par MBE et émettant à 1,9  $\mu\text{m}$ . La densité de courant de seuil à basse température (77 K) est extrêmement faible : 11  $\text{A}/\text{cm}^2$ . Ce résultat prometteur ne semble cependant pas avoir été poursuivi, probablement en raison des difficultés pour obtenir une

émission laser à température ambiante provenant de boîtes faiblement confinées dans l'InGaAs. Plus récemment, Yin *et al.* [15] a reporté la fabrication de boîtes InAs/InGaAs/InP(001) par MOVPE sous azote et à l'aide de précurseurs spéciaux. Les boîtes obtenues présentent à basse température une émission atteignant 2,3  $\mu\text{m}$ . L'augmentation de la longueur d'onde d'émission de ces boîtes est due à la réduction du confinement dans celles-ci en les plaçant dans des matrices d'InGaAs de composition variables (53 à 72% d'indium). Cependant, le faible confinement des porteurs risque également d'être préjudiciable pour des applications : les auteurs calculent des énergies de confinement des trous de l'ordre de 60 à 20 meV.

Il existe donc actuellement un manque d'émetteurs compacts, peu coûteux et émettant autour de 2  $\mu\text{m}$ . Les boîtes InAs/InP(001) insérées dans des matrices d'InGaAs ont montré la possibilité d'obtenir une émission autour de 2  $\mu\text{m}$  uniquement à basse température. De manière surprenante, les résultats prometteurs d'Ustinov [14] reposant sur ce type de boîte n'ont pas été poursuivis. En alternative à l'insertion des boîtes InAs/InP(001) dans une matrice d'InGaAs, nous proposons d'augmenter la vitesse d'encapsulation des boîtes pour augmenter leur longueur d'onde d'émission. Une augmentation de la longueur d'onde d'émission de boîtes grâce à une augmentation de la vitesse d'encapsulation n'a été exploitée que récemment dans le système InAs/GaAs [16].

### **2.5.b. Extension de l'émission des boîtes vers 2 $\mu\text{m}$**

Pour obtenir des boîtes émettant à faible énergie, nous déposons une épaisseur nominale d'InAs assez élevée (7,1 MC) à une vitesse de croissance moyenne (0,39 MC/s), ce qui doit favoriser la formation de boîtes plus hautes. Nous faisons varier la vitesse d'encapsulation entre 0,05 et 0,6 MC/s sous un flux de phosphine de 300 cc. Les conditions de croissance sont résumées dans le tableau 7.

Les spectres de photoluminescence à température ambiante de ces échantillons sont présentés sur la figure 19. On observe bien un décalage de l'énergie d'émission vers les basses énergies lorsque nous augmentons la vitesse d'encapsulation.

Echantillon	Vitesse d'encapsulation ( $V_{cap}$ )	Autres paramètres de croissance
InP 164	0,05 MC/s	Substrat InP:Fe $T_{Cr} = 510^{\circ}\text{C}$ InAs : $\theta = 7,1$ MC $V_{InAs} = 0,39$ MC/s $F_{AsH3} = 10$ cc Encapsulation : $F_{PH3} = 300$ cc
InP 264	0,1 MC/s	
InP 152	0,2 MC/s	
InP 165	0,6 MC/s	

**Tableau 7 : Paramètres de croissance des échantillons étudiés.**

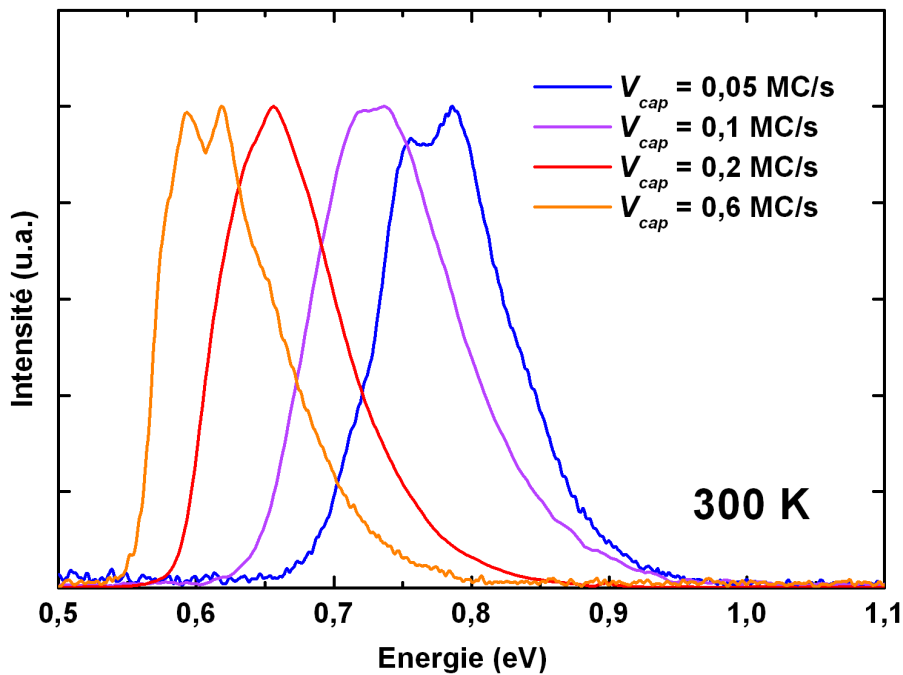
Nous avons observé sur diverses série d'échantillons une limitation des hauteurs des boîtes de grands volumes. Dans la série d'échantillon étudiée ici, on n'observe pas une telle limitation des hauteurs : l'échantillon InP 165 ( $V_{cap} = 0,6$  MC/s) est à la limite des conditions de croissance donnant lieu à une telle saturation des hauteurs (III.3.2.c).

Pour une faible vitesse d'encapsulation ( $V_{cap} = 0,05$  MC/s), le spectre se structure légèrement, comme observé sur d'autres échantillons encapsulés à faible vitesse. Pour les vitesses d'encapsulation intermédiaires ( $V_{cap} = 0,1$  et  $0,2$  MC/s), les spectres sont monodisperses comme attendu. Par contre, à forte vitesse d'encapsulation ( $V_{cap} = 0,6$  MC/s), nous voyons apparaître un dédoublement de l'émission des boîtes.

L'origine du dédoublement de l'émission de l'échantillon encapsulé à forte vitesse n'est pas clairement établie. L'écart en énergie entre les deux pics étant deux fois supérieur à l'écart entre deux monocouches successives dans cette gamme d'énergie, nous ne pouvons pas attribuer le dédoublement à l'émission de familles de boîtes dont les hauteurs varient par palier de une monocouche. L'étude de l'évolution des spectres de photoluminescence avec la puissance d'excitation semble par ailleurs exclure l'attribution du pic à haute énergie à l'émission d'un état excité.

Le dédoublement de l'émission des boîtes a également été observé sur d'autres échantillons, présentant de fortes densités de boîtes encapsulées à forte vitesse. Nous voyons par ailleurs sur la série d'échantillons étudiée plus haut qu'il n'y a plus de dédoublement de l'émission lorsque la vitesse d'encapsulation est légèrement réduite. Le dédoublement de l'émission pourrait donc provenir de mécanismes d'encapsulation propres aux fortes vitesses. Nous n'avons cependant pas suffisamment d'éléments expérimentaux pour expliquer plus clairement ce dédoublement. Soulignons cependant que ce dédoublement de l'émission ne semble pas provenir de l'émission de familles de boîtes. Il n'est donc pas forcément associé à

une large distribution des hauteurs de boîtes, au contraire de ce qui est observé pour les échantillons à boîtes encapsulées avec de faibles vitesses.



**Figure 19 : Photoluminescence à température ambiante d'échantillons encapsulés à différentes vitesses. Les spectres obtenus avec un détecteur MCT sont normalisés à leur maximum.**

En augmentant la vitesse d'encapsulation, l'énergie d'émission des boîtes de l'échantillon InP 165 est réduite à environ 0,62 eV (2  $\mu$ m). Il est important de souligner que ce résultat provient du contrôle indépendant des flux de TMI pour le dépôt d'InAs et pour l'InP d'encapsulation, lesquels contrôlent les vitesses de croissance de l'InAs formant les boîtes et de l'InP d'encapsulation : si nous avions dû maintenir le flux de TMI constant entre l'InAs et l'InP d'encapsulation, l'énergie d'émission aurait été plus élevée.

Pour l'échantillon InP 165, le flux de TMI de l'InAs est de 50 cc, et le flux de TMI d'encapsulation de 150 cc. Nous obtenons une émission centrée à 0,62 eV. Si nous avons gardé pour l'encapsulation le même flux de TMI que pour l'InAs (ce sont les conditions de croissance de l'échantillon InP 152 également décrit dans cette partie), nous aurions obtenu une émission centrée à 0,66 eV. Si à l'opposé nous avons choisi de déposer l'InAs sous le même flux de TMI que pour l'encapsulation (ce sont les conditions de croissance de l'échantillon InP 178 décrit dans la partie 2.4.b), nous aurions obtenu une émission centrée à 0,72 eV. C'est donc bien le contrôle indépendant des flux de TMI (et donc des vitesses de

croissance) de l'InAs et de l'InP d'encapsulation qui permet d'obtenir des boîtes quantiques émettant à faible énergie.

### 2.5.c. Estimation de la vitesse de désorption et discussion

En réduisant la vitesse d'encapsulation, nous avons augmenté l'énergie d'émission des boîtes en réduisant leur hauteur par désorption lors de l'encapsulation. Nous avons par ailleurs vu que nous pouvions approximer l'énergie d'émission des boîtes par celle d'un puits quantique de même épaisseur. Nous pouvons donc estimer la vitesse de désorption des boîtes.

Pour décrire l'évolution de spectres de photoluminescence parfois structurés, nous considérons l'énergie moyenne d'émission (moyenne des énergies à mi-hauteur à droite et à gauche du spectre). Nous supposons que l'énergie moyenne d'émission des boîtes est représentative des leurs hauteurs moyennes. Pour chaque échantillon de la série décrite dans le paragraphe précédent, nous estimons donc la hauteur moyenne des boîtes  $h$  (couche de mouillage incluse) à partir de l'énergie moyenne de l'émission. Dans le mécanisme d'encapsulation proposé plus haut, la désorption du sommet des boîtes s'arrête lorsque la couche d'InP est au niveau des boîtes. Nous supposons que la vitesse de croissance de l'InP autour des boîtes est proche de la vitesse nominale. Le temps que met la couche d'InP (nucléant sur la couche de mouillage d'épaisseur  $e_{CM}$ ) à atteindre la hauteur des boîtes (temps de recouvrement) est donc :

$$t = \frac{h - e_{CM}}{V_{cap}}. \quad (\text{éq. 1})$$

Nous avons tracé sur la figure 20 les hauteurs des boîtes en fonction du temps de recouvrement calculé en supposant une épaisseur de la couche de mouillage de 3,5 MC. Puisque le recouvrement des boîtes par l'InP "fige" la hauteur de la boîte en train de désorber, ce graphique représente la hauteur d'une boîte non encapsulée sous flux de phosphine. Nous obtenons des hauteurs de boîtes diminuant régulièrement avec le temps de recouvrement.

La hauteur de la boîte non encapsulée sous flux de phosphine semble diminuer par désorption de manière linéaire avec le temps. D'après une régression linéaire, nous obtenons une vitesse de désorption  $V_{dés} = 0,094$  MC/s. Cette vitesse est du même ordre de grandeur que les vitesses de croissance et d'encapsulation de boîtes. Cette forte vitesse de désorption montre



une fois de plus l'importance des effets de désorption du sommet des boîtes lors de l'encapsulation sur la morphologie et sur l'émission des boîtes.

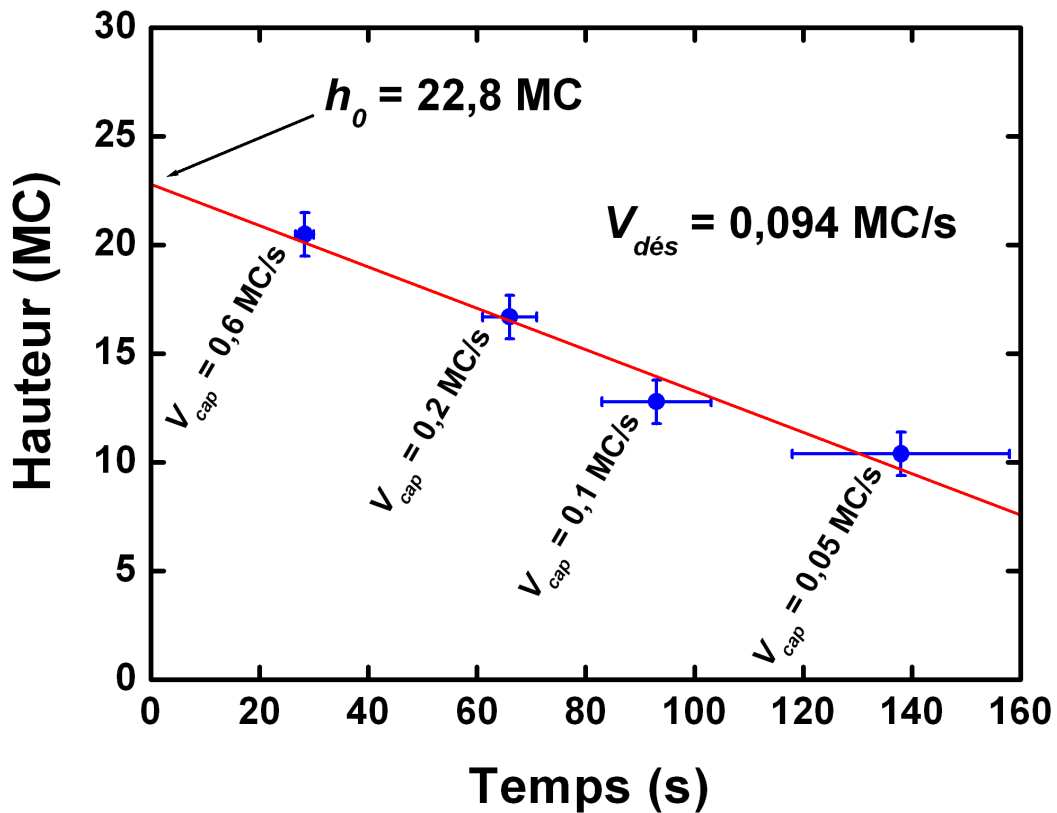


Figure 20 : Hauteur moyenne supposée des boîtes au cours de l'encapsulation.

## 2.6. Conclusion sur les effets de l'encapsulation

Nous avons observé sur l'ancien bâti quelques effets de l'encapsulation sur la morphologie et sur l'émission des boîtes quantiques. En comparant des boîtes encapsulées et non encapsulées, nous avons observé une forte diminution des hauteurs des boîtes (hauteurs approximativement divisées par 3). Nous avons ensuite mis en évidence sur une partie de la distribution des hauteurs de boîtes une réduction de leur hauteur lorsque la vitesse d'encapsulation est réduite. L'énergie d'émission des boîtes n'atteignant pas les 0,8 eV visés, nous avons essayé de réduire la vitesse d'encapsulation des boîtes pour décaler leur énergie d'émission à 0,8 eV.

L'étude des effets de la vitesse d'encapsulation n'a pu être réalisé que sur le nouveau bâti bénéficiant d'un panneau de gaz adapté. Nous avons clairement montré que la réduction de la vitesse d'encapsulation permettait d'amener l'énergie d'émission des boîtes à 0,8 eV (1,55  $\mu\text{m}$ ). L'augmentation de l'énergie d'émission à 0,8 eV est accompagnée d'une structuration du spectre en plusieurs pics ainsi que d'un élargissement de la dispersion des hauteurs des boîtes. Ces plans de boîtes présentent probablement un large gain qui pourrait être utilisé pour la réalisation d'amplificateurs large bande à 1,55  $\mu\text{m}$ .

Nous avons également montré que la variation de la vitesse d'encapsulation sur un plan de boîte obtenu avec une forte épaisseur nominale d'InAs permettait d'accorder l'énergie d'émission des boîtes quantiques entre 0,8 et 0,62 eV (soit entre 1,55 et 2  $\mu\text{m}$ ). L'obtention de boîtes quantiques InAs/InP(001) émettant autour de 2  $\mu\text{m}$  étend leur domaine d'application à la détection de gaz.

D'une manière plus générale, nous remarquons en faisant varier les conditions d'encapsulation que cette étape de la croissance est d'une importance presque égale à celle de la couche d'InAs. En effet, selon les conditions d'encapsulation, un même plan de boîte quantiques peut après encapsulation présenter des densités variables ou émettre à différentes énergies entre 0,6 et 0,9 eV. L'encapsulation peut également former un puits quantique par dissolution des boîtes.

L'observation de tels effets lors de l'encapsulation laisse penser que la grande sensibilité des boîtes InAs/InP(001) à l'encapsulation pourrait en partie expliquer la variété de résultats reportés sur ces boîtes aujourd'hui dans la littérature.

## Références du chapitre IV

- [1] P. J. Poole, R. L. Williams, J. Lefebvre, and S. Moisa, *J. Cryst. Growth* **257**, 89 (2003) :  
*Using As/P exchange processes to modify InAs/InP quantum dots*
- [2] Q. Xie, P. Chen, and A. Madhukar, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2051 (1994) :  
*InAs island-induced-strain driven adatom migration during GaAs overlayer growth*
- [3] E. Placidi, F. Arciprete, V. Sessi, M. Fanfoni, F. Patella, and A. Balzarotti,  
*Appl. Phys. Lett.* **86**, 241913 (2005) : *Step erosion during nucleation of InAs/GaAs(001) quantum dots*
- [4] N. Moll, M. Scheffler, and E. Pehlke, *Phys. Rev. B* **58**, 4566 (1998) :  
*Influence of surface stress on the equilibrium shape of strained quantum dots.*
- [5] C. Paranthoen, N. Bertru, O. Dehaese, A. Le Corre, S. Loualiche, B. Lambert, and G. Patriarche, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1751 (2001) : *Height dispersion control of InAs/InP quantum dots emitting at 1.55  $\mu\text{m}$*
- [6] Y. Sakuma, M. Takeguchi, K. Takemoto, S. Hirose, T. Usuki, and N. Yokoyama, *J. Vac. Sci. Technol. B* **23**, 1741 (2005) : *Role of thin InP cap layer and anion exchange reaction on structural and optical properties of InAs quantum dots on InP (001)*
- [7] T. Töpfer, K. P. Petrov, Y. Mine, D. Jundt, R. F. Curl, and F. K. Tittel, *Appl. Opt.* **36**, 8042 (1997) :  
*Room-temperature mid-infrared laser sensor for trace gas detection*
- [8] O. Tadanaga *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 61101 (2006) : *Efficient 3  $\mu\text{m}$  difference frequency generation using direct-bonded quasi-phase-matched LiNbO<sub>3</sub> ridge waveguides*
- [9] H. K. Choi and S. J. Eglash, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1154 (1992) : *High-power multiple-quantum-well GaInAsSb/AlGaAsSb diode lasers emitting at 2.1  $\mu\text{m}$  with low threshold current density*
- [10] L. Cerutti, A. Garnache, F. Genty, A. Ouvrard and C. Alibert, *Electron. Letters* **39**, 290 (2003) :  
*Low threshold, room temperature laser diode pumped Sb-based VECSEL emitting around 2.1  $\mu\text{m}$*
- [11] D. Donetsky, G. Kipshidze, L. Shterengas, T. Hosoda and G. Belenky, *Electron. Letters* **43**, 810 (2007) :  
*2.3  $\mu\text{m}$  type-I quantum well GaInAsSb/AlGaAsSb/GaSb laser diodes with quasi-CW output power of 1.4 W*
- [12] Y. Kawamura, T. Nagakawa, and N. Inoue, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 6000 (2005) : *Lasing characteristics of InGaAsSbN quantum well laser diodes at 2  $\mu\text{m}$ -wavelength region grown on InP substrates*
- [13] M. Ortsiefer *et al.*, *Electron. Lett.* **42**, 640 (2006) :  
*Electrically pumped room temperature CW VCSELs with 2.3  $\mu\text{m}$  emission wavelength*
- [14] V. M. Ustinov *et al.*, *Electron. Lett.* **34**, 670 (1998) :  
*Low threshold quantum dot injection laser emitting at 1.9  $\mu\text{m}$*
- [15] Z. Yin, X. Tang, W. Liu, D. Zhang, and A. Du, *J. Appl. Phys.* **100**, 33109 (2006) :  
*Effects of In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As matrix layer on InAs quantum dot formation and their emission wavelength*
- [16] V. Celibert *et al.*, *J. Cryst. Growth* **275**, e2313 (2005) : *MBE growth optimization and optical spectroscopy of InAs/GaAs quantum dots emitting at 1.3  $\mu\text{m}$  in single and stacked layers*

## Chapitre V

# Fabrication de boîtes quantiques InAsP/InP(001) pour l'émission à 1,55 $\mu\text{m}$

## 1. Boîtes quantiques à base d'InAsP

Dès les premières caractérisations de boîtes quantiques, nous avons constaté que leur émission était le plus souvent située autour de 0,7 eV (1,8  $\mu\text{m}$ ) à température ambiante. En jouant uniquement sur des paramètres de croissance de l'InAs, il est difficile d'atteindre l'énergie d'émission de 0,8 eV (1,55  $\mu\text{m}$ ) visée pour les applications télécoms. Dans le chapitre précédent, nous avons montré que la vitesse d'encapsulation permettait de contrôler l'énergie d'émission des boîtes. Cette technique a notamment permis d'étendre l'énergie d'émission des boîtes InAs/InP vers les basses énergies (0,6 eV, soit 2,1  $\mu\text{m}$ ), élargissant ainsi le domaine d'application des boîtes à la détection de gaz. Par contre, l'utilisation de cette technique s'est montrée moins efficace pour augmenter l'énergie d'émission des boîtes vers 0,8 eV. En effet, l'augmentation de l'énergie d'émission s'accompagne d'une augmentation de la dispersion des hauteurs des boîtes ainsi que de l'apparition d'une structuration du spectre, ce qui est préjudiciable pour les applications à fort gain que nous visons. Nous devons donc trouver un autre moyen pour obtenir une émission fine et intense autour de 0,8 eV.

Différentes équipes ont étudié les effets de l'insertion d'une fine "intercouche" de GaAs sous les boîtes d'InAs/InP(001). Ces études montrent que l'insertion de la fine couche de GaAs (jusqu'à 3 MC d'épaisseur) permet d'augmenter l'énergie d'émission des boîtes. Ce résultat est interprété par la suppression de l'échange As/P entre les boîtes et la couche inférieure d'InP : sans l'intercouche de GaAs, l'échange As/P est à l'origine d'un "ramollissement" de l'interface qui réduit l'énergie d'émission des boîtes. En insérant l'intercouche de GaAs, l'échange As/P est supprimé et l'interface InAs/GaAs sous les boîtes est plus abrupte ; l'énergie d'émission est alors augmentée [1]. Le même effet est observé lors

du dépôt d'InAs sur InGaAsP. Cet effet a été utilisé par Ananthathanasarm *et al.* [2] pour amener l'énergie d'émission des boîtes fabriquées par MOVPE autour de 0,8 eV. L'épaisseur de l'intercouche de GaAs permet d'accorder l'énergie d'émission des boîtes quantiques : en augmentant son épaisseur de 1 à 2 MC, l'énergie d'émission passe de 0,78 eV à 0,84 eV. Ces boîtes quantiques ont permis d'obtenir récemment un effet laser [3]. Cependant, l'insertion de l'intercouche de GaAs crée une barrière pour l'injection des porteurs. Cette barrière est probablement à l'origine de la plutôt forte densité de courant de seuil ( $580 \text{ A/cm}^2$ ) reportée par les auteurs.

L'utilisation d'alliages de différentes compositions pour accorder l'énergie d'émission d'un puits quantique est devenu pour de nombreux épitaxieurs une formalité. L'utilisation d'alliages de compositions variables pour modifier l'énergie d'émission de boîtes a par ailleurs été employée avec succès sur substrat de GaAs [4]. Il peut alors sembler surprenant que si peu d'équipes aient travaillé sur l'accord de l'énergie d'émission de boîtes quantiques sur substrat d'InP en utilisant un alliage de composition variable pour former les boîtes.

L'InAs possède le plus faible gap des semiconducteurs III/V à structure blende de zinc après l'InSb ; nous avons donc *a priori* un grand choix d'alliage  $\text{InX}_{\text{III}}\text{As}$  ou  $\text{InAsX}_{\text{V}}$  permettant d'augmenter l'énergie d'émission des boîtes. Rappelons cependant que la formation de boîtes dans le régime de croissance de Stranski-Krastanow repose sur l'épitaxie de matériaux désaccordés (donc contraints). L'épaisseur critique de la transition de croissance 2D-3D ainsi que les propriétés structurales des boîtes dépendent fortement du désaccord de paramètre de maille. Des travaux théoriques prévoient ainsi une dépendance de l'épaisseur critique au désaccord de paramètre de maille en  $(\Delta a/a)^{-4}$  [5] ou  $(\Delta a/a)^{-8}$  [6]. En deçà d'un désaccord de paramètre de maille critique, la transition 2D-3D peut ne plus avoir lieu. Ainsi, lors du dépôt d' $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$  sur substrat de GaAs, Leon *et al.* n'observent plus de transition lorsque le désaccord de paramètre de maille est inférieur à 2,3% [7]. Dans le cas du système InAs/InP, où le désaccord entre les matériaux binaires est déjà faible, il est particulièrement important de veiller à ce que l'alliage utilisé présente un désaccord de paramètre de maille suffisant pour observer une transition de croissance 2D-3D.

La croissance des boîtes étant réalisée à basse température, l'utilisation d'un alliage quaternaire pour former les boîtes risquerait de se révéler particulièrement complexe et nous préférons utiliser un alliage ternaire. Nous avons le choix entre l' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ , l' $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ , (alliages "III") ou bien l' $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$ , (alliage "V"). Parmi ces trois alliages, nous avons choisi

$\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$  pour deux raisons. D'une part, cet alliage permet d'accéder à de fortes variations de gap tout en préservant un désaccord de paramètre de maille suffisant. D'autre part, le phosphore est déjà présent lors de nos croissances et nous avons vu qu'il existait un alliage  $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$  "naturel" dans nos boîtes ( $x \approx 5\%$ ). Nous nous attendons donc à ce que l'épitaxie volontaire de cet alliage présente des effets moins importants sur la morphologie du plan de boîtes que dans le cas d'un alliage incorporant un nouvel élément (Ga ou Al).

On trouve dans la littérature quelques références sur les boîtes quantiques d'InAsP. Maltez *et al.* [8] reportent la fabrication par MOVPE de boîtes InAsP sur substrat de GaAs(001). La variation du flux de phosphine (à flux d'arsine et de TMI constant,  $F_{\text{PH}_3}/F_{\text{AsH}_3} = 6$  et 12) entraîne bien un décalage de l'émission des boîtes vers les hautes énergies. Les études structurales montrent que la hauteur des boîtes varie peu. Le décalage de l'énergie d'émission provient donc d'une incorporation variable de phosphore dans les boîtes plutôt que d'un changement de leur morphologie.

Sur substrat d'InP, les deux seuls travaux publiés sont bien moins clairs. Dans l'un des premiers articles sur la fabrication de boîtes InAs/InP par MOVPE, Carlsson *et al.* [9] étudient les propriétés structurales et optiques de boîtes InAs/InP sans incorporation volontaire de phosphore. Pour interpréter des caractérisations structurales et optiques en apparent désaccord, les auteurs sont amenés à supposer une incorporation de phosphore dans les boîtes. Il semble cependant évident que les spectres de photoluminescence obtenus avec un détecteur germanium sont coupés vers 0,77 eV (les 6 spectres de boîtes présentent tous un maximum autour de 0,77 eV...). D'après nous, il n'y a pas eu de variation de l'incorporation involontaire de phosphore dans les boîtes. Les auteurs ont néanmoins fabriqué un échantillon à boîtes avec des flux simultanés d'arsine et de phosphine ( $F_{\text{PH}_3}/F_{\text{AsH}_3} = 30$ ). Les boîtes obtenues sous flux d'arsine et de phosphine sont légèrement plus hautes et moins denses. Néanmoins, les spectres de photoluminescence coupés par le détecteur ne permettent pas de prouver l'incorporation de phosphore dans l'InAs des boîtes.

Deux publications de Faradjev [10,11] "évoquent" également la fabrication de boîtes quantiques InAsP/InP. Les spectres de photoluminescence d'échantillons non encapsulés (provenant d'une étude technologique antérieure [12]) sont obtenus avec un détecteur germanium (coupant vers 0,77 eV). L'ensemble des interprétations données dans ces deux articles présentent de nombreuses erreurs et incohérences dont nous n'allons pas discuter ici. Notons simplement que l'auteur suppose une composition de phosphore  $x \approx 40\%$ . Une telle

composition correspond à un désaccord de paramètre de maille de 1,9%. Nous ne sommes pas sûr qu'un si faible désaccord de paramètre de maille puisse donner lieu à une transition de Stranski-Krastanow. L'incorporation de phosphore dans ces boîtes est plutôt faible selon nous. L'émission des boîtes, certainement à une énergie inférieure à 0,7 eV, est coupée par le détecteur germanium.

Malgré la simplicité apparente de la méthode, il n'y a donc pas encore eu à ce jour de véritable étude sur l'incorporation de phosphore dans des boîtes InAs/InP(001). Ceci est peut être en partie due à la difficulté de contrôler l'incorporation de différents éléments V aux basses températures de croissance exigées par les boîtes. Ce contrôle est de plus rendu difficile par les différences de rendements des réactions de craquage des précurseurs d'éléments V. Il n'est donc pas sûr qu'un flux de phosphine lors de la croissance d'InAs résulte en la formation de boîtes InAsP. Si par contre il y a incorporation de phosphore, il faut que celle-ci soit suffisamment faible pour préserver le désaccord de paramètre de maille permettant d'obtenir la transition de croissance 2D-3D. Nous allons présenter ici la première étude de l'influence d'un flux de phosphine sur la croissance des boîtes quantiques InAs/InP. Nous verrons que nous pouvons ainsi obtenir des boîtes InAsP/InP avec une incorporation de phosphore de l'ordre de 20%.

## 2. Effet du flux de phosphine sur les propriétés des boîtes quantiques InAs(P)/InP

### 2.1. Etude de l'influence du flux de phosphine sur l'émission des boîtes

Nous avons épitaxié une première série d'échantillons basée sur l'échantillon InP 152, émettant autour de 0,65 eV (partie IV.2.5.b). Cet échantillon est formé par le dépôt de 7,1 MC d'InAs à une vitesse de 0,39 MC/s et sous un flux d'arsine de 10 cc. Les boîtes sont encapsulées avec une vitesse de 0,2 MC/s et sous un flux de phosphine de 300 cc. Nous avons épitaxié d'autres échantillons dans les mêmes conditions mais en ajoutant un flux de phosphine pendant le dépôt d'InAs<sup>1</sup>. Les flux de phosphine varient entre 10 et 300 cc. Dans une deuxième série d'échantillon, nous n'utilisons qu'une ligne de phosphine (limitation du panneau de gaz du bâti) et le flux de phosphine est identique pour la croissance des boîtes et pour la couche d'encapsulation. Les flux de phosphine varient entre 200 et 500 cc. Les conditions de croissance de ces deux séries d'échantillons sont résumées dans le tableau 1.

Echantillon	Flux de phosphine ( $F_{PH3}$ )	Flux de phosphine d'encapsulation ( $F_{PH3-cap}$ )	Autres paramètres de croissance
InP 152	-	300 cc	Substrat InP:Fe $T_{Cr} = 510^{\circ}\text{C}$ $\theta = 7,1 \text{ MC}$ $V_{InAsP} = 0,39 \text{ MC/s}$ $F_{AsH3} = 10 \text{ cc}$ $V_{cap} = 0,2 \text{ MC/s}$
InP 210	<b>10 cc</b>	300 cc	
InP 211	<b>50 cc</b>	300 cc	
InP 250	<b>200 cc</b>	<b>200 cc</b>	
InP 220	300 cc	300 cc	
InP 251	<b>400 cc</b>	<b>400 cc</b>	
InP 241	<b>500 cc</b>	<b>500 cc</b>	

**Tableau 1 : Paramètres de croissance de la série d'échantillons étudiés.**

(i) Dans cette partie, nous comparerons fréquemment des échantillons obtenus avec ou sans flux de phosphine pendant la croissance de l'InAs. Par soucis de clarté, nous écrirons InAsP pour tous les échantillons obtenus avec un flux de phosphine lors de la croissance de l'InAs. Nous vérifierons plus tard qu'il y a bien incorporation de phosphore dans l'InAs dans la plupart des cas.



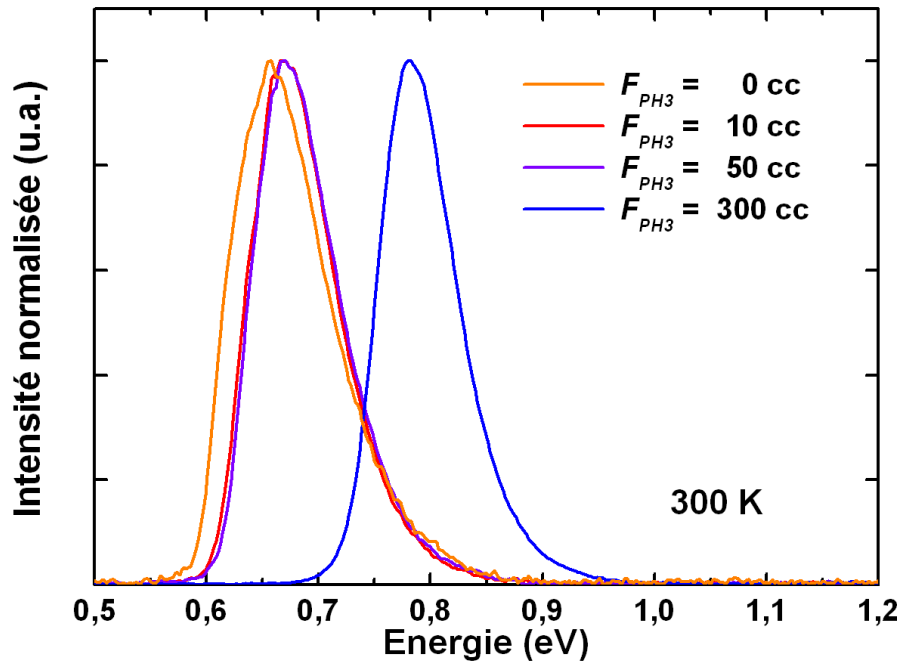


Figure 1 : Photoluminescence à température ambiante (détecteur MCT) pour différents flux de phosphine lors du dépôt d'InAsP. Le flux de phosphine est maintenu à 300 cc lors de l'encapsulation.

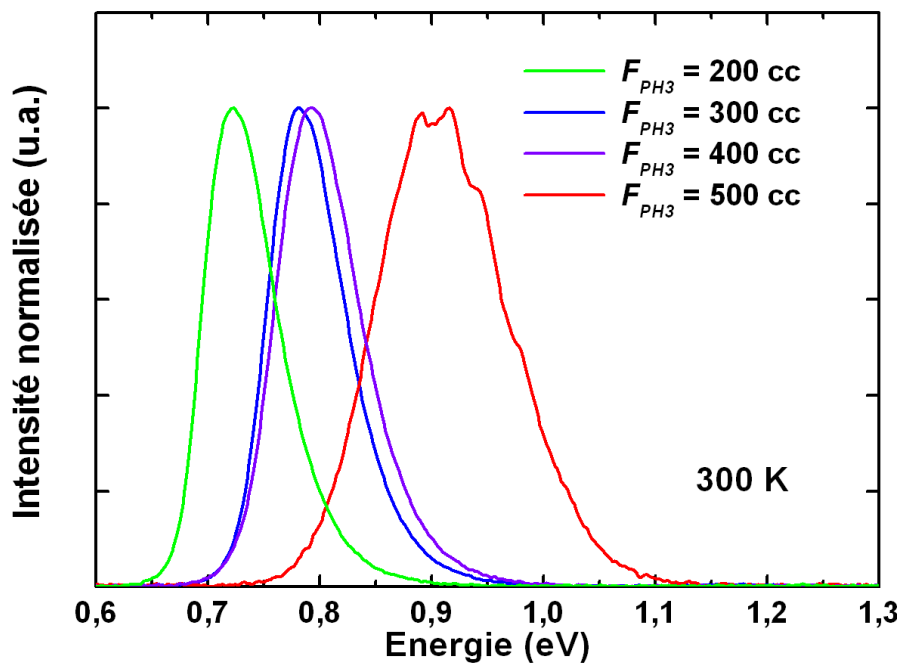


Figure 2 : Photoluminescence à température ambiante (détecteur MCT) pour différents flux de phosphine lors du dépôt d'InAsP et lors de l'encapsulation (flux de phosphine égal entre la croissance des boîtes et leur encapsulation pour chaque échantillon).

Les spectres de photoluminescence normalisés à température ambiante des deux séries d'échantillons sont présentés sur les figures 1 et 2. Nous avons tracé sur la figure 3 l'évolution des différentes caractéristiques des spectres de photoluminescence. L'énergie tracée est l'énergie moyenne, c'est-à-dire la moyenne des énergies des spectres à mi-hauteur (ce critère permet de comparer des spectres monodisperses et multi-pics). La largeur à mi-hauteur est normalisée à l'énergie moyenne d'émission (nous exprimons la FWHM en %). Enfin, nous indiquons l'intensité intégrée sur toute l'émission des boîtes.

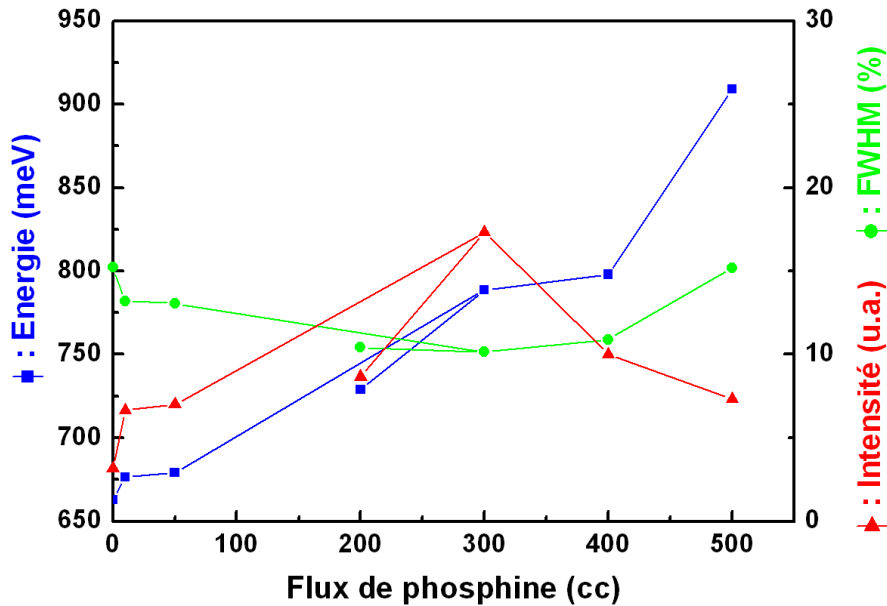


Figure 3 : Evolution de la photoluminescence des boîtes quantiques en fonction du flux de phosphine.

Pour tous les échantillons, nous observons une émission que l'on attribue avec peu de doutes à des boîtes quantiques. Cela nous indique que s'il y a eu incorporation de phosphore, celle-ci est assez faible pour préserver un désaccord de paramètre de maille suffisant pour obtenir une transition 2D-3D. Nous observons une augmentation assez irrégulière de l'énergie d'émission de ces boîtes (voir le graphique de la figure 3 résumant les propriétés optiques). Sans flux de phosphine lors de la croissance des boîtes, l'énergie d'émission est de 663 meV. En ajoutant un faible flux de phosphine (10 cc) lors de la croissance des boîtes, l'émission se décale aussitôt d'environ 13 meV vers les hautes énergies puis semble rester stable lorsque le flux de phosphine augmente encore légèrement (moins de 3 meV de décalage entre 10 et 50 cc de phosphine). Dans la gamme des flux de phosphine plus élevés, la variation de l'énergie d'émission est plus rapide. En augmentant le flux de phosphine à 500 cc, l'émission atteint 910 meV. Dans cette gamme d'énergie, on voit à nouveau apparaître une structuration

ainsi qu'un élargissement du spectre d'émission. L'évolution irrégulière de l'énergie d'émission est peut-être en partie due aux changements des conditions d'encapsulation (flux de phosphine d'encapsulation fixé ou variable). Il est cependant certain que l'évolution du spectre d'émission met en jeu plusieurs phénomènes ayant lieu lors de la croissance des boîtes. La présence de phosphine lors de la croissance peut en effet modifier à la fois la thermodynamique (énergies de surface variant avec le rapport V/III) et la cinétique (inhibition de la diffusion de surface à forte pression d'éléments V) de la croissance. Enfin, s'il y a incorporation de phosphore dans l'InAs, le désaccord de paramètre de maille est changé, ce qui peut modifier fortement la croissance des boîtes.

En augmentant le flux de phosphine lors de la croissance des boîtes, l'énergie d'émission augmente toujours. En revanche, la largeur à mi-hauteur et l'intensité de l'émission des boîtes présentent des changements de tendances : aux faibles flux de phosphine, le décalage en énergie est accompagné d'une réduction de la largeur à mi-hauteur. La largeur à mi-hauteur passe ensuite par un minimum avant d'augmenter aux forts flux de phosphine. Dans le même temps, l'intensité intégrée suit un comportement exactement inverse. La diminution de l'intensité à haute énergie peut être en partie expliquée par l'échappement thermique de porteurs vers la couche de mouillage. Nous voyons cependant apparaître nettement une structuration du spectre aux forts flux de phosphine. Nous avons également vu dans le chapitre précédent que les spectres structurés provenaient toujours de structures de faibles hauteurs et générant peu de contraintes. Il y a donc selon toutes vraisemblances un changement de morphologie des boîtes pour un flux de phosphine de l'ordre de 400 cc. Il est probable que le changement de comportement de l'émission (maximum d'intensité et minimum de largeur) entre 300 et 400 cc de phosphine soit en partie lié à un changement de morphologie des boîtes. L'influence des différents paramètres de croissance sur les propriétés optiques des boîtes sera discutée dans la suite.

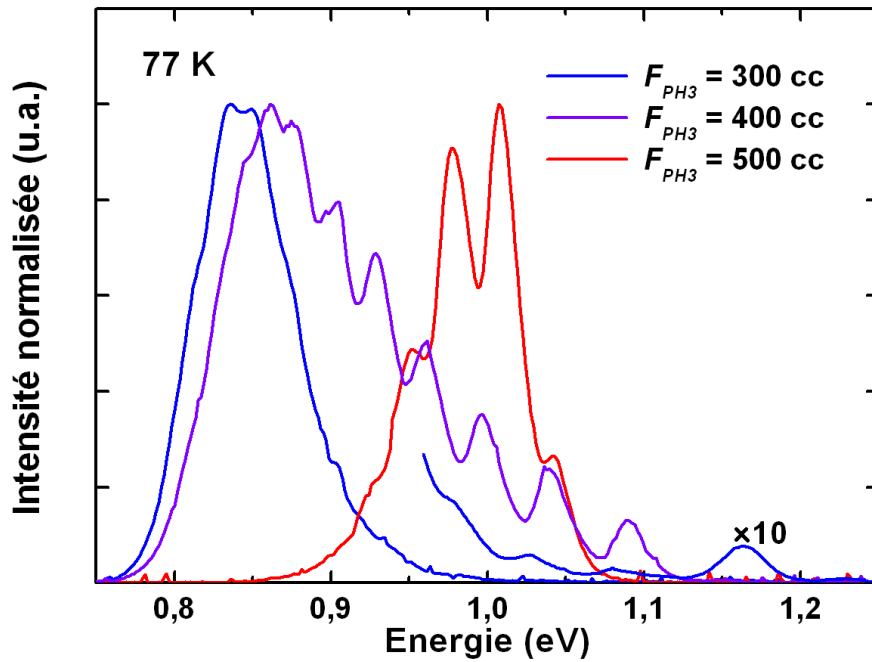
L'addition d'un flux de phosphine pendant la croissance de l'InAs permet donc bien d'augmenter l'énergie d'émission des boîtes. La largeur à mi-hauteur ainsi que l'intensité de l'émission est également modifiée. Ainsi, pour un flux de phosphine de 300 cc, l'énergie d'émission atteint 789 meV (1,57  $\mu\text{m}$ ). A cette énergie d'émission, nous n'observons pas la structuration élargissant le spectre d'émission des boîtes. La largeur à mi-hauteur de l'émission est de 80 meV (10,1%). Rappelons que lorsque nous contrôlons l'énergie d'émission des

boîtes uniquement par la vitesse d'encapsulation (sans ajout de phosphine), nous obtenons une émission structurée autour de 835 meV avec une largeur à mi-hauteur de 136 meV (16,2%) (voir la partie IV.2.1). L'addition d'un flux de phosphine pendant la croissance de l'InAs apparaît donc déjà intéressante pour des applications à fort gain à 0,8 eV (1,55  $\mu\text{m}$ ). L'échantillon InP 220, obtenu avec un flux de phosphine de 300 cc et présentant une intense émission vers 0,8 eV devient notre échantillon de référence pour la suite de l'étude des boîtes InAsP/InP(001).

Nous avons vu que la variation de l'énergie d'émission avec le flux de phosphine est irrégulière, ce qui semble indiquer que le flux de phosphine modifie les propriétés des boîtes à travers plusieurs phénomènes. Le flux de phosphine peut en effet permettre d'incorporer du phosphore dans les boîtes, mais peut aussi modifier la thermodynamique ou la cinétique de la croissance. Dans la partie suivante, nous allons essayer de distinguer ces différentes influences.

## 2.2. Mise en évidence de l'incorporation de phosphore par l'étude de la photoluminescence à basse température

La figure 4 présente les spectres de photoluminescence à basse température (77 K) des échantillons InP 220 ( $F_{PH3} = 300$  cc), InP 251 ( $F_{PH3} = 400$  cc), et InP 241 ( $F_{PH3} = 500$  cc) obtenus avec des flux de phosphine (InAsP et encapsulation) variables. Pour les trois échantillons, on note peu d'évolution de l'allure des spectres lorsque l'on fait varier la puissance d'excitation sur plusieurs ordres de grandeur. La structuration du spectre de l'échantillon InP 241 ( $F_{PH3} = 500$  cc), qui apparaissait déjà à température ambiante, apparaît très nettement à basse température. Nous verrons que celle-ci est toujours due à l'émission de familles de boîtes. L'émission de l'échantillon InP 251 ( $F_{PH3} = 400$  cc) présente également un large spectre avec une nette structuration. L'émission de l'échantillon InP 220 ( $F_{PH3} = 300$  cc) est par contre très différente. On note en particulier la faible largeur à mi-hauteur (75 meV) par rapport aux deux autres échantillons. La structuration du spectre existe toujours mais est nettement moins visible : on distingue à peine deux familles dans le pic principal. On peut cependant observer la structuration du spectre dans la queue d'émission du pic principal (intensité  $\times 10$  dans la figure 4). L'étude de l'évolution de l'émission avec la puissance d'excitation permet d'attribuer le pic à plus haute énergie (1,162 eV) à la couche de mouillage.



**Figure 4 : Photoluminescence à basse température (détecteur germanium) d'échantillons obtenus avec différents flux de phosphine pendant la croissance des boîtes et lors de leur encapsulation.**

Les trois spectres présentent une structuration que nous attribuons à l'émission de familles de boîtes dont les hauteurs varient par palier de une monocouche. Dans le cas des boîtes InAs/InP que nous avons étudiées dans les chapitres précédents, nous connaissons approximativement la teneur en phosphore de l'InAs ( $x \approx 5\%$ ), ce qui permet d'estimer la hauteur des boîtes à partir de leur énergie d'émission. Dans le cas des boîtes InAsP/InP épitaxiées sous flux de phosphine, nous ne connaissons pas la teneur en phosphore de l'InAsP. Nous allons tout de même essayer de remonter aux propriétés structurales des boîtes à partir de leur émission. Nous avons reporté sur un graphique les énergies d'émission des familles de boîtes en fonction des hauteurs variant par palier de une monocouche (courbes  $E(n)$ , figure 5). L'échantillon InP 220 ( $F_{PH_3} = 300$  cc) présentant peu de pics nettement visibles, nous avons également rajouté la courbe  $E(n)$  d'un échantillon obtenu dans des conditions identiques à la vitesse d'encapsulation près (échantillon InP 240 présenté dans la partie 3.2). Nous supposons que la faible vitesse d'encapsulation qui fait apparaître la structuration ne modifie pas la composition de l'alliage InAsP des boîtes. L'offset de hauteur des courbes  $E(n)$  est d'abord choisi de manière arbitraire. On constate que la pente des courbes  $E(n)$  est plus faible pour de plus forts flux de phosphine. Autrement dit, l'écart en énergie entre deux pics successifs diminue lorsque le flux de phosphine augmente. Nous avons également reporté sur le

graphique les variations des énergies d'émission calculées de puits quantiques InAsP/InP pour différentes teneurs en phosphore en fonction de leur épaisseur. Lorsque la teneur en phosphore du puits augmente, les variations d'énergie du puits sont plus lentes. La comparaison des courbes  $E(n)$  avec les énergies d'émission de puits laisse supposer que le resserrement des pics d'émission des familles de boîtes puisse être expliqué par une teneur en phosphore croissante avec le flux de phosphine ajouté pendant la croissance des boîtes.

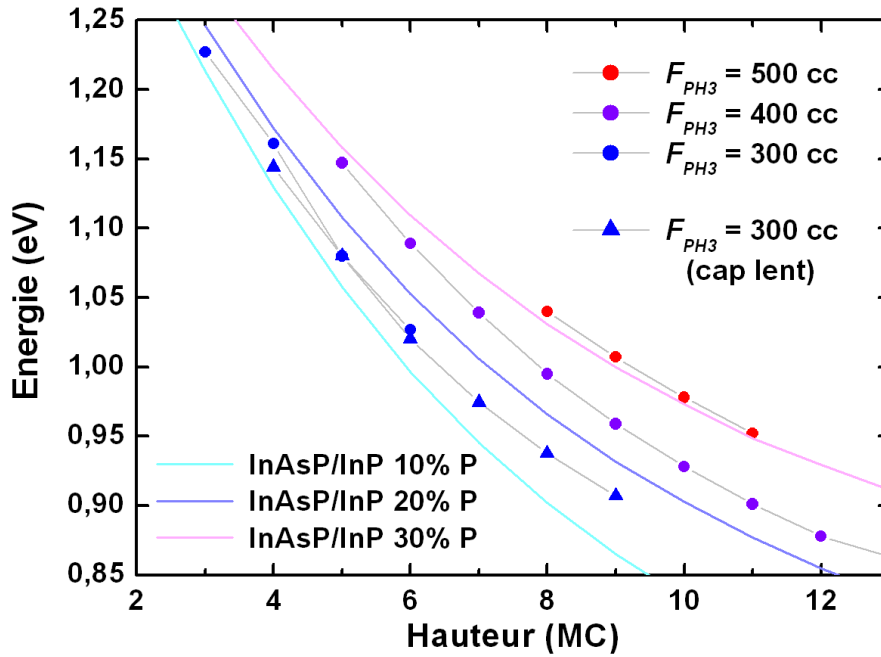


Figure 5 : Comparaison des courbes  $E(n)$  pour des puits quantiques de composition variables (calcul) et pour des boîtes obtenues sous différents flux de phosphine (expérience).

Il y a deux paramètres inconnus concernant les propriétés structurales des boîtes qui peuvent avoir une influence sur leur énergie d'émission, à savoir leur hauteur et leur composition. Nous avons également à notre disposition deux faits expérimentaux et théoriques : nous connaissons d'une part les énergies d'émission de puits quantique de composition et de hauteur données, et d'autre part, les énergies d'émission des différentes familles de boîtes. Nous pouvons essayer de superposer une courbe  $E(n)$  à celle décrivant l'énergie d'émission d'un puits quantique. Pour cela, on ajuste successivement la teneur en phosphore du puits, puis l'*offset* de hauteur des boîtes. On arrive alors pour chaque échantillon à un unique couple composition du puits – *offset* de hauteur des boîtes permettant de bien superposer les courbes  $E(n)$  des boîtes avec l'émission du puits quantique. Les courbes obtenues sont présentées sur la figure 6. On déduit de ces ajustements des estimations de la

teneur en phosphore des boîtes : de l'ordre de 15% sous 300 cc de phosphine, 21% sous 400 cc, et 29% sous 500 cc. Ces teneurs en phosphore correspondent à des désaccords de paramètres de maille de 2,75%, 2,55%, et 2,29%. Ce dernier désaccord de paramètre de maille est la limite inférieure des paramètres de mailles permettant d'observer une transition 2D-3D dans le système InAlAs/GaAs d'après les travaux de Leon et al. [7].

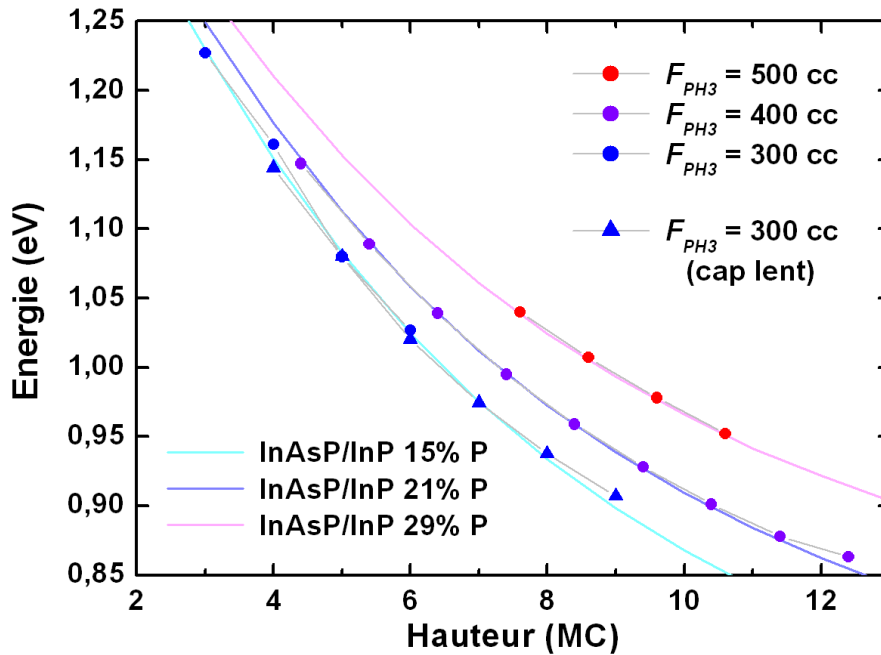


Figure 6 : Courbes  $E(n)$  ajustées pour des boîtes obtenues sous différents flux de phosphine.

En ajoutant un flux de phosphine lors de la croissance de l'InAs, nous incorporons du phosphore dans les boîtes quantiques. L'étude de la photoluminescence des échantillons obtenus sous de forts flux de phosphine montre que l'incorporation de phosphore est croissante avec le flux de phosphine. On note que cette incorporation demande de forts flux de phosphine : pour incorporer environ 15% de phosphore, nous utilisons un flux de phosphine de 300 cc alors que le flux d'arsine n'est que de 10 cc. La nécessité d'utiliser de très forts flux de phosphine par rapport au flux d'arsine est en partie due au plus faible rendement des réactions de craquage de la phosphine à basse température [13].

## 2.3. Etude des propriétés structurales des boîtes quantiques InAsP/InP

### 2.3.a. Etude en vue plane

La figure 7 présente une image TEM en champ sombre de l'échantillon InP 220. On observe une forte densité de boîtes d'environ  $150 \times 10^8/\text{cm}^2$ . La distribution des boîtes dans le plan de croissance est assez inhomogène et les boîtes sont souvent alignées ou regroupées. Nous pouvons supposer que la présence de marches atomiques sur l'InAsP avant la transition 2D-3D a pu favoriser les alignements et les regroupements de boîtes. Le contraste en champ sombre est ici très net : il semble permettre de distinguer la base des boîtes en forme de parallélogramme. Rappelons que dans ces conditions d'imagerie, les boîtes d'InAs apparaissent sous la forme d'un contraste clair-obscur à partir duquel il est souvent difficile de définir la base de la boîte. Le fort contraste en champ sombre des boîtes d'InAsP semble indiquer que celles-ci sont hautes et facettées.

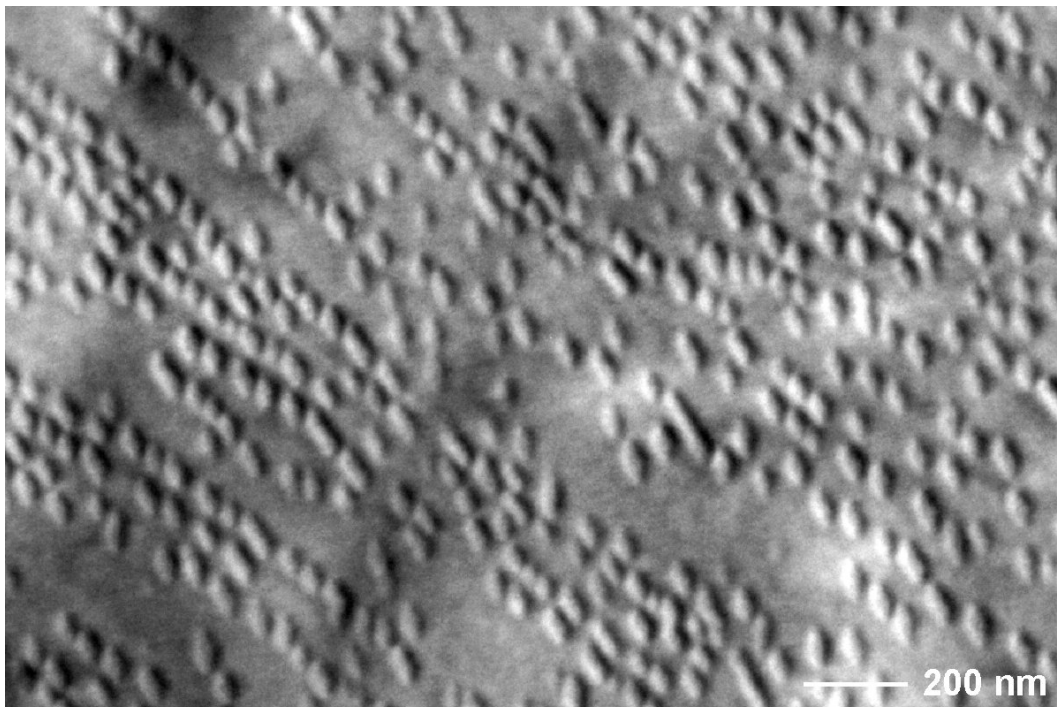


Figure 7 : Vue TEM en champ sombre de l'échantillon InP 220.

La figure 8 présente une image TEM en champ clair de l'échantillon InP 220. On observe nettement une forme de parallélogramme aligné selon des directions  $[1\bar{3}0]$  et  $[3\bar{1}0]$ , comme observé précédemment pour les boîtes d'InAs. Nous mesurons des tailles latérales



$W_{min} = 33,5$  nm et  $W_{max} = 42,3$  nm. Ces tailles latérales, assez élevées par rapport à celles observées pour les boîtes d'InAs, sont selon nous en partie dues à l'incorporation de phosphore dans les boîtes.

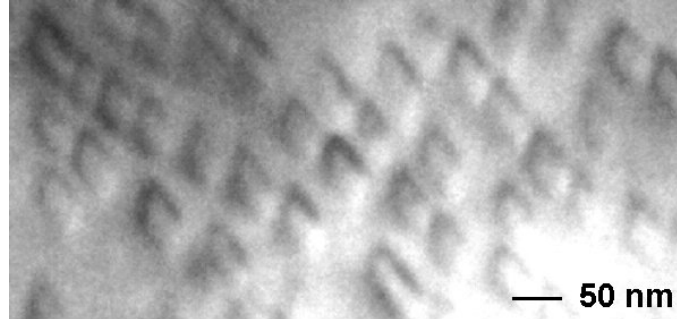


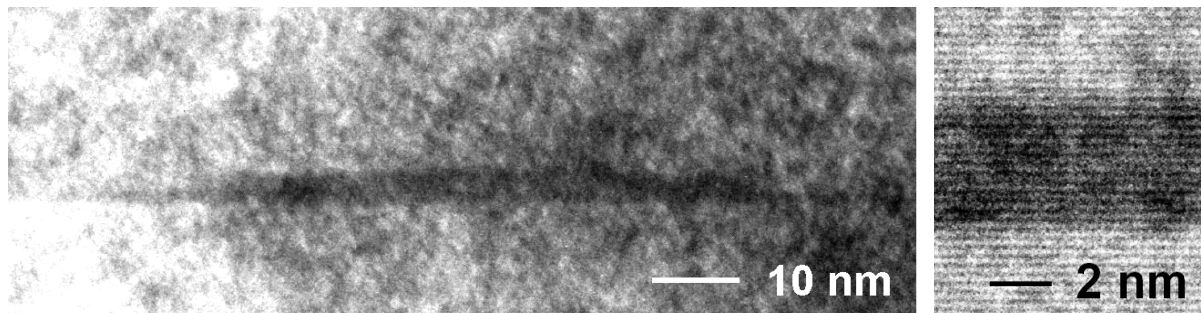
Figure 8 : Vue TEM en champ clair de l'échantillon InP 220

### **2.3.b. Etude en coupe TEM : confirmation de l'incorporation de phosphore**

Nous avons observé l'échantillon InP 220 en coupe TEM. La figure 9 montre une boîte typique de cet échantillon. La boîte InAsP présente un aspect semblable aux boîtes InAs : elle présente un sommet assez plat et un rapport d'aspect assez faible. Nous n'avons pu observer par TEM qu'une dizaine de boîtes InAsP, ce qui n'est pas suffisant pour dresser de véritables statistiques. La faible épaisseur de la lame mince de l'échantillon préparé pour le TEM nous a cependant permis de réaliser des images TEM de boîtes en haute résolution (figure 9). Dans ces conditions d'imagerie, nous pouvons "compter" le nombre de monocouche constituant la boîte. Nous observons que la plupart des boîtes présentent des hauteurs (couche de mouillage incluse) comprises entre 12 et 14 MC (soit entre 3,6 et 4,2 nm). Nous n'avons pas observé plus de deux boîtes (sur une dizaine) de hauteur inférieure à 12 MC. Nous avons par ailleurs vu que cet échantillon présente une émission de faible largeur aussi bien à température ambiante qu'à basse température. La faible largeur de l'émission de cet échantillon est en bon accord avec la faible dispersion des hauteurs des boîtes observée par TEM.

Nous avons vu dans la partie précédente qu'il est possible d'approximer l'énergie d'émission des boîtes InAsP/InP par celle d'un puits quantique de même épaisseur et composition, de la même manière que pour les boîtes InAs/InP. Nous avons mesuré sur la coupe TEM des hauteurs de boîtes comprises entre 12 et 14 MC. Nous avons observé par photoluminescence à température ambiante une énergie d'émission de 789 meV. On trouve un

bon accord entre l'énergie d'émission des boîtes mesurée par photoluminescence et l'énergie d'émission calculée (modèle du puits quantique) à partir de leur hauteur moyenne (13 MC) si nous supposons une incorporation de phosphore de 20% dans les boîtes. L'énergie d'émission calculée pour les boîtes à température ambiante (792 meV) est alors proche des 789 meV mesurés.



**Figure 9 : Vue en coupe TEM d'une boîte de l'échantillon InP 220 (à gauche) et détail du centre d'une boîte en haute résolution (à droite).**

Dans la partie précédente, l'étude des seuls spectres de photoluminescence à basse température nous a permis d'estimer l'incorporation de phosphore dans les boîtes de l'échantillon InP 220 ( $F_{PH3} = 300$  cc) à environ 15%. Dans cette partie, la comparaison des propriétés structurales et optiques de cet échantillon nous indique une incorporation de phosphore plutôt de l'ordre de 20%. Cette deuxième méthode reposant sur la comparaison de caractérisations structurales et optiques nous semble plus précise. Nous retenons donc plutôt une incorporation de phosphore de l'ordre de 20% dans les boîtes.

### **2.3.c. Influence du flux de phosphine sur la transition 2D-3D**

En ajoutant un flux de phosphine lors de la croissance de l'InAs des boîtes, nous avons obtenu un échantillon présentant une assez forte densité de boîtes InAsP/InP. Dans cette partie, nous allons voir quelles conditions de croissance permettent de former des boîtes d'InAsP.

Nous avons épitaxié des échantillons semblables à InP 220 en modifiant soit la vitesse de croissance (à épaisseur nominale constante), soit l'épaisseur nominale. Nous avons également épitaxié des échantillons semblables mais sans flux de phosphine lors de la croissance de l'InAs. Les conditions de croissance sont résumées dans le tableau 2.

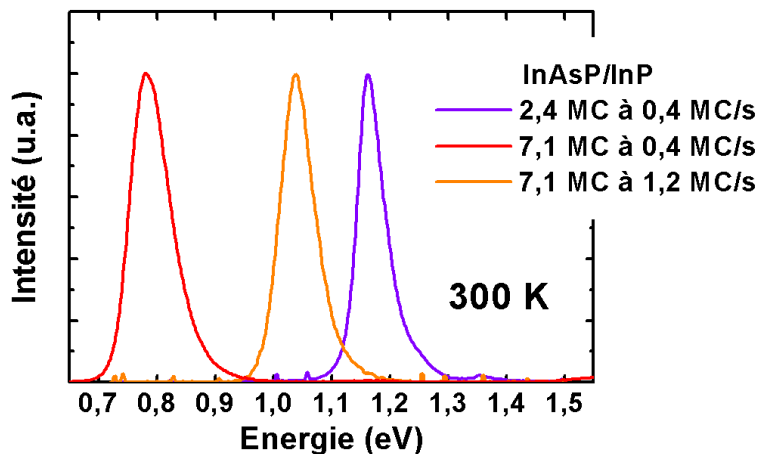
Echantillon	Observations	Flux de phosphine ( $F_{PH_3}$ )	Epaisseur nominale ( $\theta$ )	Vitesse de croissance ( $V_{InAs(P)}$ )	Autres paramètres de croissance
InP 244	2D	300 cc	<b>2,4 MC</b>	0,4 MC/s	Substrat InP:Fe $T_{Cr} = 510^\circ\text{C}$ $F_{PH_3-cap} = 300 \text{ cc}$ $V_{cap} = 0,2 \text{ MC/s}$
InP 220	Boîtes	300 cc	7,1 MC	0,4 MC/s	
InP 229	2D	300 cc	7,1 MC	<b>1,2 MC/s</b>	
InP 236	Boîtes	-	<b>2,4 MC</b>	0,4 MC/s	
InP 152	Boîtes	-	7,1 MC	0,4 MC/s	
InP 44	Boîtes	-	7,1 MC	<b>1,2 MC/s</b>	

**Tableau 2 : Paramètres de croissance de la série d'échantillon étudiée.**

La photoluminescence de l'échantillon InP 236 (pas de phosphine et faible épaisseur nominale) montre que celui-ci contient des boîtes quantiques (voir la partie IV.2.3.c). Le même échantillon obtenu avec un flux de phosphine de 300 cc pendant la croissance de l'InAs (InP 244, 2,4 MC déposées à 0,4 MC/s) présente par contre un spectre de photoluminescence intense et fin caractéristique d'un puits quantique (figure 10). L'échantillon ne contient plus de boîtes mais uniquement une couche bidimensionnelle : il n'y a pas eu de transition de croissance 2D-3D. Différentes études théoriques et expérimentales [5,6,7] montrent que dans le régime de croissance de Stranski-Krastanow, la réduction du désaccord de paramètre de maille entre le matériau déposé et le substrat entraîne une augmentation de l'épaisseur critique de la transition de croissance. Dans nos conditions de croissance standard, l'épaisseur nominale de 2,4 MC d'InAs (sans phosphine) déposée est supérieure à l'épaisseur critique de transition 2D-3D ; elle permet donc de former des boîtes. L'incorporation de phosphore dans l'InAs due au flux de phosphine entraîne une augmentation de l'épaisseur critique de transition 2D-3D. Cette épaisseur critique est alors supérieure à l'épaisseur nominale d'InAsP déposée : une épaisseur nominale de 2,4 MC d'InAsP (environ 20% de phosphore) ne permet plus de former des boîtes quantiques par transition SK.

L'échantillon InP 44 (pas de phosphine, forte vitesse de croissance) contient une très forte densité de boîtes ( $500 \times 10^8/\text{cm}^2$ , voir partie IV.2.4.b). L'intensité, la largeur à mi-hauteur et la position du pic de photoluminescence du même échantillon obtenu avec un flux de phosphine de 300 cc pendant la croissance de l'InAs (InP 229, 7,1 MC déposées à 1,2 MC/s) montre que celui-ci ne contient pas de boîtes mais un puits quantique (figure 10) : il n'y a pas eu de transition de croissance 2D-3D. Nous avons montré dans le paragraphe précédent que l'incorporation de phosphore augmentait l'épaisseur critique de la transition de

croissance 2D-3D. L'augmentation de l'épaisseur de transition 2D-3D due à l'incorporation de phosphore dans l'InAs réduit la quantité de matériau disponible par boîte, ce qui peut expliquer en partie l'absence de formation de boîtes dans l'échantillon InP 229 obtenu avec une forte vitesse de croissance et sous un flux de phosphine de 300 cc. Nous avons cependant montré que l'échantillon InP 220, identique à InP 229 mais obtenu avec une vitesse de croissance plus faible, contient bien des boîtes quantiques. L'absence de formation de boîtes sur l'échantillon InP 229 est donc également due à des effets cinétiques.



**Figure 10 : Photoluminescence à température ambiante (détecteur MCT) d'échantillons obtenus avec différentes épaisseurs nominales et différentes vitesses de croissance.**

Nous avons étudié dans le chapitre III l'influence de la cinétique sur la formation des boîtes. En réduisant la longueur de diffusion (ce qui est réalisé en augmentant la vitesse de croissance), nous augmentons la densité de boîtes. En deçà d'une certaine longueur de diffusion, les adatoms ne sont plus assez mobiles pour former des îlots stables : il n'y a plus de transition de croissance 2D-3D (voir par exemple les effets de la température (III.3.2) ou de la vitesse de croissance (III.4.1)). L'échantillon InP 44 (sans flux de phosphine) contient une très forte densité de boîtes : la longueur de diffusion est donc à la limite inférieure permettant de former des îlots d'InAs stables. La forte vitesse de croissance de l'InAsP de l'échantillon InP 229 ne permet donc plus de former des boîtes.

Nous pensons que la réduction du désaccord de paramètre de maille due à l'incorporation de phosphore augmente la taille critique de formation d'îlots stables. Nous avons vu que dans les conditions de croissance de l'échantillon InP 44, la longueur de diffusion est à la limite inférieure permettant de former des îlots stables. Dans ce cas,

l'augmentation de la taille critique de formation d'îlots due à l'incorporation de phosphore explique l'absence de transition sur l'échantillon InP 229 (identique à InP 44 mais avec un flux de phosphine pendant l'InAs).

L'augmentation du flux d'éléments V peut par ailleurs réduire la mobilité des adatoms en raison d'une forte occupation des sites de surface par les éléments V. Nous ne pouvons pas exclure qu'une telle réduction de la mobilité des adatoms sous fort flux de phosphine explique l'absence de formation de boîtes sur l'échantillon InP 229, obtenu avec une forte vitesse de croissance et sous un fort flux de phosphine.

### **2.3.d. Bilan sur la formation des boîtes InAsP/InP(001)**

Nous avons épitaxié des boîtes d'InAs en ajoutant au cours de leur croissance un flux de phosphine. Dans la plupart des cas, nous observons la formation de boîtes. L'étude de la photoluminescence et l'observation par TEM des boîtes montre que le flux de phosphine lors de la croissance des boîtes entraîne une incorporation de phosphore dans celles-ci. L'incorporation de phosphore dans l'InAs entraîne une augmentation de l'épaisseur critique de transition 2D-3D et semble également augmenter la taille critique de formation de boîtes. La fabrication de boîtes d'InAsP demande donc une épaisseur nominale légèrement plus importante et une vitesse de croissance légèrement plus faible que pour les boîtes d'InAs. Dans les bonnes conditions de croissance, l'épitaxie d'InAsP avec un fort excès de phosphine ( $F_{PH_3} / F_{AsH_3} = 30$ ) permet d'obtenir des boîtes émettant à 789 meV (1,57  $\mu\text{m}$ ) avec une faible largeur à mi-hauteur (80 meV) à température ambiante.

### 3. Evolution des propriétés optiques des boîtes quantiques InAsP/InP en fonction des paramètres de croissance

Nous avons incorporé du phosphore dans les boîtes d'InAs (formation de boîtes InAsP), ce qui permet notamment d'amener leur énergie d'émission autour de 0,8 eV. Dans cette partie, nous étudions l'influence de différents paramètres de croissance sur les propriétés optiques des boîtes InAsP. Nous commenterons d'abord séparément les effets des différents paramètres de croissance sur l'énergie d'émission des boîtes, puis nous commenterons de manière globale l'effet de ces paramètres sur la largeur à mi-hauteur et sur l'intensité de l'émission.

#### 3.1. Influence des paramètres de croissance de l'InAsP

##### 3.1.a. Influence du flux d'arsine

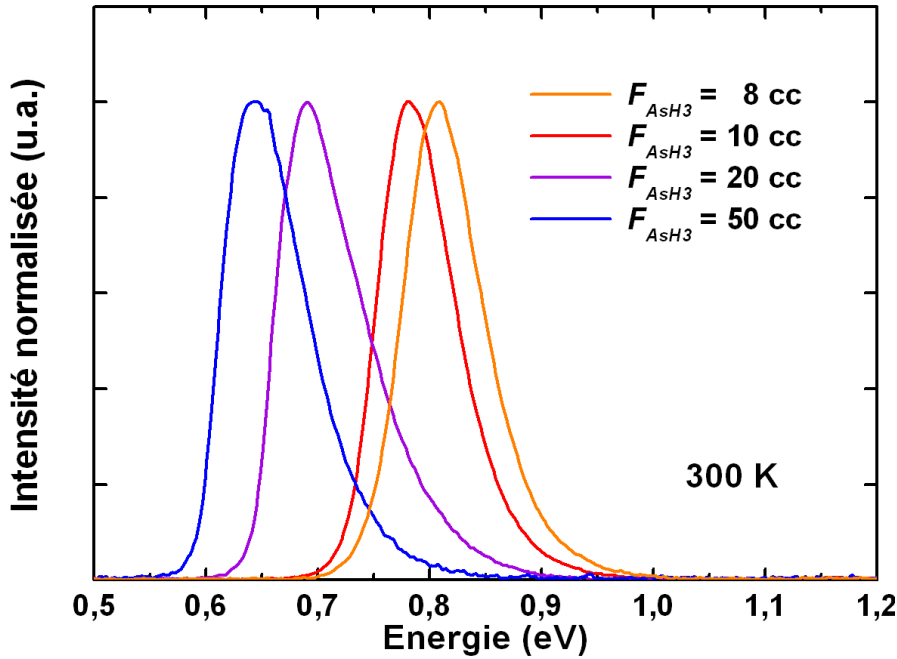
Nous avons épitaxié une série d'échantillons semblables à l'échantillon de référence InP 220 en faisant varier le flux d'arsine entre 8 et 50 cc. Les conditions de croissance sont résumées dans le tableau 3.

Echantillon	Flux d'arsine ( $F_{AsH_3}$ )	Autres paramètres de croissance
InP 243	8 cc	Substrat InP:Fe $T_{Cr} = 510^\circ\text{C}$ $\theta = 7,1 \text{ MC}$ $V_{InAsP} = 0,39 \text{ MC/s}$ $F_{PH_3-BQ} = 300 \text{ cc}$ $F_{PH_3-cap} = 300 \text{ cc}$ $V_{cap} = 0,2 \text{ MC/s}$
InP 220	10 cc	
InP 231	20 cc	
InP 232	50 cc	

Tableau 3 : Paramètres de croissance de la série d'échantillon étudiée.

La photoluminescence à température ambiante de ces échantillons est présentée sur la figure 11. En augmentant le flux d'arsine, nous observons un net décalage de l'énergie d'émission vers les basses énergies. Nous pouvons expliquer le décalage de l'énergie d'émission par des effets thermodynamiques ou par des variations de l'incorporation de phosphore. D'éventuels effets cinétiques de réduction de la longueur de diffusion pour des flux d'arsine croissants ne sont pas prédominants : si c'était le cas, l'augmentation du flux

d'arsine entraînerait une augmentation de l'énergie d'émission des boîtes, au contraire de ce qui est observé ici (voir la discussion à la fin de la partie III.2.1).



**Figure 11 : Spectres de photoluminescence à température ambiante (détecteur MCT) d'échantillons obtenus avec différents flux d'arsine.**

Nous pensons que le décalage de l'émission vers les basses énergies aux forts flux d'arsine est essentiellement dû à une diminution de l'incorporation de phosphore dans les boîtes. Cette hypothèse est appuyée par la comparaison des effets des flux d'arsine et de phosphine sur l'émission des boîtes. Nous pensons que l'incorporation de phosphore dans les boîtes est principalement liée au rapport des flux de phosphine et d'arsine. Pour l'échantillon de référence InP 220 ( $F_{PH3} / F_{AsH3} = 30$ ), l'incorporation de phosphore dans les boîtes (que nous estimons à environ 20%) amène leur énergie d'émission à 789 meV. Intéressons-nous aux effets d'une réduction du rapport des flux d'éléments V d'un facteur de l'ordre de 5 (voir le tableau 4). En diminuant le flux de phosphine pour obtenir  $F_{PH3} / F_{AsH3} = 5$ , l'énergie d'émission se décale de 110 meV vers les basses énergies (échantillon InP 211 émettant à 679 meV, voir la partie 2.1). En augmentant le flux d'arsine pour obtenir  $F_{PH3} / F_{AsH3} = 6$ , l'énergie d'émission se décale de 136 meV vers les basses énergies (échantillon InP 231 émettant à 653 meV). La variation du rapport des flux d'éléments V par des variations des flux d'arsine ou de phosphine entraîne donc des effets semblables sur l'émission, ce qui semble confirmer que l'incorporation de phosphore dépend principalement du rapport des flux d'éléments V.

Echantillon	Flux de phosphine ( $F_{PH_3}$ )	Flux d'arsine ( $F_{AsH_3}$ )	Rapport des flux d'éléments V ( $F_{PH_3}/F_{AsH_3}$ )	Rapport V/III ( $R_{V/III}$ )	Energie d'émission
InP 211	<b>50 cc</b>	10 cc	5	$0,2 R_{V/III}^0$	679 meV
InP 220	300 cc	10 cc	30	$R_{V/III}^0$	789 meV
InP 231	300 cc	<b>50 cc</b>	6	$1,1 R_{V/III}^0$	653 meV

**Tableau 4 : Paramètres de croissance de la série d'échantillon étudiée.**

Nous venons de montrer que l'incorporation de phosphore dans les boîtes est essentiellement liée au rapport des flux d'éléments V. Pour un même rapport des flux d'éléments V, nous pouvons avoir différents rapports V/III. A rapport des flux d'éléments V quasiment constant (et donc à incorporation de phosphore quasi constante), nous remarquons une légère diminution de l'énergie d'émission lorsque le rapport V/III augmente (comparer les énergies d'émission des échantillons InP 211 et 255 dans le tableau 4). Nous avons mis en évidence dans la partie III.2.1 les effets thermodynamiques des variations du rapport V/III sur les boîtes d'InAs : nous constatons une diminution de la densité de boîtes ainsi qu'une légère diminution de leur énergie d'émission pour des rapports V/III croissants. Nous pouvons interpréter ici la diminution de l'énergie d'émission des boîtes InAsP lorsque le rapport V/III augmente par les mêmes effets thermodynamiques (augmentation de la taille d'équilibre des boîtes et donc de leur hauteur aux forts rapports V/III).

Nous avons donc mis en évidence la double influence du flux d'arsine sur l'énergie d'émission des boîtes. La diminution de l'énergie d'émission pour des flux d'arsine croissants est à la fois due à des effets thermodynamiques augmentant la hauteur des boîtes et à une réduction de l'incorporation de phosphore dans celles-ci.

### **3.1.b. Influence de la vitesse de croissance**

Nous avons épitaxié une série d'échantillons semblables à l'échantillon de référence InP 220 en faisant varier la vitesse de croissance de l'InAsP entre 0,2 et 1,18 MC/s (vitesse d'encapsulation de 0,20 MC/s). Nous avons également épitaxié une série d'échantillons semblables mais avec des vitesses de croissance de l'InAsP variant entre 0,012 et 0,39 MC/s et une vitesse d'encapsulation réduite à 0,05 MC/s. Les conditions de croissance sont



résumées dans le tableau 5. Les spectres de photoluminescence à température ambiante des deux séries d'échantillons sont présentées sur les figures 12 et 13.

Echantillon	Vitesse de croissance ( $V_{InAsP}$ )	Temps de croissance ( $t_{InAsP}$ )	Vitesse d'encapsulation ( $V_{cap}$ )	Autres paramètres de croissance
InP 271	0,012 MC/s	9,6 min	<b>0,05 MC/s</b>	Substrat InP:Fe $T_{Cr} = 510^{\circ}\text{C}$ $F_{PH3-BQ} = 300 \text{ cc}$ $\theta = 7,1 \text{ MC}$ $F_{AsH3} = 10 \text{ cc}$ $F_{PH3-cap} = 300 \text{ cc}$
InP 263	0,025 MC/s	4,8 min	<b>0,05 MC/s</b>	
InP 252	0,10 MC/s	1,2 min	<b>0,05 MC/s</b>	
InP 240	0,39 MC/s	0,3 min	<b>0,05 MC/s</b>	
InP 230	0,20 MC/s	0,6 min	0,20 MC/s	
InP 220	0,39 MC/s	0,3 min	0,20 MC/s	
InP 245	0,56 MC/s	0,214 min	0,20 MC/s	
InP 229	1,18 MC/s	0,1 min	0,20 MC/s	

**Tableau 5 : Paramètres de croissance de la série d'échantillon étudiée.**

Intéressons-nous d'abord au comportement de l'énergie d'émission avec la vitesse de croissance pour les fortes vitesses d'encapsulation (figure 12). En augmentant la vitesse de croissance, l'émission se décale vers les hautes énergies. Ce comportement typique a déjà été décrit précédemment (partie III.4) : l'augmentation de la vitesse de croissance augmente la densité de boîtes (effet cinétique) ce qui réduit la quantité de matériau par boîtes. Les boîtes obtenues aux fortes vitesses de croissance, plus petites, émettent à plus haute énergie. Le comportement des spectres indique donc que l'augmentation de la vitesse de croissance de l'InAsP entraîne une augmentation de la densité de boîtes et une diminution de leur taille.

Nous observons également une augmentation de l'énergie d'émission lorsque la vitesse de croissance de l'InAsP augmente pour la série d'échantillons obtenue avec de faibles vitesses d'encapsulation (figure 13). Nous notons cependant deux comportements particuliers aux fortes et aux faibles vitesses de croissance de l'InAsP.

Pour une forte vitesse de l'InAsP et une faible vitesse d'encapsulation ( $V_{InAsP} = 0,4 \text{ MC/s}$  et  $V_{cap} = 0,2 \text{ MC/s}$ ), nous voyons apparaître une structuration du spectre à température ambiante. Cette structuration est due à l'encapsulation à faible vitesse de boîtes de faibles hauteurs (les faibles hauteurs sont dues à la forte vitesse de croissance de l'InAsP). L'effet de la vitesse d'encapsulation sera discuté dans la partie qui suit.

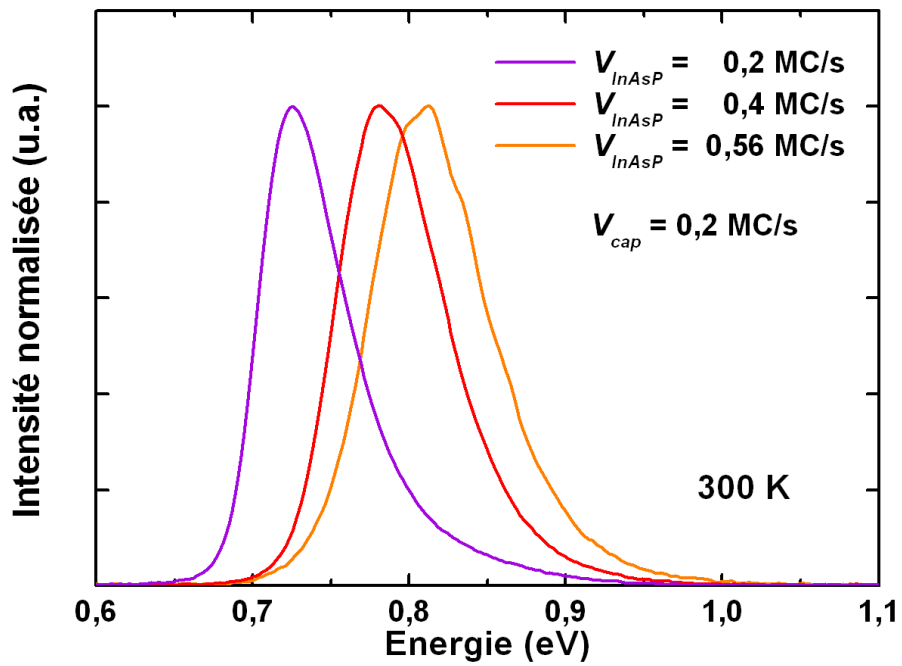


Figure 12 : Photoluminescence à température ambiante (détecteur MCT) d'échantillons obtenus avec différentes vitesses de croissance de l'InAsP et sous une vitesse d'encapsulation moyenne (0,2 MC/s).

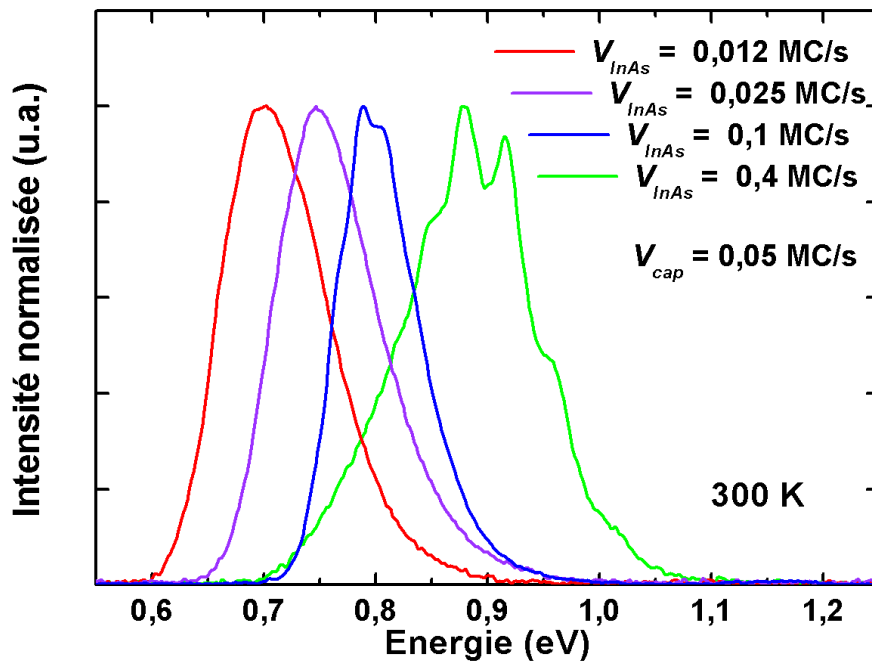


Figure 13 : Photoluminescence à température ambiante (détecteur MCT) d'échantillons obtenus avec différentes vitesses de croissance de l'InAsP et sous une faible vitesse d'encapsulation (0,05 MC/s).

Pour les faibles vitesses de croissance de l'InAsP, nous constatons une diminution monotone de l'énergie d'émission. Ce comportement est différent de celui observé sur les boîtes d'InAs. Sur ces dernières, la réduction de la vitesse de croissance réduit la densité et augmente le volume des boîtes (partie III.4.2.b). La croissance de l'InP d'encapsulation sur le sommet des boîtes de grand volume semble limitée par le désaccord de paramètre de maille de la surface supérieure de la boîte (voir le chapitre IV). A partir d'un certain volume, la hauteur des boîtes après encapsulation ne dépend plus de leur volume initial. Finalement, la hauteur des boîtes (et donc leur énergie d'émission) ne varie plus en deçà d'une certaine vitesse de croissance.

Pour des boîtes InAs/InP obtenues avec une faible épaisseur nominale (2,4 MC), l'énergie d'émission ne varie plus en deçà d'une vitesse de croissance de 0,2 MC/s (III.4.2.b). Dans le cas des boîtes d'InAsP étudiées ici, malgré l'épaisseur nominale d'InAsP élevée (7,1 MC) et la large gamme de vitesse de croissance explorée (de 0,2 à 0,012 MC/s), l'énergie d'émission ne cesse de décroître. Ce comportement particulier pourrait être dû au plus faible désaccord de paramètre de maille entre l'InAsP des boîtes et l'InP d'encapsulation qui favoriserait une encapsulation des boîtes qui ne serait plus limitée par le désaccord de paramètre de maille entre les boîte et l'InP d'encapsulation.

### **3.2. Influence de la vitesse d'encapsulation**

Après avoir étudié l'influence de divers paramètres de croissance de l'InAsP, nous allons terminer l'étude des propriétés optiques des boîtes d'InAsP en étudiant l'influence de la vitesse d'encapsulation. Nous avons épitaxié une série d'échantillons semblables à l'échantillon de référence InP 220 en faisant varier la vitesse d'encapsulation entre 0,05 et 0,60 MC/s. Les conditions de croissance sont résumées dans le tableau 6. Les spectres de photoluminescence à température ambiante de ces échantillons sont présentés sur la figure 14.

Nous observons un net décalage de l'émission des boîtes vers les hautes énergies lorsque la vitesse d'encapsulation est réduite. Un tel comportement a été mis en évidence sur les boîtes d'InAs (voir la partie IV.2) : pour de faibles vitesses d'encapsulation, le sommet des boîtes est exposé au flux de phosphine d'encapsulation pour une plus longue durée. La désorption du sommet des boîtes réduit leur hauteur et augmente leur énergie d'émission. De

même que pour les boîtes d'InAs, nous voyons apparaître pour de faibles vitesses d'encapsulation une structuration des spectres de photoluminescence de boîtes d'InAsP.

Echantillon	Vitesse d'encapsulation ( $V_{cap}$ )	Autres paramètres de croissance
InP 240	0,05 MC/s	Substrat InP:Fe $T_{Cr} = 510^{\circ}\text{C}$ $\theta = 7,1 \text{ MC}$ $F_{AsH3} = 10 \text{ cc}$ $V_{InAsP} = 0,39 \text{ MC/s}$ $F_{PH3-BQ} = 300 \text{ cc}$ $F_{PH3-cap} = 300 \text{ cc}$
InP 239	0,10 MC/s	
InP 249	0,16 MC/s	
InP 220	0,20 MC/s	
InP 228	0,28 MC/s	
InP 233	0,40 MC/s	
InP 253	0,60 MC/s	

Tableau 6 : Paramètres de croissance de la série d'échantillon étudiée.

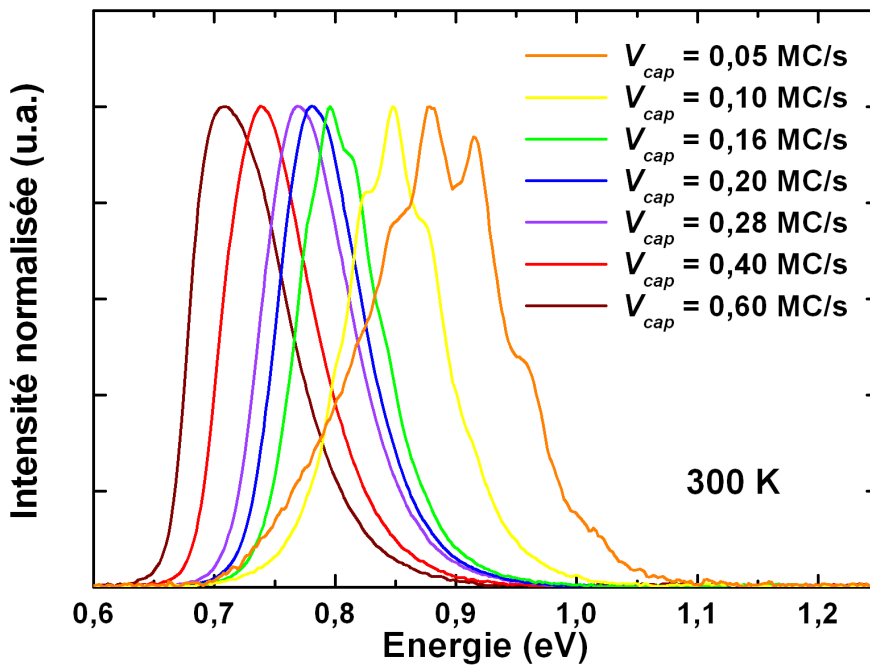


Figure 14 : Photoluminescence température ambiante (détecteur MCT) d'échantillons obtenus avec différente vitesses d'encapsulation.

En faisant varier la vitesse de croissance des boîtes InAsP, nous n'avons pas observé de saturation des hauteurs des boîtes due à une limitation de leur encapsulation (contrairement à ce que nous avons observé sur les boîtes d'InAs). Dans la série d'échantillon présentée ici, nous n'observons toujours pas de saturation de la hauteur des boîtes, même à forte vitesse

d'encapsulation, ce qui permet d'accorder l'émission des boîtes sur une large gamme. Il serait intéressant dans la suite de faire varier la vitesse d'encapsulation de boîtes InAsP plus hautes (obtenues à faibles vitesses de croissance par exemple) pour mettre plus clairement en évidence l'absence de limitation des hauteurs des boîtes InAsP/InP par l'encapsulation.

### 3.3. Bilan sur les propriétés optiques des boîtes InAsP/InP

Nous avons épitaxié des boîtes InAsP/InP(001) et nous avons étudié les effets de différents paramètres de croissance sur leur émission.

L'énergie d'émission des boîtes varie de manière homogène avec tous les paramètres étudiés. Il est possible d'augmenter l'énergie d'émission des boîtes en augmentant le flux de phosphine pendant leur croissance (augmentation de l'incorporation de phosphore dans les boîtes), en réduisant le flux d'arsine (effets thermodynamiques et de l'incorporation de phosphore), en augmentant la vitesse de croissance (effets cinétiques) ou encore en réduisant la vitesse d'encapsulation (effets de la désorption). Dans tous les cas, la variation de ces paramètres permet de contrôler l'énergie d'émission des boîtes au moins entre 0,7 et 0,85 eV, couvrant ainsi la fenêtre télécom de 1,55  $\mu\text{m}$  (0,8 eV).

Tandis que l'énergie d'émission varie de manière homogène, la largeur à mi-hauteur varie de manière irrégulière. Nous avons reporté sur la figure 15 l'évolution des largeurs à mi-hauteur relatives en fonction de l'énergie d'émission pour toutes les séries d'échantillons à boîtes InAsP étudiées. On observe pour la plupart des paramètres de croissance que lorsque l'énergie d'émission augmente, la largeur à mi-hauteur diminue, passe par un minimum puis augmente. Le minimum de largeur à mi-hauteur est en général obtenu autour de 800 meV.

Nous avons reporté sur la figure 16 l'évolution de l'intensité intégrée en fonction de l'énergie d'émission pour toutes les séries d'échantillons à boîtes InAsP étudiées. L'intensité de l'émission présente un comportement exactement inverse de celui observé pour la largeur à mi-hauteur : lorsque l'énergie d'émission augmente, l'intensité augmente, passe par un maximum puis diminue. Le maximum d'intensité est également obtenu autour de 800 meV, énergie d'émission à laquelle nous obtenons également le minimum de largeur à mi-hauteur.

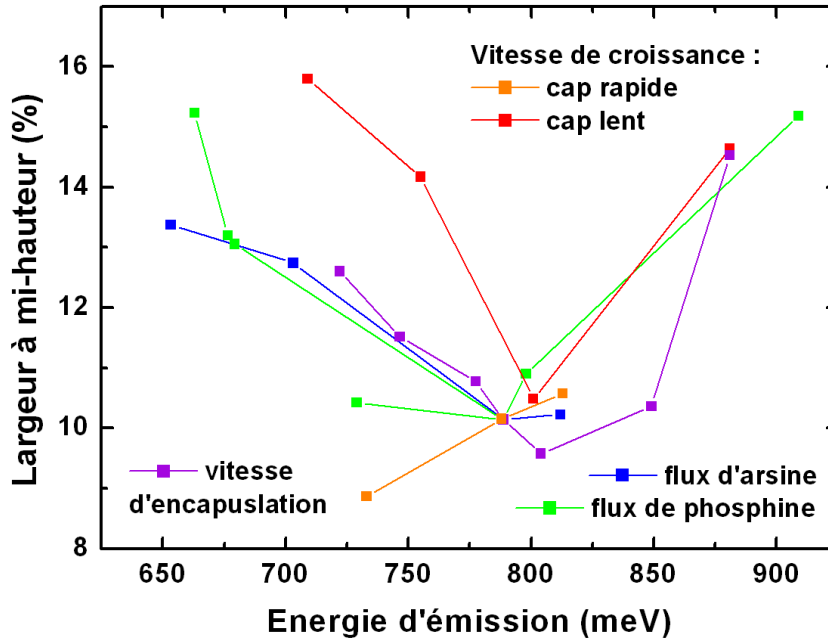


Figure 15 : Evolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de l'énergie d'émission. Les variations d'énergie d'émission sont obtenues en modifiant les différents paramètres de croissance indiqués sur le graphique.

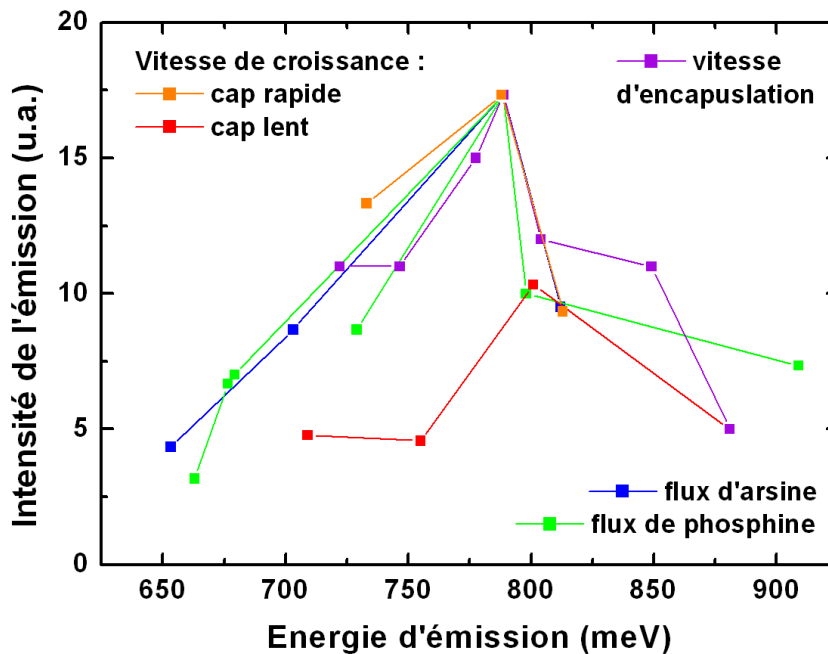


Figure 16 : Evolution de l'intensité intégrée de l'émission des boîtes en fonction de leur énergie d'émission. Les variations d'énergie d'émission sont obtenues en modifiant les différents paramètres de croissance indiqués sur le graphique.

Le comportement des caractéristiques de l'émission (intensité et largeur à mi-hauteur) semble donc fortement liée à l'énergie d'émission des boîtes. Nous pouvons en partie expliquer certains de ces comportements par des variations du taux d'échappement des porteurs vers la couche de mouillage en fonction de l'énergie d'émission des boîtes par exemple. Une telle explication est cependant insuffisante pour expliquer l'augmentation de l'intensité lorsque l'énergie d'émission augmente (aux basses énergies).

Nous avons mis en évidence sur les boîtes d'InAs une modification rapide de leurs propriétés lorsque nous diminuons la vitesse d'encapsulation (voir IV.2.3). Ces modifications se traduisent sur les spectres par l'apparition d'une nette structuration à température ambiante. L'apparition de cette structuration est corrélée à un changement de l'aspect des boîtes observées par TEM. Le changement de l'aspect en TEM semble indiquer que la surface des boîtes modifiées par l'encapsulation n'est plus facettée et que leur interface supérieure est moins bien définie.

Nous observons également pour les boîtes d'InAsP l'apparition d'une structuration du spectre lorsque les conditions de croissance forment des boîtes peu hautes, émettant à haute énergie (au-dessus de 800 meV). Nous pensons que l'apparition d'une structuration du spectre pour des boîtes InAsP est également corrélée à un changement de la morphologie des boîtes (en particulier de leur interface supérieure). Nous pensons que ce changement de morphologie modifie les propriétés d'émission des boîtes (temps de vie radiatif notamment). Si c'est bien le cas, cela explique en partie le comportement "universel" (pour nos boîtes InAsP) de la variation de l'intensité avec l'énergie d'émission présentant un maximum autour de 800 meV, énergie vers laquelle apparaît en général une structuration du spectre. Cela demande bien sur à être vérifié par des mesures de temps de vie radiatif des boîtes.

## 4. Conclusion

La longueur d'onde d'émission des boîtes InAs/InP présentés dans les chapitres précédents est le plus souvent autour de  $1,7 \mu\text{m}$ . Nous avons par ailleurs montré que les seules variations des paramètres de croissance de l'InAs permettaient difficilement de contrôler l'énergie d'émission des boîtes InAs/InP autour de  $1,55 \mu\text{m}$ . Dans le chapitre IV, nous avons montré que la réduction de la vitesse de croissance permettait de réduire et de contrôler la longueur d'onde d'émission des boîtes autour de  $1,55 \mu\text{m}$ . La réduction de la vitesse d'encapsulation faisait cependant apparaître une structuration du spectre gênante pour des applications à fort gain.

Nous montrons dans ce chapitre que l'incorporation de phosphore dans les boîtes d'InAs permet d'augmenter l'énergie d'émission des boîtes autour de  $0,8 \text{ eV}$  ( $1,55 \mu\text{m}$ ). L'augmentation de l'énergie d'émission par incorporation de phosphore dans les boîtes ne fait pas apparaître de structuration du spectre pour les échantillons émettant vers  $0,8 \text{ eV}$ . Dans les meilleures conditions de croissance (InP 220), nous obtenons des boîtes InAsP/InP présentant une émission intense à  $0,8 \text{ eV}$  avec une largeur à mi-hauteur de  $80 \text{ meV}$  (soit 10% en largeur à mi-hauteur relative). Nous montrons par ailleurs qu'il est possible de d'obtenir des boîtes InAsP/InP émettant à  $0,8 \text{ eV}$  avec différents jeux de paramètres de croissance.

L'intensité et la faible largeur à mi-hauteur des boîtes InAsP émettant à  $1,55 \mu\text{m}$  ( $0,8 \text{ eV}$ ) les fait apparaître selon nous comme les boîtes idéales pour la réalisation de composants à fort gain. La possibilité d'obtenir une émission à  $1,55 \mu\text{m}$  avec des jeux de paramètres variés est un atout supplémentaire pour l'incorporation de ces boîtes dans des alliages ternaires ou quaternaires en vue de la réalisation de composants.



## Références du chapitre V

- [1] K. Park, P. Moon, E. Ahn, S. Hong, E. Yoon, J. W. Yoon, H. Cheong, and J.-P. Leburton, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 223110 (2005) : *Effects of thin GaAs insertion layer on InAs/(InGaAs)/InP(001) quantum dots grown by metalorganic chemical vapor deposition*
- [2] S. Anantathanasarn, R. Nötzel, P. J. van Veldhoven, T. J. Eijkemans, and J. H. Wolter, *J. Appl. Phys.* **98**, 13503 (2005) : *Wavelength-tunable (1.55  $\mu\text{m}$  region) InAs quantum dots in InGaAsP/InP(100) grown by metalorganic vapor-phase epitaxy*
- [3] S. Anantathanasarn et al., *Appl. Phys. Lett.* **89**, 73115 (2006) : *Lasing of wavelength-tunable (1.55  $\mu\text{m}$  region) InAs/InGaAsP/InP (100) quantum dots grown by metal organic vapor-phase epitaxy*
- [4] E. Ribeiro, R. L. Maltez, W. Carvalho, Jr, D. Urgate, and G. Medeiros-Ribeiro, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2953 (2002) : *Optical and structural properties of InAsP ternary self-assembled quantum dots embedded in GaAs*
- [5] C. W. Snyder, J. F. Mansfield, B. G. Orr, *Phys. Rev. B* **46**, 9551 (1992) : *Kinetically controlled critical thickness for coherent islanding and thick highly strained pseudomorphic film of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  on GaAs(100)*
- [6] B. J. Spencer, P. W. Worhees, and S. H. Davis, *J. Appl. Phys.* **73**, 4955 (1993) : *Morphological instability in epitaxially strained dislocation-free solid films: Linear stability theory*
- [7] R. Leon, S. Fafard, D. Leonard, J. L. Merz, and P. M. Petroff, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 521 (1995) : *Visible luminescence from semiconductor quantum dots in large ensembles*
- [8] R. L. Maltez, E. Ribeiro, W. Carvalho, Jr, D. Urgate, and G. Medeiros-Ribeiro, *J. Appl. Phys.* **94**, 3051 (2003) : *Controlling alloy composition of InAsP self-assembled quantum dots embedded in GaAs*
- [9] N. Carlsson, T. Junno, L. Montelius, M.-E. Pistol, L. Samuelson, and W. Seifert, *J. Cryst. Growth* **191**, 347 (1998) : *Growth of self-assembled InAs and  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  dots on InP by metalorganic vapour phase epitaxy*
- [10] F. E. Faradjev, *Mat. Sci. Eng. B* **94**, 243 (2002) : *Room temperature emission from  $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x/\text{InP}$  self-assembled quantum dots at wavelengths between 1.2 and 1.35  $\mu\text{m}$*
- [11] F. E. Faradjev, *Mat. Sci. Eng. B* **95**, 279 (2002) : *Extremely narrow photoluminescence from the ensemble of InAsP/InP quantum dots*
- [12] C. F. Carlström, S. Anand, and G. Landgren, *Thin solid films* **343**, 374 (1999) : *Extremely smooth surface morphologies in  $\text{N}_2/\text{H}_2/\text{CH}_4$  based low energy chemically assisted ion beam etching of InP/GaInAsP*
- [13] G. B. Stringfellow, Academic Press : *Organométallique vapor-phase epitaxy : theory and practice.*

## Chapitre VI

# Perspectives d'applications pour les boîtes quantiques InAs(P)/InP(001)

Au cours de cette étude, nous avons étudié les mécanismes de formation et d'encapsulation de boîtes quantiques InAs/InP(001) et InAsP/InP(001). La compréhension de ces mécanismes nous permet maintenant de contrôler les propriétés structurales et optiques des plans de boîtes ce qui permet d'envisager diverses applications. Nous allons présenter ici les premières réalisations de structures orientées vers les applications ainsi qu'un bilan des applications possibles de ces boîtes.

## 1. Réalisation de lasers pour les applications à 1,55 $\mu\text{m}$ et autour de 2 $\mu\text{m}$

### 1.1. Difficultés de la réalisation de lasers à boîtes quantiques InAs/InP

Nous avons résumé dans le premier chapitre l'évolution des structures lasers à base de semi-conducteurs. Les progrès des lasers à semi-conducteurs ont été obtenus d'une part grâce à une amélioration des milieux actifs (à gain) et d'autre part grâce aux progrès des cavités laser. L'étude de la croissance des boîtes quantiques InAs(P)/InP présentée ici nous a permis d'obtenir des plans de boîtes en forte densité qui apparaissent comme des milieux à gain idéaux. La réalisation de lasers nécessite maintenant leur insertion dans une cavité.

Les lasers à semi-conducteurs les plus usuels sont des lasers dont la direction d'émission est contenue dans le plan du milieu actif, c'est-à-dire dans le plan de croissance. Pour ceux-ci, la cavité est en général formée par deux bords clivés parallèles. Les performances des lasers sont cependant très fortement améliorées par la réalisation d'une

double hétérostructure contenant le milieu actif et faisant office de guide d'onde [1]. Pour guider l'onde, le cœur de l'hétérostructure doit avoir un indice optique supérieur à celui des barrières. Le cœur de l'hétérostructure (guide d'onde), qui présente alors un plus faible *gap* que les barrières, piège les porteurs et améliore leur injection dans le milieu actif.

La réalisation d'une telle hétérostructure avec des boîtes quantiques InAs/InP comme milieu actif s'avère cependant difficile. Le substrat d'InP possède un *gap* de 1,35 eV. Il n'existe pas de matériau à l'accord de maille avec le substrat présentant des différences de *gap* et d'indice optique suffisants pour utiliser l'InP comme guide d'onde. L'InP ne peut donc servir que de barrière. Pour former un guide d'onde, nous devons utiliser un matériau dont l'énergie de *gap* (et donc l'indice optique) est comprise entre celle de l'InP (1,35 eV) et l'énergie de transition des boîtes d'InAs à 0,8 eV (pour les applications à 1,55  $\mu\text{m}$ ). Seul un alliage quaternaire (InGaAlAs ou InGaAsP) permet d'obtenir un matériau à l'accord de maille avec le substrat et présentant un *gap* permettant de former un guide d'onde.

Pour former une hétérostructure laser à boîtes quantiques, nous devons donc insérer un plan de boîtes quantiques dans un alliage quaternaire. La croissance des alliages quaternaires par MOVPE demande cependant de fortes températures de croissance. Nous avons vu dans le chapitre III que la croissance de boîtes quantiques en fortes densités demande au contraire l'utilisation de faibles températures de croissance. Il est possible d'épitaxier l'alliage quaternaire sous les boîtes à haute température de croissance puis de réduire celle-ci à la température de croissance des boîtes lors d'un arrêt de croissance. En revanche, après la croissance des boîtes, une augmentation de la température au cours d'un arrêt de croissance fait désorber les boîtes, voire les désorbe totalement. Il est donc indispensable d'encapsuler les boîtes sans arrêt de croissance, et donc à la température de croissance des boîtes.

Une équipe coréenne a tout de même réussi à réaliser un laser à boîtes quantiques InAs/InP(001) par MOVPE [2]. Les boîtes sont encapsulées sans arrêt de croissance (et donc à la température de croissance des boîtes) par un alliage quaternaire. Malgré une assez forte densité de boîtes, la densité de courant de seuil est particulièrement élevée (2,2 kA/cm<sup>2</sup> en courant pulsé à température ambiante). Des structures laser semblables ont été réalisées très récemment [3] par Franke *et al.*. Les densités de courant de seuil mesurées ont été réduites à environ 600 A/cm<sup>2</sup>. Dans tous les cas, la croissance du quaternaire à basse température est peut-être à l'origine de fortes pertes dans le guide d'onde augmentant considérablement la

densité de courant de seuil [4]. Pour des applications, il serait souhaitable de pouvoir s'affranchir des difficultés de croissance du quaternaire à basse température et des fortes pertes dans le guide d'onde que sa croissance à basse température peut générer.

La température de croissance des alliages quaternaires que nous utilisons habituellement (InGaAlAs et InGaAsP) est de 650°C. Nous avons essayé de réduire la température de croissance de ces quaternaires. En dessous de 580°C, les deux types de quaternaires présentent de mauvaises propriétés cristallines d'après les caractérisations par diffraction de rayon X. L'absence de photoluminescence des quaternaires obtenus à basse température de croissance indique également la présence de nombreux défauts. Un alliage ternaire InGaAs peut servir de guide d'onde pour la réalisation d'un laser émettant autour de 2 µm. Nous avons donc également essayé de réduire la température de croissance de cet alliage ternaire. Malgré des conditions de croissance "simplifiées" (trois flux à ajuster au lieu de quatre), nous n'avons pas pu réaliser la croissance de cet alliage ternaire à basse température.

La seule alternative au recouvrement des boîtes par un alliage quaternaire à basse température est l'encapsulation par une fine couche d'InP au-dessus des boîtes, ce qui permet de remonter la température de croissance à la température idéale pour la croissance de l'alliage quaternaire supérieur sans désorber les boîtes. La fine couche d'InP d'encapsulation des boîtes crée néanmoins une barrière qui rend l'injection des porteurs dans les boîtes moins efficace. Nous avons réalisé sur le bâti D125 des structures laser contenant des boîtes encapsulées dans une fine couche d'InP. Aucune de ces structures n'a permis d'obtenir un effet laser.

## **1.2. Séquence de croissance alternative pour la réalisation de lasers à boîtes quantiques InAs/InP par MOVPE**

Nous proposons ici une alternative aux deux méthodes présentées plus haut. Nous avons vu dans le chapitre précédent que nous pouvions contrôler la composition de l'alliage ternaire InAsP par le rapport des flux d'arsine et de phosphine. Cela nous a permis d'épitaxier des boîtes quantiques InAsP/InP dont l'énergie d'émission peut être amenée à 0,8 eV.

Nous proposons d'encapsuler les boîtes par une faible épaisseur d'un alliage ternaire InAsP avec une faible teneur en arsenic. Une fois les boîtes recouvertes par l'alliage InAsP,

nous devons pouvoir remonter en température lors d'un arrêt de croissance pour la croissance de la couche de quaternaire supérieure. L'alliage quaternaire d'énergie de *gap* d'environ 1,03 eV permet de réaliser des hétérostructures laser à puits quantique. Nous pouvons donc utiliser celui-ci pour la réalisation du guide d'onde de notre laser à boîtes quantiques. Pour encapsuler nos boîtes dans un alliage InAsP sans former de barrière à l'injection des porteurs, son *gap* doit être inférieur à celui du quaternaire. Nous devons cependant utiliser un ternaire InAsP aussi peu contraint que possible pour favoriser une bonne reprise du quaternaire sur l'InAsP. Idéalement, nous devons donc utiliser un alliage ternaire InAsP dont le *gap* est légèrement inférieur à celui de la couche de quaternaire, c'est-à-dire de l'ordre de 1,0 eV. Une telle énergie de *gap* est obtenue avec un alliage contenant environ 35% d'arsenic [5], et qui présente donc un désaccord de paramètre de maille de 1,1%. Ce faible désaccord de paramètre de maille semble compatible avec la croissance d'une couche d'une épaisseur suffisante pour recouvrir totalement les boîtes sans relaxer plastiquement ou élastiquement.

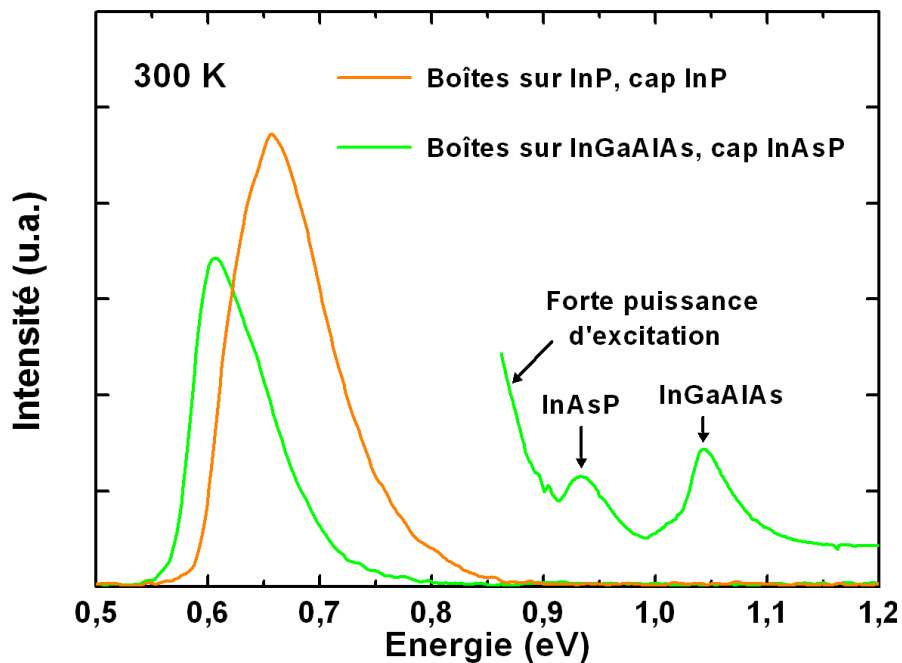
L'encapsulation des boîtes par une couche d'InAsP faiblement contrainte pourrait donc nous permettre de réaliser des lasers à boîtes quantiques InAs(P)/InP(001) émettant à 1,55  $\mu\text{m}$  ou à 2  $\mu\text{m}$ . Dans le cas de la réalisation d'un laser à grande longueur d'onde, une augmentation de l'épaisseur et une réduction du *gap* de la couche d'InAsP pourrait permettre d'augmenter encore la longueur d'onde d'émission du laser.

Nous avons commencé à épitaxier de telles structures à la fin de ce travail. L'échantillon InP 152 contient un plan de boîtes obtenu par un dépôt d'InAs sur la couche tampon d'InP. Les boîtes sont encapsulées par de l'InP. L'échantillon InP 275 contient un plan de boîtes formées avec les mêmes conditions de croissance que pour l'échantillon InP 152 mais déposées sur une couche d'InGaAlAs et encapsulées par de l'InAsP contenant environ 35% d'arsenic. Les conditions de croissance sont résumées dans le tableau 1.

Echantillon	Couche inférieure	Encapsulation	Autres paramètres de croissance
InP 152	InP	InP	Substrat InP:Fe $T_{Cr} = 510^{\circ}\text{C}$ $\theta = 7,1 \text{ MC}$ $V_{InAs} = 0,39 \text{ MC/s}$
InP 275	InGaAlAs	InAsP	$F_{AsH3} = 10 \text{ cc}$ $V_{cap} = 0,2 \text{ MC/s}$ $F_{PH3-cap} = 300 \text{ cc}$ $F_{AsH3-cap} = 1 \text{ cc}$

**Tableau 1 : Paramètres de croissance des échantillons InP 152 et InP 275.**

Les spectres de photoluminescence des deux échantillons sont présentés sur la figure 1. L'échantillon InP 152 (matrice d'InP) présente une intensité maximum vers 657 meV (1,89  $\mu\text{m}$ ). Le même plan de boîtes épitaxié sur quaternaire InGaAlAs et encapsulé par de l'InAsP présente une intensité maximum vers 606 meV (2,05  $\mu\text{m}$ ). On observe également à forte puissance d'excitation l'émission de l'InAsP et du quaternaire, respectivement à 934 et 1044 meV. Le décalage de l'émission des boîtes vers les basses énergies (- 50 meV) est certainement en grande partie due aux plus faibles hauteurs des barrières d'InGaAlAs et d'InAsP qui réduisent l'énergie de confinement dans les boîtes. On note une réduction de l'intensité qui est probablement due au plus fort échappement des porteurs vers la couche de mouillage dont les niveaux d'énergies sont rapprochés de ceux des boîtes par la réduction de la hauteur des barrières. Le plus fort échappement des porteurs dans les boîtes de plus hautes énergies est probablement à l'origine de la réduction de la largeur à mi-hauteur (74 meV au lieu de 100 meV sur l'échantillon de référence).



**Figure 1 : Photoluminescence d'échantillons à boîtes insérées dans différentes matrices (détecteur MCT). Les intensités des spectres d'émission des boîtes (entre 0,6 et 0,7 eV) sont comparables.**

Les premières caractérisations optiques de ces échantillons montrent que l'encapsulation de plans denses de boîtes par de l'InAsP permet de conserver une émission intense des boîtes. Dans la suite de ce travail, nous étudierons plus précisément comment la croissance des boîtes sur le quaternaire et leur encapsulation par de l'InAsP modifie leur

propriétés d'émission avant de réaliser et de tester les premières structures laser à boîtes quantiques InAs(P)/InP encapsulées par de l'InAsP. L'incorporation de phosphore dans les boîtes devrait nous permettre d'accorder l'énergie d'émission des lasers à boîtes InAsP/InP à 1,55  $\mu\text{m}$ . L'augmentation de la vitesse d'encapsulation des boîtes devrait également permettre d'amener l'énergie d'émission des lasers à boîtes InAs/InP au delà de 2,4  $\mu\text{m}$ .

## 2. Réalisation de composants innovants pour la photonique quantique à 1,55 $\mu\text{m}$ .

### 2.1. Observation de la micro-photoluminescence de boîtes quantiques uniques à 1,55 $\mu\text{m}$

Le niveau fondamental d'une boîte quantique présente une double dégénérescence (spin *up* et *down*) : il peut accueillir zéro, une ou deux paires électron-trou. Lorsque la boîte contient une paire électron-trou sur son niveau fondamental (un exciton), la recombinaison radiative de celle-ci donne lieu à l'émission d'un photon d'énergie  $E_X$ . Lorsque la boîte contient deux paires électron-trou sur son niveau fondamental (un biexciton), les interactions électrostatiques modifient l'énergie de transition d'une paire électron trou ; dans ce cas, la première recombinaison radiative donne lieu à l'émission d'un photon d'énergie  $E_{XX} \neq E_X$ . La différence d'énergie entre le biexciton et l'exciton est appelée énergie de liaison. Celle-ci peut être positive ou négative selon la morphologie des boîtes.

En première approximation, dans le cas d'un pompage optique (excitation) suffisamment faible, la probabilité de présence d'une seule paire électron-trou (exciton) sur le niveau fondamental des boîtes augmente linéairement avec la puissance d'excitation. La probabilité de présence de deux paires électron-trou (biexciton) augmente quadratiquement avec la puissance d'excitation. Lorsque l'on observe la luminescence d'une boîte quantique unique, il est possible de différencier l'exciton et le biexciton en faisant varier la puissance d'excitation : l'intensité de l'exciton augmente linéairement avec la puissance d'excitation, tandis que celle du biexciton augmente quadratiquement. Lorsque la puissance d'excitation est fortement augmentée, le niveau fondamental de la boîte est saturé : l'intensité du biexciton ne varie plus avec la puissance d'excitation tandis que l'intensité de l'exciton diminue.

Les premières observations d'excitons de boîtes quantiques [6], puis les premières observations nettes de l'exciton et du biexciton d'une boîte quantique unique [7], toutes deux en 1994, ont permis de mettre clairement en évidence le confinement tridimensionnel des porteurs dans les boîtes quantiques. Ces observations ont également permis d'envisager l'exploitation des propriétés quantiques de photons uniques pour l'application de protocoles de cryptographie quantique.

L'exploitation des propriétés quantiques de photons uniques a particulièrement été étudiée d'un point de vue théorique pour la sécurisation des télécommunications, ce qui a abouti au développement de protocoles de cryptographie quantiques et à la définition de la source de photons uniques idéale pour appliquer ces protocoles. L'application de ces protocoles demande bien sûr un minimum de perte de photons entre l'émetteur et le récepteur, ce qui impose l'utilisation de sources de photons uniques émettant au minimum d'absorption des fibres optiques en silice, c'est-à-dire à  $1,55 \mu\text{m}$ . Cependant, les premières études de l'émission de boîtes quantiques uniques ont plutôt été réalisées à de faibles longueurs d'onde [5,6], dans une gamme spectrale couverte par les boîtes InAs/GaAs et par les détecteurs silicium présentant de grandes sensibilités. L'extension vers les grandes longueurs d'onde des expériences de micro-photoluminescence a été freinée d'une part par l'absence de détecteur suffisamment sensible aux grandes longueurs d'onde, et d'autre part en raison des difficultés pour fabriquer des boîtes quantiques émettant aux grandes longueurs d'onde. Les progrès dans la croissance des boîtes InAs/GaAs et l'amélioration des performances des détecteurs ont permis de réaliser des expériences avancées de micro-photoluminescence autour de  $1,3 \mu\text{m}$  [8] et de progresser vers la réalisation de sources de photons uniques [9] dans cette gamme de longueur d'onde télécom. Miyazama *et al.* [10] ont reporté récemment les premières expériences de micro-photoluminescence de "boîtes quantiques" InAs/InP(001) réalisées par MOVPE. Si les auteurs observent bien l'émission d'un exciton à  $1,55 \mu\text{m}$ , ils n'observent cependant pas l'émission du biexciton qui prouverait de manière certaine que l'émission provient bien d'une boîte quantique unique.

Dans le cadre d'une collaboration avec le LPM de Lyon, nous avons pu observer sur un échantillon épitaxié sur le bâti D125 la première micro-photoluminescence complète (exciton et biexciton) de boîtes quantiques InAs/InP(001) obtenues par MOVPE [11].



Suite à ces premières observations fructueuses, l'équipe d'optique quantique du laboratoire a monté un banc de micro-photoluminescence à  $1,55 \mu\text{m}$  afin d'étudier la micro-photoluminescence de boîtes quantiques obtenues sur le nouveau bâti. Dans ce montage, l'excitation optique provient d'un laser YAG dopé néodyme. Le signal collecté est dispersé dans un monochromateur et analysé par un réseau de détecteur InGaAs refroidi à 77 K (coupure vers  $1,6 \mu\text{m}$ ).

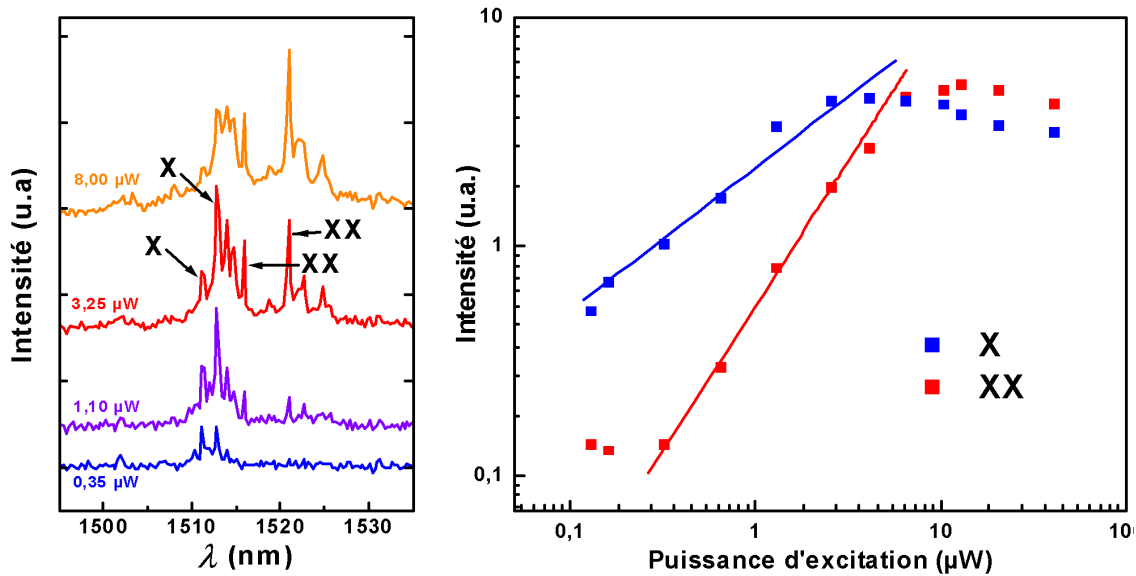
Nous avons étudié l'échantillon InP 89 dans le chapitre III (III.4.2). Celui-ci contient une densité de boîtes de  $63 \times 10^8/\text{cm}^2$ . L'émission de ces boîtes présente en macro-photoluminescence à température ambiante un maximum vers 605 meV suivi d'une queue d'émission s'étendant vers les hautes énergies. Pour observer la micro-photoluminescence sur cet échantillon assez dense, nous avons déposé sur celui-ci un masque d'or contenant des ouvertures d'environ  $1 \mu\text{m}$  de diamètre. A travers la plupart des ouvertures, nous observons un ensemble de pics dont les intensités relatives évoluent avec la puissance d'excitation.

Un spectre de micro-photoluminescence typique à basse température (4 K) obtenu à travers l'un des trous du masque d'or est présenté sur la figure 2. A forte puissance d'excitation, le spectre est dominé par deux pics que nous attribuons à l'émission de l'exciton (X) et du biexciton (XX).

Nous avons également tracé sur la figure 2 l'évolution de l'intensité des pics attribués à l'exciton et au biexciton. Pour de faibles puissances, l'intensité de l'exciton est nettement supérieure à celle du biexciton. Lorsque la puissance d'excitation augmente, l'intensité du biexciton augmente rapidement et fini par égaler celle de l'exciton. Pour de fortes puissances d'excitation, l'intensité de l'exciton puis celle du biexciton finissent par saturer. La saturation du biexciton est corrélée à une légère diminution de l'intensité de l'exciton. Ce comportement singulier de l'évolution des intensités des deux pics avec la puissance d'excitation confirme que les deux pics correspondent aux émissions de l'exciton et du biexciton d'une boîte quantique unique.

Aux faibles puissances, les intensités de l'exciton et du biexciton augmentent selon des lois de puissance avec des exposants respectifs de 0,62 et 1,27. Si la probabilité de présence d'une paire électron-trou sur le niveau fondamental augmentait linéairement avec la puissance d'excitation, les exposants correspondant à l'exciton et au biexciton devrait être de 1 et de 2. L'intensité de l'exciton est proportionnelle à la probabilité de présence d'une paire électron-trou. Il semble que pour les boîtes étudiées ici, les processus de recombinaison des porteurs

dans les boîtes évoluent plutôt avec une loi de puissance avec un exposant de 0,62. Dans ce cas, l'intensité de l'émission du biexciton doit évoluer selon une même loi mais avec un exposant double de celui de l'exciton, ce que nous observons bien : le rapport entre les exposants correspondant au biexciton et à l'exciton est de 2,03.



**Figure 2 : Spectres de micro-photoluminescence de l'échantillon InP 89 obtenus sous différentes puissances d'excitation (à gauche) et évolution de l'intensité avec la puissance d'excitation (à droite).**

L'observation de la micro-photoluminescence de boîtes quantiques InAs/InP uniques émettant à 1,55 μm va dans la suite immédiate de ce travail nous permettre d'étudier leur propriétés spectroscopiques fines et notamment de déterminer les temps de vie radiatif et les temps de recombinaison des porteurs dans les boîtes.

Nos premières expériences de micro-photoluminescence ont été réalisées sur la queue de l'émission d'un échantillon à boîtes en densité moyenne et à travers un masque d'or déposé sur celui-ci. Nous avons vu dans les chapitres précédent qu'il était possible d'obtenir de très faibles densités de boîtes tout en contrôlant leur longueur d'onde d'émission. Dans la suite, nous allons essayer de réaliser des expériences de micro-photoluminescence sur des échantillons en faibles densités sans masque d'or, ce qui facilitera l'étude des propriétés optiques de boîtes quantiques uniques.

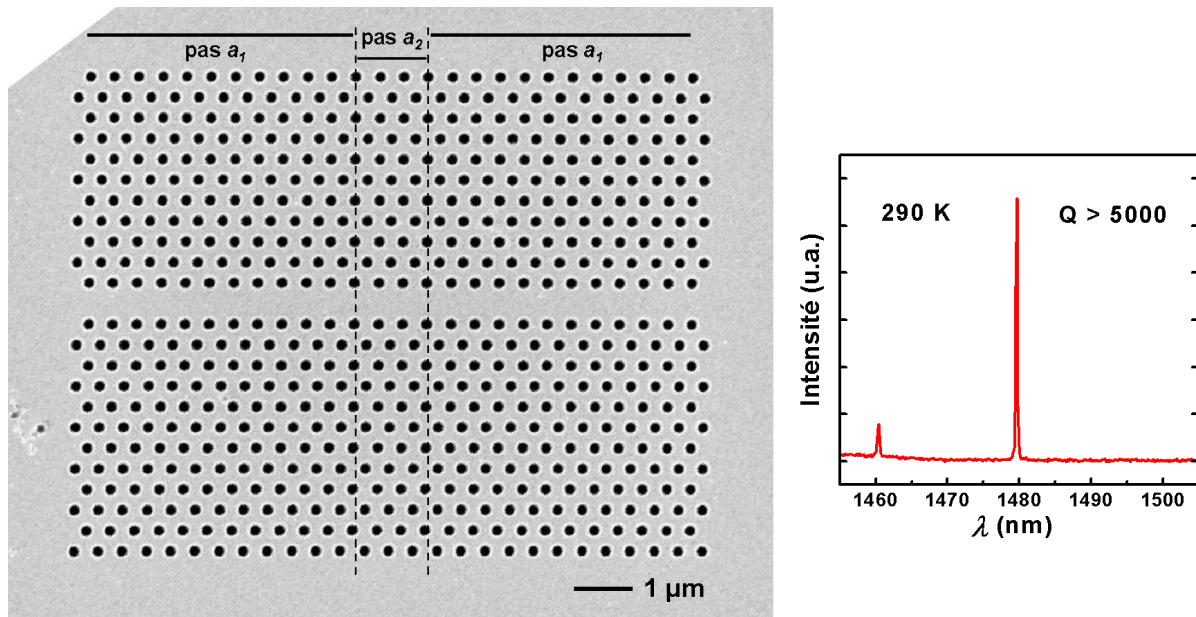
## 2.2. Insertion de boîtes quantiques en microcavité photonique

Des travaux théoriques ont permis de définir des critères pour la réalisation de sources de photons uniques pour la cryptographie quantique. Les boîtes quantiques répondent "naturellement" à certains de ces critères, comme par exemple la faible probabilité de l'émission simultanée de deux photons. Cependant, des boîtes quantiques simplement insérées dans leur matrice d'InP ne répondent pas encore à d'autres critères : en particulier, l'efficacité de collection est très faible et les temps de vie sont encore trop longs.

L'insertion des boîtes quantiques dans des micro-cavités optiques pourrait cependant permettre de remplir les critères définissant la source de photon unique idéale. L'insertion d'une boîte quantique en cavité permet notamment d'améliorer considérablement l'efficacité de collection des photons. Des travaux théoriques puis expérimentaux montrent également que l'insertion d'une boîte en cavité permet de diminuer son temps de vie radiatif par effet Purcell [12]. Cela a motivé récemment le développement de technologies permettant de réaliser des micro-cavités telles que des micro-disques, des micro-piliers ou des cristaux photoniques bidimensionnels sur membranes. Notre laboratoire possède déjà un savoir-faire dans la réalisation de ces trois types de micro-cavités. Parmi celles-ci, les cristaux photoniques apparaissent particulièrement intéressants pour l'insertion de boîtes en micro-cavités. Les cristaux photoniques peuvent en particulier présenter de faibles volumes modaux et de grands facteurs de qualité, ce qui permet d'obtenir de fortes réductions du temps de vie radiatif par effet Purcell. Il existe par ailleurs une grande variété de cristaux photoniques bidimensionnels dont les *designs* sont largement accordables pour augmenter les facteurs de qualité ou modifier les propriétés optiques des modes comme leur longueur d'onde ou leur diagramme d'émission. Les cristaux photoniques apparaissent donc comme idéaux pour l'insertion de boîtes quantiques en micro-cavités.

L'échantillon InP 98 contient un plan de boîtes quantiques obtenues par le dépôt de 2,4 MC d'InAs à une vitesse de 0,4 MC/s. L'encapsulation à faible vitesse (0,1 MC/s) permet d'obtenir une émission large autour de 0,8 eV (voir la partie IV.2.1). Nous avons épitaxié un échantillon (InP 227) contenant un plan de boîtes identiques dans une séquence de croissance permettant la réalisation de cristaux photoniques bidimensionnels sur membranes. Nous avons

gravé sur cet échantillon un cristal photonique à double hétérostructure (guide  $W_1$  avec deux pas de réseau  $a_1$  et  $a_2$ ). La figure 3 présente une vue par microscopie électronique à balayage (SEM) du cristal photonique. La luminescence d'un cristal photonique à double hétérostructure contenant un plan de boîtes d'InP 98 est également présentée sur la figure 3. L'émission des boîtes quantiques permet d'observer le mode de la cavité photonique à  $1,48 \mu\text{m}$ . La mesure de la largeur du mode, limitée par la résolution du montage, montre un fort facteur de qualité ( $Q > 5000$ ).



**Figure 3 : Cavité photonique à double hétérostructure gravée sur l'échantillon InP 227 observée par SEM (à gauche) et luminescence des boîtes en cavité (à droite).**

Nous allons poursuivre cette étude en caractérisant plus en détail l'émission des plans de boîtes denses en cavité. Les boîtes d'InAsP que nous avons étudiées dans le chapitre V présentent une émission intense et de faible largeur à mi-hauteur. L'insertion de boîtes InAsP/InP dans des cavités à cristaux photoniques pourraient nous permettre de réaliser dans un avenir proche des micro-lasers émettant à  $1,55 \mu\text{m}$ .

Dans la suite, nous allons également essayer de montrer que des boîtes quantiques InAs/InP insérées dans des cavités photoniques permettent d'émettre un seul photon à la fois (expériences d'antibunching), et constituent donc des sources de photons uniques idéales. Si c'est le cas, nous pourrions alors réaliser des expériences d'optique quantique plus avancées portant notamment sur l'intrication de photons.

### 2.3. Vers la croissance de boîtes localisées pour la réalisation de sources de photons uniques

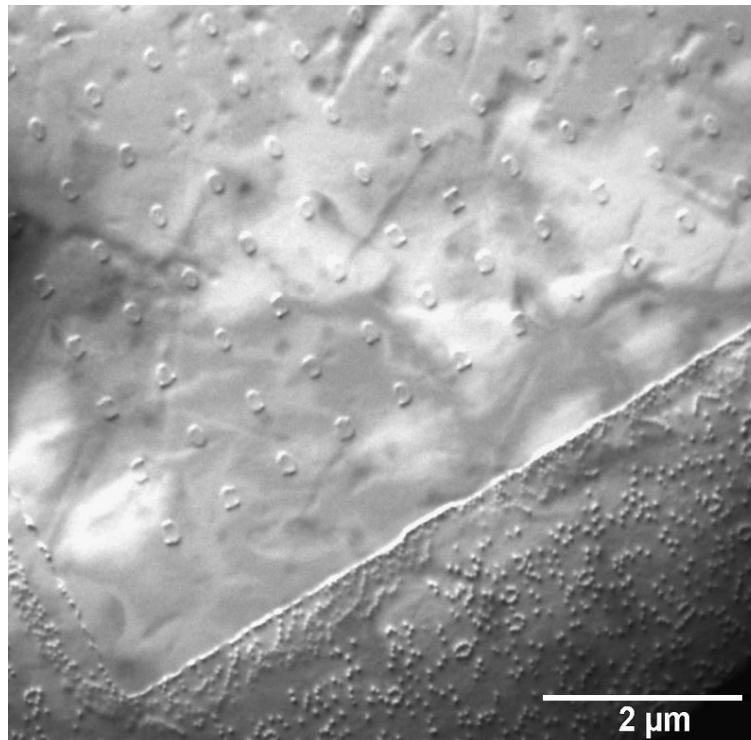
Si la croissance auto-organisée de boîtes quantiques semiconductrices permet d'exploiter leurs propriétés pour la réalisation de structures à fort gain, celle-ci permet plus difficilement d'exploiter les propriétés de boîtes quantiques en micro-cavités.

En effet, pour pouvoir exploiter au mieux les propriétés de boîtes quantiques uniques, il est nécessaire de les insérer dans des micro-cavités. Nous avons vu dans la partie précédente qu'il est possible de graver des cavités dans un plan de boîtes auto-organisées. Cependant, du fait de la distribution aléatoire de la nucléation des boîtes, chaque cavité contient un nombre différent de boîtes distribuées de manière assez aléatoire spatialement et spectralement. Malgré la réalisation de cavités présentant de forts facteurs de qualité, nous n'avons pas pu mettre clairement en évidence un effet laser par exemple.

Pour exploiter au mieux les propriétés d'une boîte quantique unique, il faudrait que la cavité ne contienne qu'une seule boîte placée dans un maximum spectral et spatial du mode de la cavité. La seule solution est la localisation des boîtes. Si l'on arrive à contrôler la localisation des boîtes quantiques, il devient possible de graver des cristaux photoniques contenant chacun une boîte placée au maximum spatial du mode de la cavité. Par ailleurs, la dispersion des propriétés structurales des boîtes quantiques auto-organisées est principalement liée à la nucléation aléatoire des boîtes qui modifie l'apport de matériau alimentant la croissance de chaque boîte. En localisant les boîtes de manière périodique, l'apport de matériau pour la croissance de chaque boîte devient pratiquement égal : les propriétés structurales et optiques des boîtes sont alors beaucoup plus faiblement dispersées et il devient possible de contrôler finement la longueur d'onde d'émission des boîtes pour la placer au maximum spectral des modes de cavité.

Plus facilement qu'avec les techniques d'épitaxie sous ultravide, la MOVPE permet la croissance sélective (voir le chapitre II), c'est-à-dire qu'il est possible d'empêcher la croissance dans certaines zones en y déposant un masque diélectrique par exemple. En parallèle à ce travail sur la croissance de boîtes InAs/InP(001) auto-organisées, le laboratoire a développé une première méthode de croissance sélective de boîtes InAs/InP(001). Dans cette méthode, le substrat est totalement recouvert par un masque diélectrique de SiN contenant des ouvertures

circulaires. Au cours d'une étape de croissance sélective, nous déposons successivement dans ces trous une couche d'InP, puis une couche d'InAs formant les boîtes, et enfin une couche d'InP pour les recouvrir. Si cette technique a bien permis de former des boîtes quantiques d'InAs/InP, le contrôle de leurs propriétés structurales en est particulièrement difficile. En effet, la quasi totalité de l'InAs arrivant sur le masque diélectrique alimente la croissance de l'InAs dans les trous. Comme les ouvertures dans le masque ne représentent qu'une faible proportion de la surface, la vitesse de croissance dans les trous est beaucoup plus élevée que dans le cas d'une croissance bidimensionnelle sans masque. De plus, la vitesse de croissance dépend de la taille des trous, ce qui rend finalement le contrôle des propriétés structurales des boîtes extrêmement difficile. Cette technique ne nous a pas permis de réaliser des boîtes de moins de 5 nm de haut, ce qui ne permet pas d'obtenir une émission à 1,55  $\mu\text{m}$ .

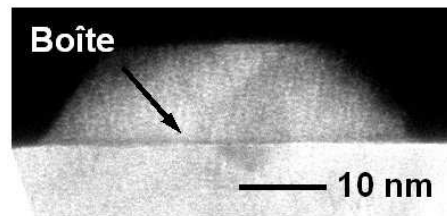


**Figure 4 : Vue plane par TEM en champ sombre d'un échantillon à boîtes sélectives d'un diamètre de 100 nm. En dehors du masque de SiN où sont présentes les boîtes sélectives, on observe la formation de boîtes auto-organisées.**

Plus récemment, nous avons développé une autre technique d'épitaxie sélective (NSAG pour *nano selective area growth*). Dans celle-ci, le masque diélectrique contenant des trous ne couvre plus la totalité du substrat. En particulier, sa taille est inférieure à la longueur de diffusion des adatoms, ce qui fait que la vitesse de croissance dans les trous est proche de

la vitesse de croissance sur un substrat nu. La séquence d'épitaxie sélective (InP/InAs/InP) nous permet alors de réaliser des boîtes localisées dont les tailles latérales sont de 40 nm et dont les hauteurs sont d'environ 3 nm (voir les figures 4 et 5). Cette hauteur de boîte doit permettre d'obtenir une émission autour de 1,55  $\mu\text{m}$ . La faible hauteur permet également de reprendre la croissance pour encapsuler complètement les boîtes après avoir retiré le masque diélectrique *ex situ*.

La localisation périodique des boîtes sur le substrat devrait permettre prochainement de graver des cristaux photoniques contenant des boîtes sélectives de sorte à ce que celles-ci soient placées spatialement dans les maxima des modes des cavités.



**Figure 5 : Vue en coupe TEM d'une boîte sélective encapsulée. La hauteur de la boîte est d'environ 3 nm et sa largeur est de 40 nm.**

Parallèlement aux premières caractérisations optiques des boîtes sélectives, nous allons continuer d'optimiser cette technique de croissance sélective, notamment en réduisant fortement la taille des trous dans le masque diélectrique, ce qui pourrait permettre de former des boîtes plus isotropes et présentant un fort confinement spatial dans les trois directions de l'espace.

Les boîtes quantiques obtenues par épitaxie sélective sont totalement isolées dans leur matrice d'InP. Il se peut que l'absence de couche de mouillage réduise l'efficacité de l'injection des porteurs dans les boîtes. Nous pouvons cependant envisager d'encapsuler ces boîtes par une très faible épaisseur d'InP suivi de la croissance d'une fine couche d'InAs pouvant faire office de pseudo couche de mouillage, capturant les porteurs et les injectant par effet tunnel dans les boîtes.

Nous pouvons également envisager d'utiliser des boîtes sélectives faiblement enterrées pour générer un réseau de champ de contrainte permettant d'organiser périodiquement la nucléation de boîtes dans le régime de croissance de Stranski-Krastanow. Cette technique

permettrait également d'obtenir des boîtes présentant de très faibles dispersions des propriétés optiques et autour desquelles nous pourrions également graver des cristaux photoniques.

La technique d'épitaxie sélective que nous avons commencé à développer permet donc d'obtenir divers systèmes de boîtes InAs/InP (purement sélectives avec ou sans couche d'injection, organisées dans le régime de croissance de Stranski-Krastanow...), localisées et présentant de faibles dispersions des propriétés optiques. Ces boîtes peuvent être insérées dans des cristaux photoniques de sorte à ce que celles-ci soient placées spatialement dans les maxima des modes des cavités afin de profiter au mieux des effets de la cavité. Cette technique de croissance sélective va donc nous permettre d'une part d'étudier extensivement les propriétés optiques de divers systèmes de boîtes émettant à 1,55  $\mu\text{m}$ , et d'autre part de pouvoir caractériser et optimiser les *designs* des cavités à cristaux photoniques. L'ensemble de ces travaux pourrait aboutir à la réalisation des premières sources de photons uniques émettant à 1,55  $\mu\text{m}$ .



## Références du chapitre VI

- [1] E. Rosecher et B. Vinter, Masson : *Optoélectronique*
- [2] J. W. Jang *et al.*, Appl. Phys. Lett. **85**, 3675 (2004) :  
*Room temperature operation of InGaAs/InGaAsP/InP quantum dot lasers*
- [3] D. Franke, M. Möhrle, J. Böttcher, P. Harde, A. Sigmund, H. Künzel, A. Karkatzinou, U. W. Pohl and D. Bimberg, Long-wavelength quantum dots 2007 :  
*InAs/InP quantum dot lasers for 1.55  $\mu\text{m}$  operation grown using metalorganic vapour phase epitaxy.*
- [4] Guillaume Saint-Girons, thèse de doctorat, Université Paris VI (2002) : *Épitaxie en phase vapeur aux organométalliques et caractérisations structurales et optiques de boîtes quantiques d'In(Ga)As pour l'émission autour de 1,3  $\mu\text{m}$  sur substrat de GaAs*
- [5] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Moham, J. Appl. Phys. **89**, 5815 (2001) :  
*Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys*
- [6] J.-Y. Marzin, J.-M. Gérard, A. Izraël, D. Barrier, et G. Bastard, Phys. Rev. Lett. **73**, 716 (1994) :  
*Photoluminescence of single InAs quantum dots obtained by self-organized growth on GaAs*
- [7] K. Brunner, G. Abstreiter, G. Böhm, G. Tränkle, et G. Weimann, Phys. Rev. Lett. **73**, 1138 (1994) : *Sharp-line photoluminescence and two-photon absorption of zero-dimensional biexcitons in a GaAs/AlGaAs structure*
- [8] C. Zinoni *et al.*, Appl. Phys. Lett. **88**, 131102 (2006) :  
*Time-resolved and antibunching experiments on single quantum dots at 1300 nm*
- [9] M. B. Ward, O. Z. Karimov, D. C. Unitt, Z. L. Yuan, P. See, D. G. Gevaux, A. J. Shields, P. Atkinson, and D. A. Ritchie, Appl. Phys. Lett. **86**, 201111 (2005) : *On-demand single-photon source for 1.3  $\mu\text{m}$  telecom fiber*
- [10] T. Miyazawa, K. Takemoto, Y. Sakuma, S. Hirose, T. Usuki, N. Yokoyama, M. Takatsu, and Y. Arakawa, Jpn. J. Appl. Phys. **44**, L620 (2005) :  
*Single-photon generation in the 1.55  $\mu\text{m}$  optical-fiber band from an InAs/InP quantum dot*
- [11] G. Saint-Girons, N. Chauvin, A. Michon, G. Patriarche, G. Beaudoin, G. Brémond, C. Bru-Chevallier, and I. Sagnes, Appl. Phys. Lett. **88**, 133101 (2006) :  
*Microphotoluminescence of exciton and biexciton around 1.5  $\mu\text{m}$  from a single InAs/InP(001) quantum dot*
- [12] S. Laurent, S. Varoutsis, L. Le Gratiet, A. Lemaître, I. Sagnes, F. Raineri, A. Levenson, I. Robert-Philip, I. Abram, Appl. Phys. Lett. **87**, 163107 (2005) :  
*Indistinguishable single photons from a single-quantum dot in a two-dimensional photonic crystal cavity*

## Conclusion

Les boîtes quantiques InAs/GaAs ont permis d'aboutir à la fin des années 1990 à la réalisation de nombreux composants à 1,3  $\mu\text{m}$ . Tandis que les boîtes InAs/GaAs arrivaient à maturité pour des applications, la croissance des boîtes quantiques InAs/InP commençait tout juste à être étudiée pour les applications à 1,55  $\mu\text{m}$ . Les premiers travaux sur la croissance par MBE ont montré que le dépôt d'InAs/InP(001) par cette technique formait des fils plutôt que des boîtes. Au contraire, les travaux sur la croissance par MOVPE ont montré que cette technique permettait de former des boîtes quantiques InAs/InP(001). Ces premiers travaux montrent néanmoins la difficulté de maîtriser les propriétés optiques de ces boîtes quantiques.

Au cours de ce travail, nous avons mis au point la croissance des boîtes quantiques InAs/InP(001) par MOVPE. Tous les échantillons ont été caractérisés par photoluminescence et une grande partie d'entre eux a également été caractérisée par microscopie électronique en transmission. Le retour permanent des caractérisations structurales et optiques sur les conditions de croissance nous a permis de mettre en évidence l'influence des paramètres de croissance de l'InAs ainsi que ceux de la couche d'encapsulation sur la morphologie et l'émission des boîtes quantiques.

La morphologie des plans de boîtes est principalement influencée par les paramètres de croissance de la couche d'InAs. Lorsque nous réduisons le rapport V/III, les boîtes présentent une anisotropie de forme de plus en plus marquée. En deçà d'un rapport V/III critique, nous avons observé la formation de fils quantiques. Nous avons expliqué les variations d'anisotropie des boîtes et la formation de fils quantiques aux faibles rapports V/III à des variations des énergies des surfaces mises en jeu dans la formation des boîtes. Nous avons également mis en évidence une forte influence de la cinétique : lorsque la température de croissance est diminuée ou lorsque la vitesse de croissance est augmentée, la longueur de diffusion des adatoms est réduite, ce qui se traduit par une augmentation de la densité de boîtes. Si cette longueur de diffusion est trop réduite, on n'observe plus la formation de boîtes

quantiques. Nous avons également montré que les paramètres de croissance de la couche d'InP d'encapsulation pouvaient influencer la morphologie des plans de boîtes. Nous avons en particulier observé que la réduction de la vitesse d'encapsulation pouvait réduire la densité de boîtes.

L'énergie d'émission des boîtes est principalement liée à leur hauteur, ce qui nous permet d'approximer l'énergie d'émission des boîtes par celle d'un puits quantique de même hauteur et de même composition. La hauteur des boîtes (et donc leur énergie d'émission) dépend d'abord de la quantité d'InAs alimentant la croissance de chaque boîte. L'augmentation de celle-ci par une augmentation de l'épaisseur nominale ou par une réduction de la densité de boîtes produit les mêmes effets : pour de faibles quantités d'InAs, les boîtes présentent une forme de pyramide dont la hauteur augmente avec la quantité d'InAs, ce qui se traduit par une réduction de l'énergie d'émission. A partir d'un certain volume d'InAs, la hauteur (et donc l'énergie d'émission) des boîtes après encapsulation ne varie plus. Nous avons expliqué ce comportement par une limitation de l'encapsulation des boîtes par l'état de relaxation du sommet des boîtes. Aucun élément expérimental ne permet cependant d'exclure un changement de morphologie des boîtes pour de grands volumes. Nous avons également montré qu'il était possible de modifier l'énergie d'émission des boîtes, soit en modifiant la vitesse d'encapsulation, soit en incorporant volontairement du phosphore dans les boîtes (formation de boîtes d'InAsP).

La bonne compréhension des mécanismes de croissance et d'encapsulation des boîtes quantiques nous a permis d'obtenir des plans de boîtes quantiques intéressants pour différents types d'applications.

En utilisant de fortes épaisseurs nominales d'InAs et une vitesse d'encapsulation élevée, nous pouvons obtenir des plans de boîtes quantiques présentant une émission intense à  $2\ \mu\text{m}$  (FWHM = 320 nm) intéressantes pour des applications dans la détection de gaz.

Les boîtes quantiques InAsP/InP obtenues dans des conditions de croissance standard (rapport flux de phosphine / flux d'arsine = 30) présentent une forte densité de boîtes ( $1,5 \times 10^8/\text{cm}^2$ ) émettant à  $1,55\ \mu\text{m}$  (FWHM = 157 nm). Les boîtes InAsP/InP apparaissent donc particulièrement attrayantes pour les applications à fort gain qui ont motivé cette étude.

## Conclusion

Nous avons enfin montré que la réduction simultanée des vitesses de croissance de l'InAs et de la couche d'encapsulation permettait d'atteindre une très faible densité ( $0,9 \times 10^8/\text{cm}^2$ ) de boîtes quantiques émettant autour de  $1,55 \mu\text{m}$  prometteuse pour l'étude des propriétés optiques de boîtes quantiques uniques.

Le bon contrôle de la morphologie et de l'émission des boîtes quantiques InAs/InP(001) réalisées par MOVPE leur ouvre de nombreuses perspectives d'applications.

Nous avons vu que nous pouvions obtenir des plans denses de boîtes quantiques présentant des maxima d'émission entre  $1,55 \mu\text{m}$  et  $2 \mu\text{m}$  qui permettent d'envisager la réalisation de lasers. Nous avons également proposé l'encapsulation des boîtes par une fine couche d'InAsP afin de résoudre le problème de la croissance des couches de confinement en alliage quaternaire au-dessus des boîtes pour la réalisation de lasers. L'encapsulation des boîtes par de l'InAsP pourrait nous permettre de réaliser prochainement des lasers à boîtes quantiques InAsP/InP(001) émettant à  $1,55 \mu\text{m}$ . Nous pensons également pouvoir réaliser des lasers à boîtes quantiques InAs/InP(001) émettant entre  $1,8$  et  $2,2 \mu\text{m}$ . L'optimisation de l'encapsulation des boîtes par de l'InAsP, voire la croissance de boîtes à gradient de composition pourrait peut-être permettre d'étendre les longueurs d'onde d'émission des lasers à boîtes InAs(P)/InP jusqu'à  $2,6 \mu\text{m}$ .

Nous avons également présenté la première micro-photoluminescence de boîtes quantiques InAs/InP(001) à  $1,55 \mu\text{m}$ . Une étude plus détaillée des propriétés spectroscopiques fines de boîtes quantiques uniques reste à mener.

Enfin, l'observation de micro-photoluminescence de boîtes quantiques auto-organisées a motivé au laboratoire l'étude de la croissance de boîtes sélectives InAs/InP(001). L'organisation de ces boîtes selon un réseau va nous permettre de les positionner précisément dans des cavités à cristaux photoniques. Un réseau de boîtes sélectives pourrait également être utilisé pour générer un réseau de champs de contrainte pour organiser la croissance de boîtes quantiques de Stranski-Krastanow, ce qui permettrait également de les positionner précisément dans des cristaux photoniques. Les boîtes InAs/InP(001) sélectives ou organisées et placées dans des cavités à cristaux photoniques pourraient permettre de réaliser les sources de photons uniques à  $1,55 \mu\text{m}$  permettant d'appliquer les protocoles de cryptographie quantique.

*... De toute façon, on n'en sort pas vivant...*

Maurice Krafft

## Annexe A

## Liste des échantillons

## 1. Echantillons obtenus sur le D125

## 1.1. Echantillons multiplans

Echantillon (Substrat)	N° de plan	Température de croissance	Température de la source de TMI	Boîtes				Encapsulation		
				Vitesse de croissance de l'InAs	Temps d'InAs	Epaisseur d'InAs	Flux d'arsine	Vitesse d'encapsulation	Epaisseur de l'espaceur	Flux de phosphine d'encapsulation
In 2685 (InP:S)	1	530°C	70°C	0,80 MC/s	<b>0,15'</b>	<b>7 MC</b>	6 cc	0,70 MC/s	40 nm	<b>50 cc</b>
	2	"	"	"	<b>0,3'</b>	<b>14 MC</b>	"	"	"	"
	3	"	"	"	<b>0,6'</b>	<b>28 MC</b>	"	"	"	"
	4	"	"	"	<b>0,9'</b>	<b>42 MC</b>	"	"	"	"
	5	"	"	"	"	<b>1,2'</b>	<b>56 MC</b>	"	"	"
In 2688 (InP:S)	1	530°C	70°C	0,80 MC/s	<b>0,15'</b>	<b>7 MC</b>	6 cc	0,70 MC/s	40 nm	<b>100 cc</b>
	2	"	"	"	<b>0,3'</b>	<b>14 MC</b>	"	"	"	"
	3	"	"	"	<b>0,6'</b>	<b>28 MC</b>	"	"	"	"
	4	"	"	"	<b>0,9'</b>	<b>42 MC</b>	"	"	"	"
	5	"	"	"	"	<b>1,2'</b>	<b>56 MC</b>	"	"	"

## 1.2. Echantillons à un plan

				Boîtes				Encapsulation		
Echantillon	Substrat	Température de croissance	Température de la source de TMI	Vitesse de croissance de l'InAs	Temps d'InAs	Epaisseur d'InAs	Flux d'arsine	Vitesse d'encapsulation	Epaisseur d'encapsulation	Flux de phosphine d'encapsulation
In 2663	InP:S	500°C	70°C	-	0,5'	-	6 cc	0,70 MC/s	90 nm	50 cc
In 2665	InP:S	500°C	60°C	-	0,33'	-	6 cc	0,46 MC/s	90 nm	50 cc
In 2754	InP:S	530°C	70°C	0,80 MC/s	0,35'	17 MC	6 cc	0,70 MC/s	80 nm	50 cc
In 2775	InP:S	530°C	39°C	0,20 MC/s	0,33'	4,0 MC	6 cc	0,18 MC/s	65 nm	50 cc
In 2792	InP:S	530°C	47,5°C	0,30 MC/s	0,22'	4,0 MC	6 cc	0,26 MC/s	65 nm	50 cc
In 2812	InP:S	530°C	59°C	0,50 MC/s	0,132'	4,0 MC	6 cc	0,44 MC/s	65 nm	50 cc
In 2846	InP:S	530°C	59°C	0,50 MC/s	0,132'	4,0 MC	6 cc	-	-	-
In 2847	InP:S	530°C	12°C	0,05 MC/s	1,34'	4,0 MC	6 cc	0,044 MC/s	30 nm	50 cc
In 2848	InP:S	530°C	70°C	0,80 MC/s	0,083'	4,0 MC	6 cc	0,70 MC/s	65 nm	50 cc
In 2849	InP:S	530°C	66,5°C	0,70 MC/s	0,096'	4,0 MC	6 cc	0,62 MC/s	65 nm	50 cc
In 2851	InP:S	530°C	63°C	0,60 MC/s	0,111'	4,0 MC	6 cc	0,53 MC/s	65 nm	50 cc
In 2882	InP:S	520°C	59°C	0,50 MC/s	0,132'	4,0 MC	6 cc	0,44 MC/s	65 nm	50 cc
In 2883	InP:S	510°C	59°C	0,50 MC/s	0,132'	4,0 MC	6 cc	0,44 MC/s	65 nm	50 cc
In 2884	InP:S	530°C	59°C	0,50 MC/s	0,132'	4,0 MC	6 cc	0,44 MC/s	65 nm	50 cc
In 2885	InP:S	540°C	59°C	0,50 MC/s	0,132'	4,0 MC	6 cc	0,44 MC/s	65 nm	50 cc
In 2886	InP:S	550°C	59°C	0,50 MC/s	0,132'	4,0 MC	6 cc	0,44 MC/s	65 nm	50 cc
In 2888	InP:S	560°C	59°C	0,50 MC/s	0,132'	4,0 MC	6 cc	0,44 MC/s	65 nm	50 cc
In 2889	InP:S	585°C	59°C	0,50 MC/s	0,132'	4,0 MC	6 cc	0,44 MC/s	65 nm	50 cc
In 2892	InP:S	530°C	53,5°C	0,40 MC/s	0,167'	4,0 MC	6 cc	0,35 MC/s	65 nm	50 cc
In 2896	InP:S	530°C	59°C	0,50 MC/s	0,132'	4,0 MC	6 cc	0,44 MC/s	65 nm	50 cc
In 2897	InP:S	530°C	59°C	0,50 MC/s	0,132'	4,0 MC	3,0 cc	0,44 MC/s	65 nm	50 cc
In 2898	InP:S	530°C	59°C	0,50 MC/s	0,132'	4,0 MC	1,5 cc	0,44 MC/s	65 nm	50 cc
In 2899	InP:S	530°C	59°C	0,50 MC/s	0,132'	4,0 MC	10 cc	0,44 MC/s	65 nm	50 cc
In 2900	InP:S	530°C	59°C	0,50 MC/s	0,132'	4,0 MC	4,5 cc	0,44 MC/s	65 nm	50 cc
In 2901	InP:S	530°C	59°C	0,50 MC/s	0,132'	4,0 MC	2,25 cc	0,44 MC/s	65 nm	50 cc
In 2902	InP:S	530°C	47,5°C	0,30 MC/s	0,132'	2,4 MC	6 cc	0,26 MC/s	5,2 nm	50 cc

## 2. Echantillons obtenus sur le D180

### 2.1. Echantillons multiplans obtenus sur le D180

				Boîtes d'InAs				Encapsulation en InP		
Echantillon (Substrat)	N° de plan	Température de croissance	Flux de TMI	Vitesse de croissance de l'InAs	Temps d'InAs	Épaisseur d'InAs	Flux d'arsine	Vitesse d'encapsulation	Épaisseur de l'espaceur	Flux de phosphine d'encapsulation
InP 21 (InP:Fe)	1	470°C	150 cc	1,18 MC/s	0,1'	7,1 MC	10 cc	0,60 MC/s	80 nm	100 cc
	2	480°C	"	"	"	"	"	"	"	"
	3	490°C	"	"	"	"	"	"	"	"
	4	500°C	"	"	"	"	"	"	"	"
	5	510°C	"	"	"	"	"	"	"	"
	6	520°C	"	"	"	"	"	"	"	"
	7	530°C	"	"	"	"	"	"	"	"
InP 30 (InP:Fe)	1	500°C	150 cc	1,18 MC/s	0,1'	7,1 MC	10 cc	0,60 MC/s	80 nm	100 cc
	2	505°C	"	"	"	"	"	"	"	"
	3	510°C	"	"	"	"	"	"	"	"
	4	515°C	"	"	"	"	"	"	"	"
	5	520°C	"	"	"	"	"	"	"	"
	6	525°C	"	"	"	"	"	"	"	"
	7	530°C	"	"	"	"	"	"	"	"
	8	535°C	"	"	"	"	"	"	160 nm	"
	9	540°C	"	"	"	"	"	"	"	"
	10	545°C	"	"	"	"	"	"	"	"
	11	550°C	"	"	"	"	"	"	"	"



## 2.2. Echantillons à un plan obtenus sur le D180

Echantillon	Substrat	Température de croissance	Boîtes						Encapsulation			
			Flux de TMI	Vitesse de croissance de l'InAs	Temps d'InAs	Epaisseur d'InAs	Flux d'arsine	Flux de phosphine	Flux de TMI	Vitesse d'encapsulation	Epaisseur d'encapsulation	Flux de phosphine d'encapsulation
InP 40	InP:Fe	520°C	150 cc	1,18 MC/s	0,1'	7,1 MC	10 cc	-	150 cc	0,60 MC/s	65 nm	100 cc
InP 42	InP:Fe	510°C	150 cc	1,18 MC/s	0,1'	7,1 MC	10 cc	-	150 cc	0,60 MC/s	65 nm	100 cc
InP 44	InP:Fe	510°C	150 cc	1,18 MC/s	0,1'	7,1 MC	10 cc	-	150 cc	0,60 MC/s	65 nm	300 cc
InP 87	InP:Fe	510°C	50 cc	0,39 MC/s	0,1'	2,4 MC	10 cc	-	50 cc	0,20 MC/s	35 nm	100 cc
InP 88	InP:Fe	510°C	25 cc	0,20 MC/s	0,2'	2,4 MC	10 cc	-	50 cc	0,20 MC/s	35 nm	100 cc
InP 89	InP:Fe	510°C	12,5 cc	0,10 MC/s	0,4'	2,4 MC	10 cc	-	50 cc	0,20 MC/s	35 nm	100 cc
InP 98	InP:Fe	510°C	50 cc	0,39 MC/s	0,1'	2,4 MC	10 cc	-	25 cc	0,10 MC/s	35 nm	100 cc
InP 99	InP:Fe	510°C	50 cc	0,39 MC/s	0,1'	2,4 MC	10 cc	-	12,5 cc	0,05 MC/s	35 nm	100 cc
InP 103	InP:Fe	510°C	12,5 cc	0,10 MC/s	0,4	2,4 MC	10 cc	-	12,5 cc	0,05 MC/s	35 nm	100 cc
InP 95	InP:Fe	510°C	6,25 cc	0,05 MC/s	0,8'	2,4 MC	10 cc	-	50 cc	0,20 MC/s	35 nm	100 cc
InP 112	InP:Fe	510°C	50 cc	0,39 MC/s	0,1'	2,4 MC	10 cc	-	6,25 cc	0,025 MC/s	35 nm	100 cc
InP 114	InP:S	510°C	3,12 cc	0,025 MC/s	1,6'	2,4 MC	10 cc	-	50 cc	0,20 MC/s	35 nm	100 cc
InP 124	InP:Fe	510°C	150 cc	1,18 MC/s	0,1'	7,1 MC	10 cc	-	50 cc	0,20 MC/s	65 nm	100 cc
InP 131	InP:Fe	510°C	150 cc	1,18 MC/s	0,1'	7,1 MC	10 cc	-	100 cc	0,40 MC/s	65 nm	100 cc
InP 148	InP:Fe	510°C	50 cc	0,39 MC/s	0,1'	2,4 MC	10 cc	-	12,5 cc	0,05 MC/s	35 nm	300 cc
InP 151	InP:Fe	510°C	150 cc	1,18 MC/s	0,1'	7,1 MC	10 cc	-	100 cc	0,40 MC/s	65 nm	300 cc
InP 152	InP:Fe	510°C	50 cc	0,39 MC/s	0,3'	7,1 MC	10 cc	-	50 cc	0,20 MC/s	35 nm	300 cc
InP 155	InP:Fe	510°C	150 cc	1,18 MC/s	0,1'	7,1 MC	10 cc	-	140 cc	0,55 MC/s	65 nm	300 cc
InP 159	InP:Fe	510°C	150 cc	1,18 MC/s	0,1'	7,1 MC	10 cc	-	125 cc	0,49 MC/s	65 nm	300 cc
InP 164	InP:Fe	510°C	50 cc	0,39 MC/s	0,3'	7,1 MC	10 cc	-	12,5 cc	0,05 MC/s	35 nm	300 cc
InP 165	InP:Fe	510°C	50 cc	0,39 MC/s	0,3'	7,1 MC	10 cc	-	150 cc	0,60 MC/s	35 nm	300 cc
InP 172	InP:Fe	510°C	150 cc	1,18 MC/s	0,1'	7,1 MC	10 cc	-	133 cc	0,53 MC/s	65 nm	300 cc
InP 173	InP:Fe	510°C	50 cc	0,39 MC/s	0,5'	11,8 MC	10 cc	-	150 cc	0,60 MC/s	35 nm	300 cc
InP 175	InP:Fe	510°C	150 cc	1,18 MC/s	0,1'	7,1 MC	10 cc	-	182 cc	0,72 MC/s	65 nm	300 cc
InP 176	InP:Fe	510°C	50 cc	0,39 MC/s	0,7'	16,6 MC	10 cc	-	150 cc	0,60 MC/s	35 nm	300 cc
InP 177	InP:Fe	510°C	50 cc	0,39 MC/s	1,0'	23,6 MC	10 cc	-	150 cc	0,60 MC/s	35 nm	300 cc
InP 178	InP:Fe	510°C	150 cc	1,18 MC/s	0,1'	7,1 MC	10 cc	-	150 cc	0,60 MC/s	65 nm	300 cc
InP 216	InP:Fe	510°C	150 cc	1,18 MC/s	0,1'	7,1 MC	10 cc	-	133 cc	0,53 MC/s	65 nm	100 cc
InP 220	InP:Fe	510°C	50 cc	0,39 MC/s	0,3'	7,1 MC	10 cc	300 cc	50 cc	0,20 MC/s	60 nm	300 cc

Annexes

Echantillon	Substrat	Température de croissance	Boîtes						Encapsulation			
			Flux de TMI	Vitesse de croissance de l'InAs	Temps d'InAs	Epaisseur d'InAs	Flux d'arsine	Flux de phosphine	Flux de TMI	Vitesse d'encapsulation	Epaisseur d'encapsulation	Flux de phosphine d'encapsulation
InP 228	InP:Fe	510°C	50 cc	0,39 MC/s	0,3'	7,1 MC	10 cc	300 cc	70 cc	0,28 MC/s	60 nm	300 cc
InP 229	InP:Fe	510°C	150 cc	1,18 MC/s	0,1'	7,1 MC	10 cc	300 cc	50 cc	0,20 MC/s	60 nm	300 cc
InP 230	InP:Fe	510°C	25 cc	0,20 MC/s	0,6'	7,1 MC	10 cc	300 cc	50 cc	0,20 MC/s	60 nm	300 cc
InP 231	InP:Fe	510°C	50 cc	0,39 MC/s	0,3'	7,1 MC	20 cc	300 cc	50 cc	0,20 MC/s	60 nm	300 cc
InP 232	InP:Fe	510°C	50 cc	0,39 MC/s	0,3'	7,1 MC	50 cc	300 cc	50 cc	0,20 MC/s	60 nm	300 cc
InP 233	InP:Fe	510°C	50 cc	0,39 MC/s	0,3'	7,1 MC	10 cc	300 cc	100 cc	0,40 MC/s	60 nm	300 cc
InP 235	InP:Fe	510°C	150 cc	1,18 MC/s	0,1'	7,1 MC	10 cc	-	182 cc	0,53 MC/s	65 nm	100 cc
InP 236	InP:Fe	510°C	50 cc	0,39 MC/s	0,1'	2,4 MC	10 cc	-	50 cc	0,20 MC/s	35 nm	300 cc
InP 239	InP:Fe	510°C	50 cc	0,39 MC/s	0,3'	7,1 MC	10 cc	300 cc	25 cc	0,10 MC/s	60 nm	300 cc
InP 240	InP:Fe	510°C	50 cc	0,39 MC/s	0,3'	7,1 MC	10 cc	300 cc	12,5 cc	0,05 MC/s	60 nm	300 cc
InP 243	InP:Fe	510°C	50 cc	0,39 MC/s	0,3'	7,1 MC	8 cc	300 cc	50 cc	0,20 MC/s	60 nm	300 cc
InP 244	InP:Fe	510°C	50 cc	0,39 MC/s	0,1'	2,4 MC	10 cc	300 cc	50 cc	0,20 MC/s	60 nm	300 cc
InP 245	InP:Fe	510°C	70 cc	0,56 MC/s	0,214'	7,1 MC	10 cc	300 cc	50 cc	0,20 MC/s	60 nm	300 cc
InP 249	InP:Fe	510°C	50 cc	0,39 MC/s	0,3'	7,1 MC	10 cc	300 cc	40 cc	0,16 MC/s	60 nm	300 cc
InP 252	InP:Fe	510°C	12,5 cc	0,10 MC/s	1,2'	7,1 MC	10 cc	300 cc	12,5 cc	0,05 MC/s	60 nm	300 cc
InP 253	InP:Fe	510°C	50 cc	0,39 MC/s	0,3'	7,1 MC	10 cc	300 cc	150 cc	0,60 MC/s	60 nm	300 cc
InP 263	InP:Fe	510°C	3,125 cc	0,025 MC/s	4,8'	7,1 MC	10 cc	300 cc	12,5 cc	0,05 MC/s	60 nm	300 cc
InP 264	InP:Fe	510°C	50 cc	0,39 MC/s	0,3'	7,1 MC	10 cc	-	25 cc	0,10 MC/s	35 nm	300 cc
InP 269	InP:Fe	510°C	50 cc	0,39 MC/s	0,2'	4,8 MC	10 cc	-	150 cc	0,60 MC/s	35 nm	300 cc
InP 270	InP:Fe	510°C	50 cc	0,39 MC/s	0,1'	2,4 MC	10 cc	-	150 cc	0,60 MC/s	35 nm	300 cc
InP 271	InP:Fe	510°C	1,56 cc	0,012 MC/s	9,6'	7,1 MC	10 cc	300 cc	12,5 cc	0,05 MC/s	60 nm	300 cc
InP 272	InP:Fe	510°C	50 cc	0,39 MC/s	0,1'	2,4 MC	10 cc	-	3,12 cc	0,012 MC/s	35 nm	100 cc
InP 273	InP:Fe	510°C	50 cc	0,39 MC/s	0,1'	2,4 MC	10 cc	-	1,66 cc	0,006 MC/s	35 nm	100 cc



## Annexe B

# Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (TEM) est une technique de caractérisation structurale reposant sur l'interaction des électrons avec le matériau étudié. L'utilisation d'électrons fortement accélérés (longueurs d'onde de l'ordre du picomètre) pour sonder l'échantillon permet d'obtenir une résolution inaccessible en microscopie optique. Cette technique de caractérisation a également la particularité d'être une technique de microscopie (dans le sens "imagerie") capable de sonder l'épaisseur d'un l'échantillon et non uniquement sa surface.

Pour pouvoir être étudié par microscopie électronique en transmission, les échantillons doivent être préparés en lame minces (épaisseur de moins de 100 nm) afin que l'intensité transmise soit suffisante pour former des images et éviter les interactions inélastiques. La préparation des échantillons en lames minces commence par un polissage mécanique permettant en général d'atteindre une épaisseur de l'ordre de 30  $\mu\text{m}$ . Pour obtenir des zones d'observation de moins de 100 nm d'épaisseur, l'échantillon est percé par une attaque chimique (pour les études en vues planes) ou par un faisceau d'ion (pour les études en coupes). Dans les deux cas, l'attaque de l'échantillon fait apparaître autour du trou des zones en biseau dans lesquelles les faibles épaisseurs permettent l'étude par microscopie électronique en transmission

Le microscope électronique en transmission du laboratoire est un Philips<sup>®</sup> CM20. Pour observer les échantillons décrits dans ce travail, nous utilisons une tension accélératrice de 200 kV. Le faisceau d'électron diffracté par l'échantillon est collecté par la lentille objectif. On peut observer dans son plan focal objet les figures de diffraction électronique. En sélectionnant le faisceau direct ou certaines taches de diffraction à l'aide d'un diaphragme de

contraste inséré au niveau du plan focal objet, on forme dans le plan focal image de l'objectif l'image de l'échantillon. Selon l'orientation de l'échantillon et les taches de diffraction sélectionnées pour former l'image, celle-ci peut faire apparaître des contrastes de déformation ou des contrastes d'origine chimique.

La description précise de la diffraction par l'échantillon et de la formation des images à partir de ces taches fait appel à la théorie dynamique de la diffraction. Cette théorie est particulièrement complexe : en particulier, on ne néglige pas la contribution de diffractions multiples par le réseau cristallin. Dans le corps du manuscrit, nous décrivons de manière simplifiée la formation des images et l'origine du contraste pour les différentes conditions d'imagerie.

## Annexe C

### Photoluminescence

La photoluminescence d'échantillons semi-conducteurs est une technique de caractérisation optique permettant de sonder l'émission des principales transitions interbandes. Cette technique ne demande aucune préparation des échantillons et permet de caractériser des échantillons directement sortis du bâti d'épitaxie.

La technique consiste à injecter optiquement des porteurs (paires électron-trou) dans le semi-conducteur. Pour ce faire, on focalise sur l'échantillon un laser (l'excitation) émettant à une énergie supérieure aux énergies des transition à sonder. Les électrons (respectivement les trous) peuvent soit se recombiner à travers la bande de conduction (de valence) de manière non radiative, soit se recombiner de manière radiative vers la bande de valence (de conduction). L'émission engendrée par les transitions interbandes est collectée puis analysée.

Au cours de ce travail, nous avons utilisé trois montages de photoluminescence. Nous précisons dans le tableau suivant les principales spécifications techniques des montages.

Laser de pompe	Spectrométrie	Détecteur	Coupure du détecteur
Nd:YAG doublé (532 nm – 2,33 eV)	Spectromètre à réseau	Ge	1,62 $\mu\text{m}$ – 0,77 eV
AlGaAs (808 nm – 1,53 eV)	Spectromètre à réseau	InGaAs	2,35 $\mu\text{m}$ – 0,53 eV
Ar (488 nm – 2,54 eV)	Spectromètre à transformée de Fourier	MCT	10 $\mu\text{m}$ – 0,12 eV



## Annexe D

## Liste de publications

## 1. Publications

## 1.1. Publications régulières

A. Michon, G. Saint-Girons, G. Beaudoin, I. Sagnes, L. Largeau and G. Patriarche, Appl. Phys. Lett. **87**, 253114 (2005) :

*InAs/InP(001) quantum dots emitting at 1.55  $\mu\text{m}$  grown by low-pressure metalorganic vapor phase epitaxy*

J.-M. Benoit, L. Le Gratiet, G. Beaudoin, A. Michon, G. Saint-Girons, R. Kuszelewicz, and I. Sagnes, Appl. Phys. Lett. **88**, 41113 (2006) :

*Nanoepitaxy of InAs/InP quantum dots by metalorganic vapor phase epitaxy for 1.55  $\mu\text{m}$  emitters*

G. Saint-Girons, N. Chauvin, A. Michon, G. Patriarche, G. Beaudoin, G. Brémond, C. Bru-Chvallier, and I. Sagnes, Appl. Phys. Lett. **88**, 133101 (2006) :

*Microphotoluminescence of exciton and biexciton around 1.5  $\mu\text{m}$  from a single InAs/InP(001) quantum dot*

A. Michon, I. Sagnes, G. Patriarche, G. Beaudoin, M.-N. Mérat-Combes, and G. Saint-Girons, Phys. Rev. B **73**, 165321 (2006) :

*Thermodynamical analysis of the shape and size dispersions of InAs/InP(001) quantum dots*

G. Saint-Girons, G. Patriarche, A. Michon, G. Beaudoin, I. Sagnes, K. Smaali, and M. Troyon, Appl. Phys. Lett. **89**, 31923 (2006) :

*Initial stage of the overgrowth of InP on InAs/InP(001) quantum dots: formation of InP terraces driven by preferential nucleation on quantum dot edges*



A. Michon, I. Sagnes, G. Patriarche, G. Beaudoin, M.-N. Mérat-Combes, and G. Saint-Girons, J. Appl. Phys. **100**, 33508 (2006) :

*Effect of cap-layer growth rate on morphology and luminescence of InAs/InP(001) quantum dots grown by metalorganic vapor phase epitaxy*

G. Saint-Girons, A. Michon, I. Sagnes, G. Beaudoin, and G. Patriarche, Phys. Rev. B **74**, 245305 (2006) :

*Thermodynamic description of the competition between quantum dots and quantum dashes formation in the InAs/InP(001) system*

A. Michon, G. Patriarche, G. Beaudoin, G. Saint-Girons, N. Gogneau and I. Sagnes, Appl. Phys. Lett. **91**, 102107 (2007) :

*Density of InAs/InP(001) quantum dots grown by low-pressure metalorganic vapor phase epitaxy: independent effects of InAs and cap-layer growth rates*

## 1.2. Publications de proceedings

A. Michon, G. Patriarche, I. Sagnes, G. Beaudoin, and G. Saint-Girons, QD 2006, Phys. Stat. Sol. c, **3**, 3928 (2006) :

*InAs/InP(001) quantum dots and quantum sticks grown by MOVPE: shape, anisotropy and formation process*

G. Saint-Girons, A. Michon, I. Sagnes, G. Beaudoin, and G. Patriarche, ICPS 2006, AIP Conference Proceedings **893**, 71 (2007) :

*InAs/InP(001) Quantum Dots And Quantum Sticks Grown By MOVPE: Shape, Anisotropy And Formation Process*

G. Saint-Girons, A. Michon, I. Sagnes, G. Beaudoin and G. Patriarche, NanoSEA 2006, Surf. Sci. **601**, 2765 (2007) :

*Thermodynamic analysis of the shape, anisotropy and formation process of InAs/InP(001) quantum dots and quantum sticks grown by metalorganic vapor phase epitaxy*

## 2. Conférences

### 2.1. Conférences internationales

International Conference on Semiconductor Quantum Dots (QD 2006), Chamonix, mai 2006 ;  
A. Michon, G. Patriarche, I. Sagnes, G. Beaudoin, and G. Saint-Girons :

*InAs/InP(001) quantum dots and quantum sticks grown by Metalorganic Vapor  
Phase Epitaxy: shape, anisotropy and formation process (poster)*

Conference on Lasers and Electro-Optics – Quantum Electronics and Laser Science  
Conference (CLEO-QELS), Long Beach, mai 2006 ;

N. Chauvin, A. Michon, I. Sagnes, G. Patriarche, G. Beaudoin, G. Brémond, C. Bru-  
Chevallier, and G. Saint-Girons :

*Microphotoluminescence around 1.5  $\mu\text{m}$  from a single InAs/InP(001) quantum dot  
grown by MOVPE (présentation orale)*

International Conference on Nano-Structures Self-Assembling (NanoSEA), Aix-en-Provence,  
juillet 2006 ;

G. Saint-Girons, A. Michon, I. Sagnes, G. Beaudoin, and G. Patriarche :

*Thermodynamic analysis of the shape, anisotropy and formation process of  
InAs/InP(001) quantum dots and quantum sticks grown by Metalorganic Vapor  
Phase Epitaxy (présentation orale)*

International Conference on the Physics of Semiconductor (ICPS), Vienna, juillet 2006 ;

A. Michon, G. Saint-Girons, I. Sagnes, G. Beaudoin, and G. Patriarche :

*Thermodynamic analysis of the shape, anisotropy and formation process of  
InAs/InP(001) quantum dots and quantum sticks grown by Metalorganic Vapor  
Phase Epitaxy (poster)*

Long wavelength quantum dots (LWQD 2007), Rennes, juillet 2007 ;

A. Michon, G. Saint-Girons, I. Sagnes, G. Beaudoin and G. Patriarche :

*Thermodynamic analysis of the formation process of InAs/InP(001) quantum dots  
and quantum sticks grown by MOVPE (poster),*

A. Michon, G. Patriarche, G. Saint-Girons, G. Beaudoin, N. Gogneau, S. Laurent, S. Sauvage,  
P. Boucaud and I. Sagnes :

*Effect of cap-layer growth rate on optical and structural properties of InAs/InP(001)  
quantum dots grown by MOVPE (poster).*

## 2.2. Conférences françaises

Journées Nationales d'Optique Guidée (JNOG), Chambéry, novembre 2005 ;

A. Michon, G. Patriarche, G. Beaudoin, I. Sagnes, et G. Saint-Girons :

*Boîtes quantiques InAs/InP(001) émettant à 1,55  $\mu\text{m}$  réalisées par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques* (présentation orale)

Journées Nationales de micro et optoélectronique (JNMO), Aussois, avril 2006 ;

A. Michon, I. Sagnes, G. Patriarche, G. Beaudoin, et G. Saint-Girons :

*Boîtes et fils quantiques InAs/InP(001) émettant à 1,55  $\mu\text{m}$  fabriqués par EPVOM*  
(poster)

N. Chauvin, G. Brémond, C. Bru-Chevallier, G. Saint-Girons, A. Michon, G. Patriarche, G. Beaudoin, et I. Sagnes :

*Spectroscopie de boîtes quantiques uniques d'InAs/InP(001) réalisées par EPVOM à 1,55  $\mu\text{m}$*  (poster)

K. Smaali, M. Troyon, A. El Hdiy, M. Molinari, G. Saint-Girons, G. Patriarche, A. Michon, G. Beaudoin, et I. Sagnes :

*Imagerie des propriétés de boîtes quantiques InAs/InP(001) par microscopie à force atomique avec pointe conductrice* (poster)

Journées la Matière Condensée (JMC), Toulouse, septembre 2006 ;

A. Michon, I. Sagnes, G. Patriarche, G. Beaudoin, et G. Saint-Girons :

*Boîtes et fils quantiques InAs/InP(001) émettant à 1,55  $\mu\text{m}$  fabriqués par EPVOM*  
(présentation orale)

## 2.3. Workshops

GdR nanoélectronique, Lille, octobre 2005 ;

A. Michon, G. Saint-Girons, G. Beaudoin, I. Sagnes, L. Largeau and G. Patriarche :

*Boîtes quantiques InAs/InP(001) émettant à 1,55  $\mu\text{m}$  préparée par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques* (poster)

Journée Nano-Photonique et Information Quantique, Marcoussis, mai 2006 ;

A. Michon, I. Sagnes, G. Patriarche, G. Beaudoin, et G. Saint-Girons :

*Boîtes et fils quantiques InAs/InP(001) émettant à 1,55  $\mu\text{m}$  fabriqués par EPVOM*  
(poster)



## **Etude de la croissance de boîtes quantiques InAs/InP(001) par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques pour des applications à 1,55 $\mu\text{m}$**

**Résumé :** Nous avons étudié la croissance de boîtes quantiques InAs/InP(001) par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques en vue de la réalisation de composants à 1,55  $\mu\text{m}$ . Les propriétés structurales des boîtes, étudiées par microscopie électronique en transmission, et leurs propriétés optiques, étudiées par photoluminescence, ont été corrélées aux conditions de croissance. Notre étude met en évidence d'une part les influences d'origine thermodynamique et cinétique des paramètres de croissance de l'InAs, et d'autre part une influence de l'étape de recouvrement des boîtes (encapsulation).

Nous montrons que la longueur d'onde d'émission des boîtes peut être ajustée soit en modifiant la vitesse d'encapsulation, soit en incorporant volontairement du phosphore (formation de boîtes InAsP). Le bon contrôle de la morphologie et de la longueur d'onde d'émission des boîtes permet d'envisager des applications dans le domaine des télécommunications à 1,55  $\mu\text{m}$  qui ont motivé ce travail. L'encapsulation des boîtes InAs/InP à forte vitesse de croissance nous a par ailleurs permis d'obtenir une émission au delà de 2  $\mu\text{m}$ , ce qui ouvre de nouvelles perspectives d'applications dans la réalisation de sources pour la détection de gaz.

Enfin, l'observation à basse température (4 K) de l'exciton et du biexciton d'une boîte quantique InAs/InP(001) unique en micro-photoluminescence montre que ces boîtes pourraient être utilisées pour la réalisation de sources de photons uniques pour la cryptographie quantique à 1,55  $\mu\text{m}$ .

## **Study of the growth of InAs/InP(001) quantum dots by metalorganic vapor phase epitaxy for 1.55 $\mu\text{m}$ applications**

**Abstract:** We have studied the growth of InAs/InP(001) quantum dots by metalorganic vapor phase epitaxy for the realisation of 1.55  $\mu\text{m}$  devices. The structural properties of the dots, studied by transmission electronic microscopy, and their optical properties, studied by photoluminescence, have been correlated to the growth conditions. Our study evidences on one hand thermodynamic and kinetic influences of InAs growth parameters, and on the other hand the influence of the cap-layer growth.

We show that quantum dot wavelength can be tuned by varying the cap-layer growth rate or by an intentional phosphorus incorporation (InAsP dot formation). The good control of the morphology and of the emission wavelength of the dots opens the way for applications in the 1.55  $\mu\text{m}$  telecommunication domain aimed by this study. The use of high cap-layer growth rate to embed the quantum dots allows to obtain an emission beyond 2  $\mu\text{m}$ , and then opens the way for new applications in gas sensing.

Finally, the observation at low temperature (4 K) of the exciton and biexciton of a single InAs/InP(001) quantum dot by micro-photoluminescence shows that these quantum dots could be used for the realisation of single photon sources for 1.55  $\mu\text{m}$  quantum cryptography.