HAL
open science

Epitaxie de semiconducteurs II-VI : ZnTe/ZnSe et CdTe:Se. Etude du confinement électronique de type-II et du dopage isoélectronique

Rita Najjar

To cite this version:

Rita Najjar. Epitaxie de semiconducteurs II-VI : ZnTe/ZnSe et CdTe:Se. Etude du confinement électronique de type-II et du dopage isoélectronique. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. Français. NNT : . tel-00368375v2

HAL Id: tel-00368375

https://theses.hal.science/tel-00368375v2

Submitted on 22 Mar 2009

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.

Université Joseph Fourier – Grenoble I

THÈSE

présentée par

Rita NAJJAR

pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université Joseph Fourier – Grenoble I
Discipline : Physique

Epitaxie de semiconducteurs II-VI : ZnTe/ZnSe et CdTe:Se Etude du confinement électronique de type-II et du dopage isoélectronique

soutenue publiquement le vendredi 12 décembre 2008

Composition du jury :

Président:	Franck OMNES
Rapporteurs :	Nicolas BERTRU
	Olivier BRIOT
Examinateur :	Piotr KOSSACKI
Directeur de thèse :	Henri MARIETTE
Co-Directeur de thèse :	Régis ANDRE

Équipe mixte CEA-CNRS-UJF " Nanophysique et Semiconducteurs "
Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée – CEA
Institut NEEL – CNRS – Grenoble

Quand j'aurais fini, il y aura une grande cérémonie avec plein de gens très, très forts et il y aura un vieux monsieur très, très important qui me dira que c'est très bien mon petit, les chemins de la recherche me sont glorieusement ouverts et je suis l'honneur de mes parents et l'orgueil de mon pays, et tout le baratin. Et après, il y aura un super goûter avec tous mes amis. Génial !!!
Et quand il lira tout cela dans le journal, mon papa sera très fier et ma maman tellement contente. C'est vraiment super, une thèse, à la fin!

" Goscinny et Sempé "

A Salim NAJJAR, mon père
A Rosette NAJJAR, ma mère

A Joseph SASSINE et Bachir NAJJAR, mes grands pères

Remerciement

Novembre 2005 : que de chemin parcouru depuis ce temps là et que d'opportunités de croiser des personnalités diverses qui laisseront une grande marque dans ma vie! On ne se rend pas forcement compte immédiatement de l'importance des rencontres, mais on en prend conscience le jour où nos chemins se séparent.

Pendant ces trois années de thèse, j'ai eu la chance de bénéficier d'un très bon encadrement. Je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude à Régis ANDRE, que j'ai surnommé la " Panthère Rose ", mon chef, pour la confiance qu'il m'a témoignée. Il m'a initié à l'art de l'épitaxie, a su me guider au cours de ma thèse et m'a laissé la liberté nécessaire pour réaliser de nombreuses expériences. Cela a contribué à la richesse de mon travail de thèse. Au cours de ces années, j'ai pu apprécier sa grande gentillesse, son humour, son enthousiasme, sa rigueur scientifique et ses conseils avisés qui m'ont permis de travailler dans les meilleures conditions. J'ai trouvé en lui plus qu'un encadrant, un ami, au-delà de nos différences et des discussions parfois vives qui ont ponctué notre travail en commun.
Toute mon estime et mon profond respect à Henri Mariette. Ce sentiment est inspiré par l'intérêt et la gentillesse qu'il m'a manifestés au cours de ma thèse, tout particulièrement lors de la rédaction de mon manuscrit et de la préparation de ma soutenance. Il écoute, comprend et tempère. Ces remarques et commentaires m'ont été d'une aide précieuse.
Je remercie mes deux co-encadrants pour nos nombreuses discussions qui m'ont aidé à progresser et à mieux appréhender les différentes facettes du métier de chercheur. Je les remercie également pour le temps qu'ils ont consacré à redonner de la vigueur à ma plume. Enfin, merci pour l'honneur qu'ils m'ont fait de participer à mon jury de thèse.

Je voudrais remercier vivement Monsieur Nicolas Bertru, de l'INSA de Rennes, et Monsieur Olivier Briot, de l'université des sciences et techniques du Languedoc, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail et pour l'honneur qu'ils m'ont fait en participant à mon jury de thèse.
Que Monsieur Franck Omnes, de l'Institut Néel, trouve ici l'expression de toute ma gra-

titude pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour avoir accepté d'être le président du jury.
Je tiens également à remercier Monsieur Piotr Kossacki, de l'université de Varsovie, venu tout spécialement de Pologne pour faire partie de mon jury de thèse.
Merci à tous les membres du jury tant pour leurs qualités humaines et leurs compétences que pour leur travail d'évaluation vis-à-vis de ma thèse.

Les résultats que j'ai pu présenter ici sont le fruit d'un travail d'équipe.
J'exprime toute ma gratitude à Catherine Bougerol pour sa sympathie et pour sa très précieuse collaboration. Son travail concernant l'imagerie de mes échantillons et leur analyse par microscopie électronique à transmission à haute résolution a été décisif pour que je puisse mener à bien mon travail de thèse. J'ai énormément apprécié cette collaboration. J'ai aussi particulièrement apprécié son soutien dans mes recherches de post-doc.
Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Lucien Besombes pour sa collaboration. Son dynamisme et sa grande disponibilité pour les études de spectroscopie optique m'ont été d'une aide majeure pour comprendre les propriétés des échantillons. Merci pour toutes ces heures passées dans le noir, accompagnée d'un pilote en costume noir et qui m'ont aidé à faire la lumière ...

J'exprime ma profonde reconnaissance à Serge Tatarenko qui a beaucoup contribué, par de nombreuses discussions fructueuses, à l'avancée de mon travail. Je n'oublie pas sa gentillesse et ses précieux conseils qui m'ont guidé au cours de mon travail.

J'ai eu le plaisir de collaborer avec l'institut de physique expérimental, université de Varsovie. J'exprime à Monsieur Jan Gaj, Monsieur Andrzej Golnik et Monsieur Piotr Kossacki mes plus chaleureux remerciements pour leur collaboration.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Marlène Terrier pour la lithographie, son amitié et sa bonne humeur et à Yoann Curé pour son aide précieuse en informatique. Je remercie tout particulièrement Yann Genuist qui m'a si souvent aidée, sans compter, pour tous les problèmes techniques de l'épitaxie. Je remercie Yann pour son humour déconcertant, et pour les expressions françaises qu'il m'a fait découvrir. Selon Yann, un bon épitaxieur doit travailler non seulement ses compétences en physique mais aussi sa condition physique !!!

Je voudrais également exprimer mes remerciements sincères à Hervé Boukari et Thomas Aichele pour toutes les choses intéressantes que nous avons expérimentées ensemble autour de mon petit bâti d'épitaxie pour le meilleur et pour le pire !!!!

Une pensée émue envers Simone et Dang pour leur soutien et leurs encouragements autant sur le plan personnel que professionnel. Je leur exprime ma profonde sympathie et leur souhaite beaucoup de bonheur.

Je tiens aussi à mentionner le plaisir que j'ai eu à travailler au sein de l'équipe mixte CEA-CNRS " Nanophysique et semiconducteurs ", grâce à tous ses membres, permanents et étudiants qui maintiennent au quotidien une ambiance de travail chaleureuse. Merci à Edith, Jean, Bruno D., Bruno G., Eva, Joël E., Rudi, Laurent, Fabian, Sébastien, Fabien, Benoît, Sylvain, Louis, Thomas, Gregory, Mattieu, Prem, Julien R., Lise, Robert, Mohamed, Alexandre, Périnne ... Je n'ai pu m'empêcher d'attribuer un surnom à quelques personnes : Jean-Michel " Colonel ", Julien " professeur Tournesol ", Maela " Framboise ", Joêl B. " Mr humour sérieux ", Hervé "Mr rien ne m'empêche de dormir "...

Une pensée pleine de reconnaissance à tous mes amis et en particulier à Miss Yoanna Nowicki pour m'avoir toujours soutenue, surtout pendant les moments les plus difficiles devant mes recettes de cuisine à appliquer, et à Adrien Tribu pour son aide et nos conversations scientifiques et non scientifiques.

Je dédie cette thèse à ma famille, Salim, Rosette, Mirna, Moussa, Hanna, mamie Nadia et Marie, que je remercie pour leur irremplaçable et inconditionnel soutien matériel et moral, ce qui m'a permis d'être en France et de suivre mes rêves. Je les remercie chaleureusement et j'espère que cette thèse sera un remerciement suffisant pour la confiance sans faille dont ils ont fait preuve à mon égard.
Un grand merci à mes petits chouchous Serena et Maurice.

Cette thèse n'était que le début de l'aventure pour mon travail de recherche qui, j'espère, n'est pas prêt de s'arrêter!

Introduction

Les semiconducteurs II-VI ont été très étudiés depuis le début des années 1980, tout d'abord pour leur intérêt dans le domaine des détecteurs : CdHgTe pour les détecteurs infrarouge, CdZnTe pour les détecteurs de rayon X. Par ailleurs ils ont suscité beaucoup d'intérêt en recherche fondamentale dans différents domaines. Citons par exemple l'étude des semi-conducteurs magnétiques dilués (D.M.S.) avec les alliages à base de manganèse [FUR 88], l'émission de photons uniques dans le visible avec les boîtes quantiques CdSe [SEB 02] ou la condensation de Bose des excitons dans des microcavités à base de CdTe [KAS 06] ou encore l'effet Aharonov-Böhm [SEL 08].

Les matériaux II-VI restent d'actualité comme des matériaux de pointe aussi pour les applications. Une centrale solaire de 40 MW est en construction en Allemagne avec des cellules à base de CdTe installées sur 2 km^2 ! Dans le domaine biomédical, l'équipe de Bawendi et al. a mis récemment au point des boîtes quantiques CdTe/CdSe type-II émettant dans l'infra-rouge pour l'imagerie biomédicale [LIM 03].

Le cœur de ce travail s'appuie sur le développement des conditions de croissance par épitaxie par jets moléculaires d'hétérostructures présentant une alliance des deux familles de matériaux semi-conducteurs: les tellurures et les séléniures. Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est d'offrir une ouverture plus large sur l'originalité des propriétés physiques révélées par cette association. Nous avons approfondi deux types d'hétérostructures très représentatives de cette thématique : d'une part les puits et les boîtes quantiques de type-II ZnTe/ZnSe et d'autre part les centres isoélectroniques CdTe:Se dans le cas du dopage planaire.

Le ***chapitre 1*** introduit les matériaux sur lesquels est basé ce travail ainsi que les principales méthodes expérimentales utilisées pour le mener à bien.

Nous présentons ensuite notre travail pour l'élaboration de boîtes quantiques ZnTe/ZnSe. Nous avons mis au point et optimisé les conditions de croissance d'îlots nanométriques ZnTe/ZnSe. Nous avons étudié les mécanismes de croissance et de relaxation de contraintes, questions qui se posent inévitablement lors d'une croissance d'hétérostructures de grand désaccord de paramètre de maille. Dans cette étude, présentée au ***chapitre 2***, nous nous sommes attachés en particulier à définir le type de la transformation morphologique de la couche contrainte et à la contrôler du point de vue des conditions de croissance afin d'aboutir à des îlots nanométriques. Ce chapitre dresse notamment le portrait structural des différentes interfaces de l'hétérostructure ZnTe/ZnSe/GaAs.

L'encapsulation n'est pas une étape aussi anodine qu'on pourrait l'imaginer ! Il est connu dans la littérature que l'encapsulation perturbe la forme, la taille ou la composition des îlots. Dans le cas ZnTe/ZnSe nous avons été confrontés au cas extrême d'une disparition totale de ces îlots lors de l'encapsulation. Cela est discuté dans le ***chapitre 3*** avec une analyse des raisons éventuelles de ce phénomène : interdiffusion, ségrégation, échange Se – Te.

Le ***chapitre 4*** est consacré à l'étude des propriétés optiques de deux types de systèmes : les boîtes quantiques ZnTe/ZnSe et les puits quantiques ZnTe/ZnSe. Nous proposons un modèle capable de décrire parfaitement les différents résultats expérimentaux spécifiques d'un système où l'alignement de bande est de type-II : l'un des porteurs est confiné dans la couche active alors que l'autre est libre de se déplacer dans les barrières au voisinage de l'interface. Ce modèle est basé sur des arguments statistiques et électrostatiques dans lesquels le système est analysé comme un condensateur bipolaire.

Enfin, le ***chapitre 5*** présente une étude de l'insertion délibérée d'atomes de sélénium dans un plan de cristal de CdTe pur. Tout d'abord, nous avons optimisé la pureté des cristaux CdTe. Des méthodes d'optimisation des conditions de croissance sont proposées. Ensuite ce travail met l'accent sur les différentes observations spectroscopiques originales du système CdTe perturbé par un plan de sélénium. Dans ce dernier chapitre nous montrons la faisabilité de dopage extrêmement faible, de l'ordre d'une fraction de monocouche, permettant de mesurer la luminescence d'objets individuels émetteurs de photons unique.

Ce travail de thèse a abouti à des résultats innovants, caractéristiques des matériaux où cohabitent tellure et sélénium, et que nous avons observés, tant du point de vue de l'élaboration par épitaxie par jets moléculaires qu'en ce qui concerne leurs propriétés optiques. Ce manuscrit n'a pas la prétention de répondre de manière exhaustive à toutes les questions posées par les observations expérimentales, mais j'espère apporter le plus d'éclaircissement possible sur les originalités, parfois surprenantes des hétérostructures associant tellure et sélénium.

Chapitre 1

Matériaux et techniques expérimentales

"Ferme Les Yeux et Imagine ..."

Les matériaux semi-conducteurs sont depuis longtemps étudiés et leurs propriétés physiques sont en général très bien connues. Une investigation plus profonde de la physique de ces matériaux nécessite des structures de plus en plus sophistiquées. Il est possible actuellement de contrôler le choix et l'élaboration de ces hétérostructures grâce à des techniques d'élaboration bien maîtrisées et une large littérature dans ce domaine. Dans ce chapitre 1, nous allons présenter certains matériaux semiconducteurs II-VI : la famille des séléniures et celle des tellurures étudiées au cours de ce travail. Nous présenterons ensuite la méthode de croissance par épitaxie par jets moléculaires qui a servi à la réalisation des échantillons étudiés dans ce travail, en introduisant brièvement les divers modes de croissance. Nous présenterons aussi le principe de photoluminescence ayant servi dans ce travail à étudier les propriétés optiques des matériaux.

1.1 Hétérostructures à confinement quantique

L'inclusion d'un matériau de petite bande interdite dans un matériau de large bande interdite introduit un confinement des porteurs. Le confinement peut être soit bidimensionnel, on parle alors d'un puits quantique, soit tridimensionnel, c'est le cas des boîtes quantiques. Pour réaliser ces dispositifs, il faut bien adapter le choix des matériaux répondant aux besoins. Les principaux paramètres pilotant ce choix sont :

Les paramètres de maille :

Pour l'élaboration des puits quantiques, on cherche à accorder les paramètres de maille des couches successives, afin de limiter les contraintes donc les défauts. Par contre l'élaboration des boîtes quantiques nécessite des couples de binaires fortement désaccordés en maille où on compte sur la brusque relaxation des contraintes pour spontanément provoquer la transition d'une couche plane en des îlots auto - assemblés de taille nanométriques. La figure(1.1) reporte les énergies de bandes interdites en fonction du paramètre de maille pour quelques uns des systèmes cubiques de trois grandes familles de semi-conducteur : II-VI, III-V et IV-IV. Ce tableau nous permet de voir toutes les combinaisons possibles ainsi que leur efficacité du point de vue des énergies pour les études optiques.

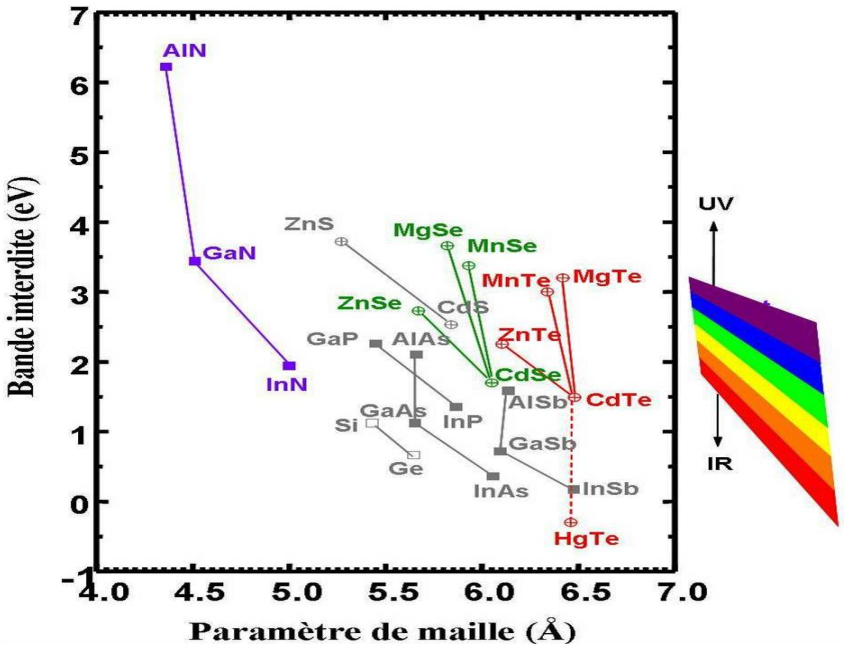


FIG. 1.1 – *diagramme d'énergie de la bande interdite, à 2K, en fonction du paramètre de maille, pour différents semiconducteurs II-VI, III-V.*

Les énergies des bandes interdites

Une caractéristique importante à noter est la répartition de la bande interdite dans une hétérostructure. En fait, les positions relatives des bas de bandes de conduction et des hauts de bande de valence sont d'une importance capitale pour les propriétés optiques et optoélectroniques. Le choix des matériaux d'un dispositif prend énormément en compte la nature de l'alignement de bande d'énergie de ces constituants. Van Del WALL et al. [VAN 03] présente une étude concernant l'alignement relatif de bande interdite d'une large famille des matériaux présentée sur la figure(1.2).

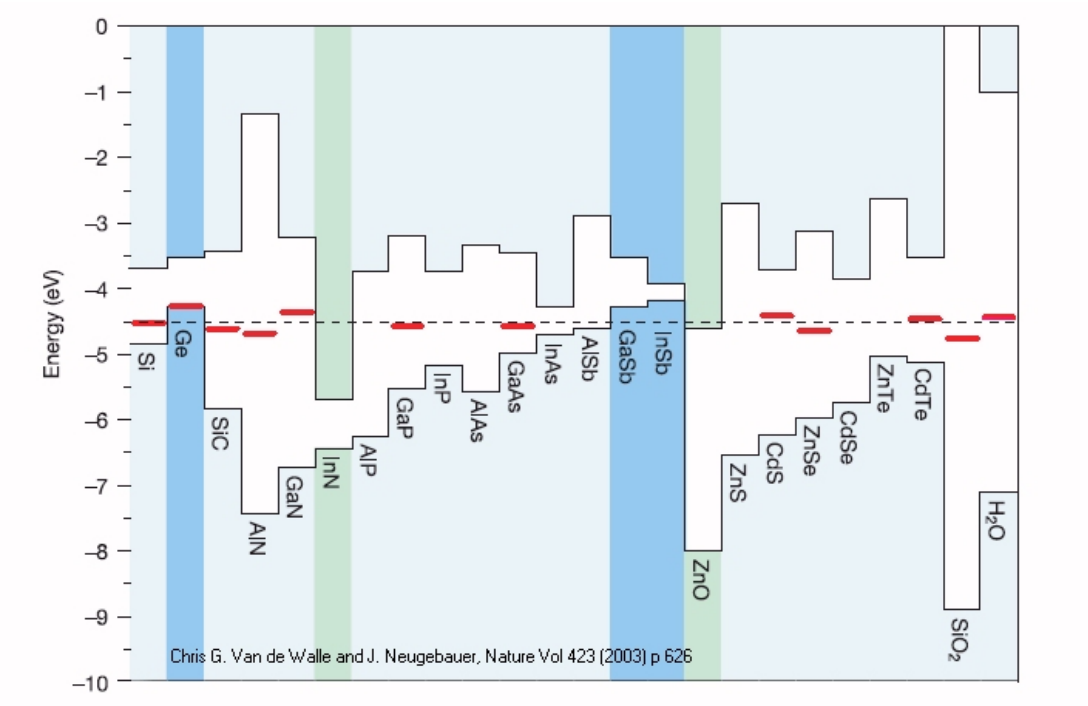


FIG. 1.2 – *diagramme de structure de bande interdite [VAN 03].*

On constate la présence de deux principaux cas de figure : alignement bien connu sous le nom de type-I et un autre type d'accordement de bande interdite connu sous le nom de type-II.

Dans une structure de type-I : les électrons et les trous se trouvent confinés dans la même couche (figure(1.3) - a) et la répartition des différences de bande interdite entre la bande de valence et la bande de conduction dépend de la nature des deux différents matériaux considérés. Par exemple, dans le cas de l'hétérojonction CdTe/$Cd_{1-x}Zn_xTe$, le décalage de bande de valence est très faible, de l'ordre de 10% de la bande interdite [WEI 98] et les 90% restant constituent le décalage des bandes de conduction. Ces valeurs

de décalage ont été déterminées expérimentalement à partir des propriétés optiques des hétérostructures réalisées avec les matériaux correspondants.

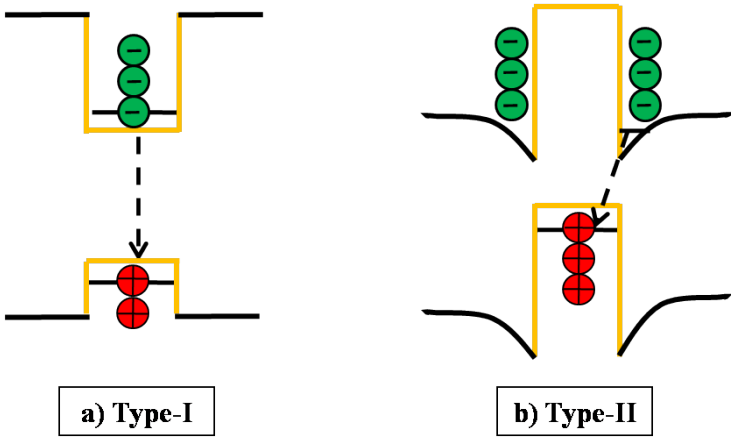


FIG. 1.3 – *Schéma des différents types de structure de bande : a) Type-I, b) Type-II.*

Dans une structure de type-II : les trous (électrons) se trouvent confinés dans la couche active, alors que les électrons (trous) sont dans les barrières (figure(1.3) - b). Dans le cas d'une hétérostructure ZnTe/ZnSe, bien que les bandes d'énergie interdite de chaque semiconducteur soient bien connues, la façon dont se répartit la différence de bande interdite reste un sujet très controversé. Les travaux les plus récents indiquent un décalage au niveau de la bande de valence de l'ordre de 1 eV [VAN 03].
Nous reviendrons en détail sur le profil en énergie d'une hétérostructure type-II dans le chapitre III.

Dans ce travail, les deux familles d'échantillons élaborés et étudiés présentent les deux types de structure de bandes différentes :

- type-I : $Cd_{1-x}Zn_xTe$/CdTe : Se/$Cd_{1-x}Zn_xTe$.
- type-II : ZnSe/ZnTe/ZnSe.

Les énergies de bandes interdites à T = 2K et les paramètres de maille des principaux semiconducteurs utilisés dans cette thèse sont récapitulés dans le tableau [1.1] :

Composé	Eg (eV) à 2K	a($\AA$)
ZnTe	2.391 [LAN 82] p.157	6.1037 [LAN 82] p.159
CdTe	1.606 [LAN 82] p.225	6.4810 [LAN 82] p.227
ZnSe	2.825 [PÄS 99]	5.6689 [GAI 92]
CdSe (cubique)	1.847 [LOG 86]	6.078 [SAM 89]
$Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$	1.6274	6.4659
GaAs	1.519 [GRI 92]	5.6537 [GAI 92]

TAB. 1.1 – *Energie de la bande interdite à 2K et paramètres de maille des matériaux rencontrés dans ce travail.*

1.2 Semiconducteurs binaires et ternaires

L'intérêt de travailler avec des semiconducteurs II-VI réside dans leur grande énergie de liaison de l'exciton, ainsi que dans leur grande force d'oscillateur. Ce qui est un atout non négligeable pour les expériences optiques. Nous nous sommes intéressés aux composés issus des deux familles suivantes : les tellurures et les séléniures. Ces deux familles sont choisies pour leur originalité que le lecteur découvrira au cours de ce manuscrit. L'exploitation de la particularité de ces systèmes nécessite une connaissance des principales propriétés des matériaux massifs qui les composent.
Nous présenterons succinctement les propriétés structurales, électroniques ainsi qu'optiques de ces matériaux, en insistant sur leurs spécificités. Ces semi-conducteurs sont constitués suivant la classification périodique de Mendeleïev d'un élément de la colonne :

- **II** : Un cation, appelé aussi métal de transition, possédant deux électrons de valence sur une orbitale " s ", ainsi qu'une couche " d " qui peut être soit complète soit incomplète.
  $[Zn] = [Ar]\ 3d^{10}\ 4s^2$.
  $[Cd] = [Kr]\ 4d^{10}\ 5s^2$.
- **VI** : Un anion possédant six électrons de valence.
  $[Te] = [Kr]\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^4$.
  $[Se] = [Ar]\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^4$.

Donc la liaison II-VI résulte de l'hybridation sp^3 des orbitales atomiques, cette liaison est iono-covalente avec un caractère d'ionicité qui fournit aux semi-conducteurs II-VI une propriété remarquable : fortes interactions coulombiennes, alors que le caractère covalent leur impose la structure suivante : chaque élément II (respectivement élément VI) se retrouve dans un environnement tétraédrique d'élément VI (respectivement élément II). Les matériaux CdTe, ZnTe, CdSe, ZnSe sont des composés binaires, semi-conducteurs à gap

direct, dont la structure cristalline selon nos conditions de croissance est celle de la blende de zinc.
La maille blende de zinc se décompose en deux sous-réseaux cubiques faces centrées imbriqués, décalés d'un quart de la grande diagonale du cube, l'un étant occupé par les atomes VI (anions), l'autre par les atomes II (cations). Ainsi La structure blende de zinc apparaît comme un empilement de bicouches anion-cation appelées "monocouches" (MC). Le paramètre de maille du matériau, a, est l'arête du cube et vaut le double d'une monocouche (MC) (figure(1.4)).

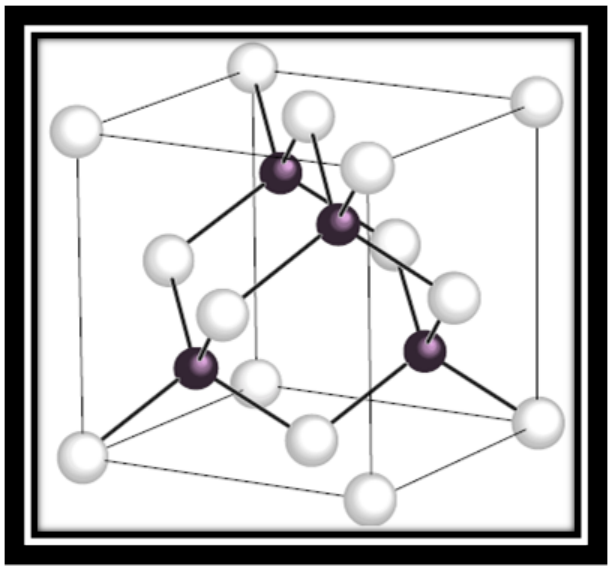


FIG. 1.4 – *Maille blende de zinc d'un semiconducteur II-VI binaire . Elle se compose de deux sous réseaux cubiques faces centrées, décalés d'un quart de la grande diagonale du cube et occupés l'un par l'anion et l'autre par le cation.*

Dans le cas des alliages ternaires, on substitue un élément de la matrice avec un autre atome de la colonne II ou VI. Le paramètre de maille varie linéairement avec la concentration de cet atome suivant la loi de Végard [VEG 21]. On utilise cette loi avec les composés étudiés dans ce travail. Dans le cas d'un alliage $A_{1-x}B_xC$:

$$a_{A_{1-x}B_xC} = (1-x)a_{A-C} + xa_{B-C}$$

Dans un semi-conducteur à bande interdite directe, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence correspondent au même vecteur d'onde K = 0. Près de ces extrema, la bande de conduction est formée d'orbitales de symétrie s, et la bande de valence est formée d'orbitales de symétrie p. La bande de valence est de dégénérescence 6, la dégénérescence est en partie levée par le couplage spin orbite Δ_{SO}

qui la décompose en un quadruplet Γ_8 (J = 3/2) et un doublet Γ_7 (J = 1/2), ce dernier se situant à plus basse énergie que le quadruplet Γ_8. La bande interdite est ainsi formée en K = 0 par le bas de la bande de conduction Γ_6 (J = 1/2) et par le haut de la bande de valence Γ_8. Le schéma simplifié de la structure de bande des composés à symétrie blende de zinc est présenté sur la figure(1.5) : structure de bande des semi-conducteurs directs dans l'approximation parabolique au centre de la zone de Brillouin.

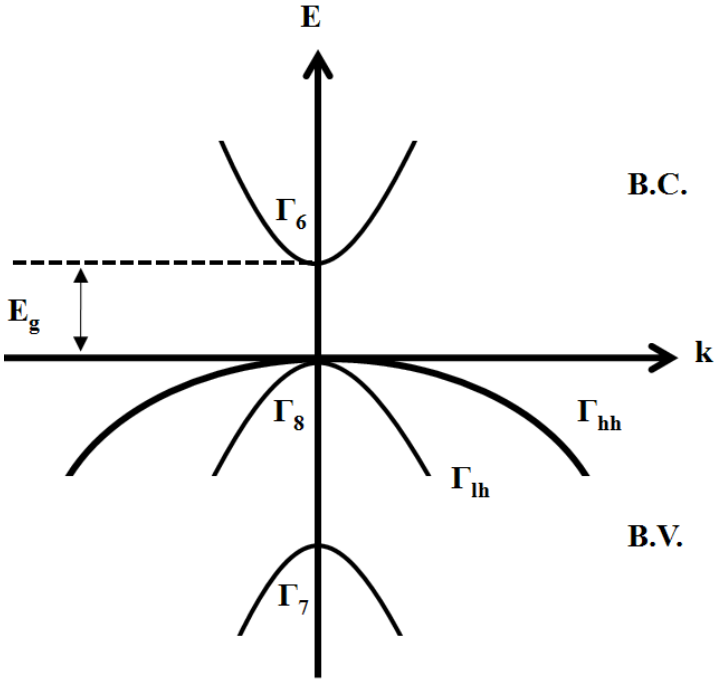


FIG. 1.5 – *Schéma simplifié de la structure de bande du semiconducteur directe dans l'approximation parabolique au centre de la zone de Brillouin.*

Contrairement au paramètre de maille, la bande interdite des alliages ternaires ne varie pas linéairement avec la composition entre les valeurs des deux matériaux binaires dont ils sont issus. La valeur de la bande interdite des alliages présentent une non-linéarité plus ou moins forte avec la composition suivant la nature des différents matériaux. On peut montrer [MAR 80] que l'origine de ce phénomène peut être attribuée au désordre local de l'alliage. Ainsi, des calculs de structures de bandes prenant en compte les configurations réelles des atomes en substitution sur le site cristallin permettent de déduire ces variations non-linéaires de la bande interdite en fonction de la composition du ternaire. Il a ainsi été démontré que la répartition des atomes substitutionnels sur des sites ordonnés localisés influe sur la courbure (ou "*bowing*") de l'énergie du gap de l'alliage. Ceci a été publié pour des alliages ayant le cation en commun par POON et al. [POO 95]. Pour ceux ayant un anion en commun [WEI 91], l'effet peut être encore plus marqué avec une relaxation

de la position des atomes afin de minimiser l'énergie totale du système : dans le cas des alliages $CdSe_xTe_{1-x}$ ($(ZnSe_xTe_{1-x})$) [WEI 91] ce minimum correspond à une structure AuCu-I, l'atome de Cd (Zn) se positionnant alors de façon à ce que la distance entre les liaisons Cd–Se et Cd–Te dans l'alliage soient égales à celle des semi-conducteurs CdSe et CdTe (ZnSe et ZnTe). Dans ce cas la structure de bande de l'alliage est caractérisée par un très grand facteur de courbure qui peut conduire à un gap de l'alliage plus petit que celui des deux semiconducteurs qui le constituent (voir figure(1.6)). Ces bandes interdites peuvent être approximées au moyen des formules suivantes (exprimées en eV) :

$$Eg_{Cd_{1-x}Zn_xTe} = 1.606 + 0.525x + 0.26x^2, \text{ à } 2K, [TYA74] \tag{1.1}$$

$$Eg_{ZnSe_{1-x}Te_x} = 2.820 - 1.935x + 1.507x^2, \text{ à } 5K, [BRA91] \tag{1.2}$$

$$Eg_{CdSe_xTe_{1-x}} = (1.511 \pm 0.001) - (0.813 \pm 0.004)x + (0.996 \pm 0.004)x^2, \text{ à } 300K, [BRI05] \tag{1.3}$$

$$Eg_{CdSe_xTe_{1-x}} = (1.511 \pm 0.001) - (0.539 \pm 0.004)x, x \leq 0.15, \text{ à } 300K, [BRI05] \tag{1.4}$$

La figure((1.6) - a) [POO 95] présente l'énergie de la bande interdite en fonction de la composition de $Cd_{1-x}Zn_xTe$ obtenue par des mesures optiques d'absorption et de photoluminescence à T =80 et 300K. Une faible non-linéarité est observée.
La figure((1.6) - b) [BRA 91] présente l'énergie de la bande interdite en fonction de la composition de $ZnSe_{1-x}Te_x$ obtenue par des mesures de photoconductivité et de photoluminescence à T =5K, la ligne solide correspond à l'équation (1.2).
La figure((1.6) - c) [BRI 05] présente l'énergie de la bande interdite en fonction de la composition de $CdSe_xTe_{1-x}$ obtenue par des mesures de photo réflectivité et de photoluminescence à T =300K, la ligne pointillé correspond à l'équation (1.3).
et de même la figure((1.6) - d) [BRI 05] présente l'énergie de la bande interdite en fonction de la composition de $CdSe_xTe_{1-x}$ obtenue par des mesures de photoréflectivité et de photoluminescence à T =300K, pour une composition en Se $x \leq 0.15$, la ligne pointillée correspond à l'équation (1.6).

La méthode d'investigation des propriétés optiques des matériaux mise en œuvre dans ce travail a été la photoluminescence.

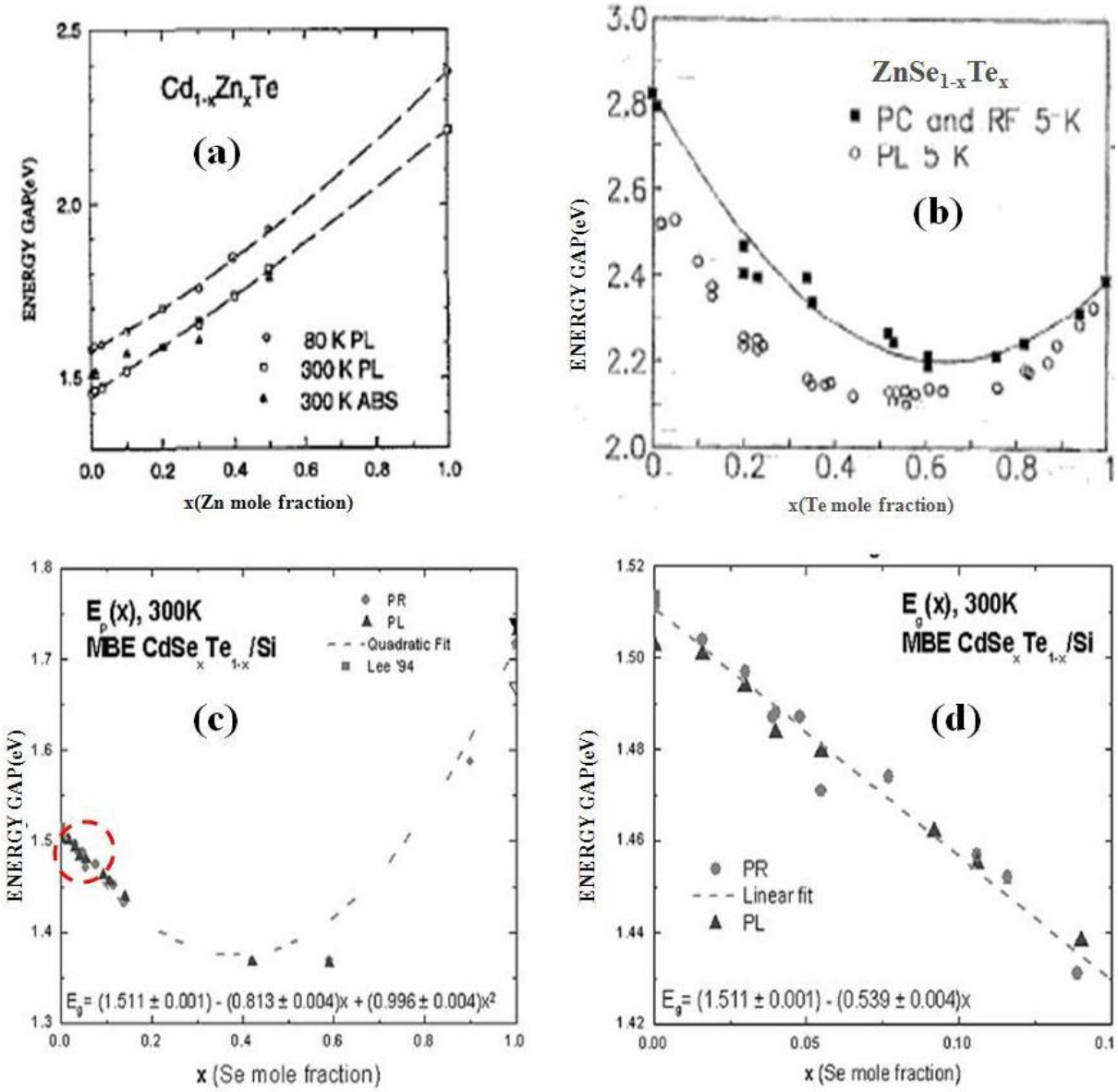


FIG. 1.6 – *Energie de la bande interdite en fonction de la composition x de l'alliage : a) $Cd_{1-x}Zn_xTe$ [POO 95], b) $ZnSe_{1-x}Te_x$ [BRA 91], c) $CdSe_xTe_{1-x}$ [BRI 05] et d) représente un agrandissement de la partie riche Te indiquée en pointillé sur la figure (c).*

1.3 Photoluminescence

La photoluminescence est un outil d'analyse non destructif, très performant pour caractériser les matériaux semiconducteurs. La photoluminescence résulte d'une recombinaison radiative après une excitation lumineuse (source laser). Toutefois ces processus radiatifs sont en concurrence avec différents processus de recombinaisons non-radiatives, suivant les températures de mesures.

Les recombinaisons radiatives peuvent être de deux types :

Emissions intrinsèques :

1. Recombinaison bande à bande : il s'agit de recombinaisons entre les états proches du minimum de la bande de conduction et du maximum de la bande de valence d'un semiconducteur à bande interdite [DEA 79]. L'énergie libérée lors de la recombinaison est égale à E_g.
2. Recombinaison d'un exciton libre : l'absorption d'un photon crée une paire électron - trou, liée par l'attraction coulombienne, ce qui entraîne la formation d'un état excité x, à une énergie de formation inférieure à l'énergie de la bande interdite du matériau qui porte le nom d'exciton. L'énergie de recombinaison des excitons libres est égale à $E_x = E_g - E_L$. E_L est l'énergie de liaison de l'exciton.

Emissions extrinsèques :

Recombinaison d'un exciton lié à une impureté : Quand des atomes différents des constituants du cristal semiconducteur se trouvent dans le matériau, ils peuvent introduire des niveaux énergétiquement favorables aux excitons (un défaut, des impuretés neutres ou ionisés, des impuretés isoélectroniques...). Ces impuretés induisent des états énergétiquement favorables pour les excitons. Cette localisation dans l'espace réel entraîne une délocalisation dans l'espace réciproque et par conséquent un recouvrement possible des fonctions d'ondes de l'électron et du trou. Ainsi une transition directe sera observée. Ceci sera encore plus vrai dans le cas d'une impureté isoélectronique.

Les recombinaisons non-radiatives les plus fréquentes sont :

- Les recombinaisons par émission des multi-phonons.
- Les recombinaisons Auger. L'effet Auger implique trois particules, donc l'énergie libérée, lors de la recombinaison d'une paire électron-trou, est transmise à un autre porteur de charge électrique.

La connaissance de l'ensemble des propriétés d'une hétérostructure requiert aussi la mise en œuvre de multiples techniques d'analyses structurales. Ces techniques sont typiquement la diffraction d'électrons rasants ou RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction), la diffration de rayon X, la microscopie électronique à balayage MEB ou SEM en anglais (Scanning Electron Microscopy), la microscopie tunnel ou STM (Scanning Tunneling Microscopy), la microscopie électronqiue à transmission ou TEM (Transmission Electronic Microscopy), la microscopie à force atomique AFM (Atomic Force Microscopy), la spectrométrie de masse d'ions secondaires SIMS (Secondery Ion Mass Spectrometry), ou encore le MEIS (Medium Energy Ion Scattering)... Celles de ses techniques utilisées dans ce travail seront introduites au fur et à mesure de leur apparition au cours du manuscrit.

Pour l'élaboration de ces hétérostructures, nous avons utilisé l'épitaxie par jets moléculaires (EJM ou MBE en anglais), une technique de croissance épitaxiale qui résulte de l'interaction entre un ou plusieurs flux d'atomes ou de molécules à la surface d'un substrat monocristallin. La MBE, malgré la simplicité du principe, est en fait, une technique de croissance très sophistiquée tant par l'instrumentation que par les techniques de l'ultra-vide.

1.4 Croissance épitaxiale par jets moléculaires

En 1975, la croissance épitaxiale par jets moléculaires a été développée par Cho et Arthur [CHO 75]. Malgré les débuts probablement difficiles, cette technique atteint aujourd'hui une maturité permettant la réalisation d'hétérostructures aux interfaces abruptes, avec un contrôle des épaisseurs déposées à l'échelle de la couche moléculaire : cette technique de croissance épitaxiale est un outil puissant de fabrication de structures complexes à base des matériaux variés.

1.4.1 Epitaxie par jets moléculaires conventionnelle

La description de cette technique et de l'appareillage qu'elle met en œuvre a fait l'objet de plusieurs revues [PLO 80][WOO 80-a][HER 89]. Nous nous contenterons d'aborder brièvement les aspects les plus importants. Le bâti d'épitaxie employé est un système commercial Riber 32P équipé d'un module de transfert " Modutrac " qui permet de préserver l'environnement ultra-vide de la chambre de croissance. Ce bâti principal, dédié aux II-VI, est relié par ultra-vide à un bâti III-V qui nous a servi à la préparation des substrats GaAs.

Cette méthode de croissance consiste à faire interagir avec la surface d'un substrat des jets d'atomes ou de molécules obtenus par sublimation de sources solides des éléments II et VI chauffés dans des creusets portés aux températures T_{II} et T_{VI}. En cours de croissance, les molécules ou les atomes sont tout d'abord adsorbés à la surface, puis diffusent afin de se placer sur les sites les plus favorables, ou se nucléent avec d'autres atomes présents à la surface du cristal. Enfin, les espèces non incorporées dans le réseau cristallin subissent une désorption thermique. Ces aspects cinétiques de la croissance épitaxiale par jets moléculaires ont été largement étudiés [FOX 81][GAI 87].
Les traits caractéristiques de cette technique de croissance, peuvent être résumés comme suit :

- Une température de croissance relativement basse, qui permet d'éviter les phénomènes d'interdiffusion en volume au cours de la croissance.
- Une faible vitesse de croissance qui permet un contrôle précis de l'épaisseur des couches déposées à l'échelle de la monocouche.
- Le flux de chacun des éléments peut être occulté en une fraction de seconde par un cache individuel sur le trajet du jet moléculaire correspondant. Ce qui permet *a priori* la réalisation d'interfaces extrêmement abruptes. Pour certains systèmes de matériaux, la raideur ultime de l'interface n'est en fait pas limitée par cet aspect technique de contrôle des épaisseurs et des compositions, mais par des effets plus fondamentaux comme la ségrégation aux interfaces de l'un des éléments. Les flux émis par les cellules Knudsen [KNU 09] sont mesurés par une jauge Bayart-Alpert placée dans la position qu'occupe le porte-échantillon en cours de croissance.
- Un environnement ultra-vide (10^{-10} Torr) pour une grande pureté des échantillons élaborés et qui permet la mise en œuvre de méthodes de contrôle *in-situ* :

  Un analyseur de gaz à sonde quadripolaire (QUAD) permettant l'analyse des gaz résiduels jusqu'à la masse 200. Il est principalement utilisé pour la vérification de la qualité du vide au sein de l'enceinte et pour la recherche de fuites par test à l'hélium.

  Un canon à électrons de haute énergie (30 KeV - diamètre du faisceau $100\mu m$) permettant d'observer, à tout instant sur un écran fluorescent, la figure de diffraction sur la surface en cours de croissance d'un faisceau d'électrons rasant. Cette technique appelée RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) ([HER 89], p. 121) est un outil important dans l'évaluation *in-situ* du dépôt.

1.4.2 Epitaxie par jets moléculaire modulée

D'autres techniques alternatives à l'épitaxie par jets moléculaires basées sur la modulation des jets moléculaires ont été introduites sous différents noms :

- MEE (Migration Enhanced Epitaxy)
- ALE (Atomic Layer Epitaxy)

La croissance par ces deux techniques peut être réalisée dans un bâti d'épitaxie conventionnel.

La technique MEE a été introduite par Horikoshi et al. pour pallier certains inconvénients de l'épitaxie par jets moléculaires conventionnelle [HOR 86][HOR 88]. Cette voie consiste en une interruption périodique du flux de l'élément VI pour une courte durée, au cours de la croissance d'une épitaxie par jets moléculaires conventionnelle. Ainsi, l'envoi des éléments II reste continu et typiquement chaque 10 secondes, pendant un court laps de temps, une quantité de l'élément VI est envoyé pour permettre la croissance.

La technique ALE a été introduite par l'équipe de Briones et ses collaborateurs [BRI 87][BRI 89]. Le régime ALE consiste en une déposition alternée des atomes d'éléments II et VI obtenus de deux sources solides élémentaires (exposition à un flux d'élément II – arrêt sous vide – exposition à un flux d'élément VI – arrêt sous vide). Cette croissance autorégulée, produit un certain nombre de monocouches par cycle selon la température du substrat. Lorsque la première couche d'atomes d'une des deux espèces réactives arrive à la surface, un plan atomique sous-jacent de liaisons fortes est formé. Si on observe un temps d'arrêt sous vide entre chaque pulse d'atomes, il y aura une désorption de l'excès d'atomes à la surface.

1.4.3 Choix du substrat

La croissance de tout type d'hétérostructure nécessite un choix et une préparation fine du substrat. Cette étape est primordiale, car c'est la surface du substrat qui va nous permettre de contrôler la nucléation et de démarrer ou non une croissance épitaxiale avec un contrôle du mode de croissance. Pour les échantillons à base de ZnSe nous avons utilisé comme substrat le GaAs et pour les échantillons à base de CdTe nous avons utilisé $\mathrm{Cd}Zn_{4\%}\mathrm{Te}$.

Pourquoi un substrat GaAs pour épitaxier ZnSe ?

Le choix du substrat GaAs à un double intérêt :

1. Son paramètre de maille est très voisin de celui de ZnSe (a_{GaAs} = 5.6537 $\AA$ et a_{ZnSe} = 5.6689 $\AA$) ce qui permet l'épitaxie des couches épaisses de très bonne qualité sans relaxation.
2. Son faible coût et sa grande disponibilité dans le marché comparé à ZnSe.

Les substrats GaAs utilisés sont des substrats commerciaux orientés (100). Ces substrats étant " epi-ready ", il n'y a pas besoin de leur appliquer un traitement chimique. Mais tout de même, leur surface est protégée par une couche d'oxyde, d'où la nécessité d'une étape de désoxydation. Dans le laboratoire, nous possédons un bâti d'épitaxie des semiconducteurs III-V relié par ultra-vide au bâti d'épitaxie des semiconducteurs II-VI. Cette configuration nous permet de désoxyder les substrats de semiconducteur III-V et de préparer leur surface par une reprise d'épitaxie GaAs/GaAs qui permet entre autre de maîtriser la reconstruction de surface de GaAs avant d'élaborer le matériau II-VI.
Les substrats sont collés par capillarité à l'indium sur des portes échantillons en molybdène (matériau non polluant et peu volatile à la température de travail) à une température d'environ 200°C (température de fusion de l'indium est 167°C). Une fois que le substrat est introduit dans la chambre d'épitaxie, sa température est montée à 400°C sous vide. Au delà de cette température une montée par palier est adoptée, en exposant la surface à un flux d'arsenic. A partir d'une température de 600°C, on surveille plus attentivement l'évolution de l'état de la surface par diffraction d'électrons rasants (RHEED). Un changement clair d'un diagramme de RHEED flou à un RHEED ponctué intense a lieu lors de la désoxydation (voir figure(1.7)). Après une attente d'environ 10 minutes à la température de désoxydation pour éliminer toute trace d'oxyde, on démarre la croissance homoépitaxiale d'une couche de GaAs en ouvrant le cache de Ga, pour améliorer l'état de la surface. Une couche épaisse de GaAs d'environ 0.8 à 1 μm d'épaisseur est épitaxiée à une vitesse de l'ordre de 1 MC/s contrôlée par le flux de Ga. La croissance est toujours en excès de flux d'arsenic. Cet excès d'arsenic dans les étapes de désoxydation et de croissance est là pour réduire les effets de l'évaporation non congruente de GaAs.
Lors de la désorption de la couche d'oxyde deux étapes se présentent :

1. Une désorption complète de l'oxyde d'arsenic est obtenue entre 300°C et 400°C. Des lacunes d'arsenic se produisent alors. En effet, à cette échelle de température, l'oxyde de gallium est toujours présent à la surface et a un rôle encapsulant qui empêche toute adsorption d'arsenic [CON 85].

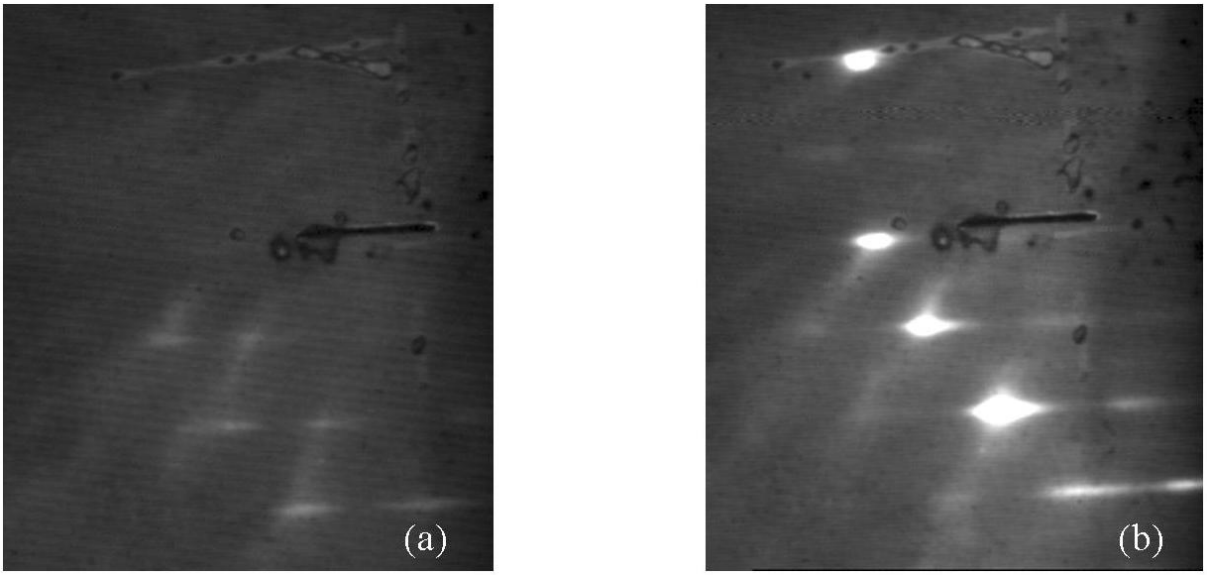


FIG. 1.7 – *Evolution du diagramme RHEED pendant la désorption de l'oxyde natif: (a) avant désoxydation, le RHEED est flou et peu intense, (b) pendant la désoxydation, des tâches plus intense apparaissent, révélant la surface cristalline de GaAs.*

2. Entre 550°C et 600°C, l'oxyde de gallium est éliminé. Sous vide, on note un départ considérable de l'arsenic contenu dans le volume [CON 85].

Au delà de 600°C, le composé GaAs est instable. Une forte désorption d'arsenic se produit et introduit un excès de gallium à la surface observé sous forme de gouttelette. Pour éviter ce problème, un excès de flux d'arsenic est nécessaire pour assurer un bon équilibre de désorption des deux éléments et préserver une surface de bonne qualité.

La structure cristallographique de la surface du substrat joue un rôle essentiel dans le déroulement de l'épitaxie. Elle est définie par ce que l'on appelle la reconstruction de surface. La reconstruction initiale intervient en particulier au cours de la formation de l'interface III-V / II-VI, en déterminant les liaisons chimiques entre la couche et le substrat. Avoir une reproductibilité des systèmes fabriqués nécessite de maîtriser parfaitement l'état de surface du substrat. Pour les composés GaAs plusieurs possibilités de reconstructions ont été observées [RAN 81], figure(1.8).
Dans nos conditions de croissance, on a cherché à élaborer des couches GaAs dont la surface est reconstruite (2x4) sous arsenic (figure(1.9)). Une telle reconstruction permet d'avoir une bonne interface lors de la croissance de ZnSe/GaAs.

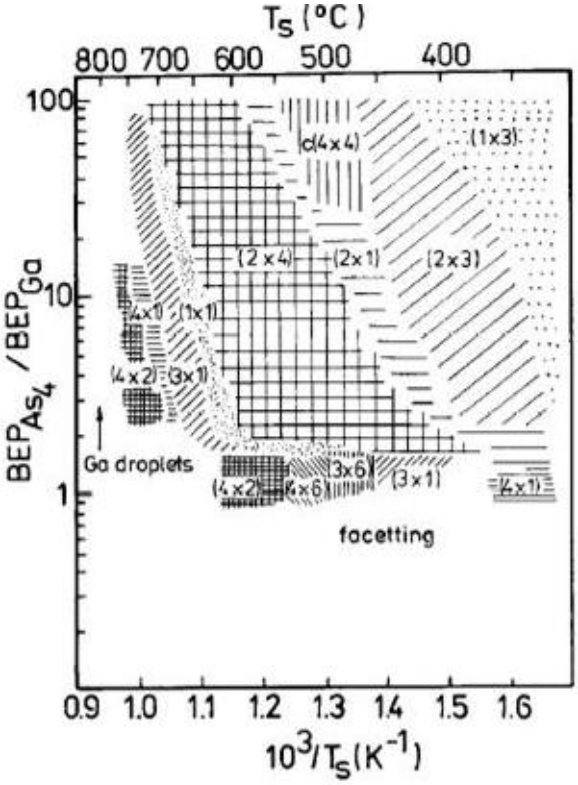


FIG. 1.8 – *Diagramme de phase de la surface d'une couche de GaAs (001) élaborée sur GaAs [DÄW 90].*

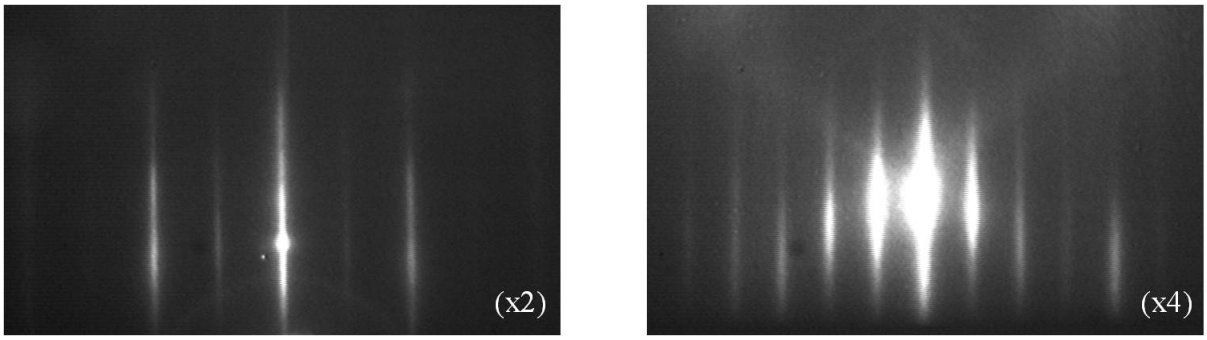


FIG. 1.9 – *Reconstruction* 2×4 *observée dans le cas de la croissance de GaAs sur GaAs, en condition riche As.*

Pourquoi un substrat $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ pour élaborer CdTe ?

Nous avons choisi d'élaborer des hétérostructures $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te/CdTe : Se/$ $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ où l'alliage $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ joue le rôle d'une barrière de potentiel pour un puits quantique CdTe peu contraint, pour révéler au mieux les différentes caractéristiques du système CdTe : Se (présenté plus loin au chapitre V).
Le choix d'un substrat $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ orienté (001) nous a permis une croissance homoépitaxiale de la première barrière.
La préparation de la surface des substrats pour recevoir une couche épitaxiée est achevée par un traitement chimique donnant des résultats reproductible [LEN 89]. Les substrats sont dégraissés dans des bains successifs de trichloroéthylène chaud et froid, d'acétone et d'isopropanol. Ensuite, ils subissent une attaque chimique dans un mélange brome-méthanol en deux temps :

1. une première attaque chimique pour éliminer les zones de défauts créés par le polissage mécanique.
2. une deuxième attaque afin d'éliminer la couche d'oxyde formée en surface lors du collage au gallium sur les portes-substrats en molybdène.

Les substrats ainsi préparés, sont transférés dans un bain d'isopropanol dans un système d'accès sécurisé (SAS) en surpression d'azote vers l'ultra-vide. Enfin, ils sont introduits dans la chambre d'épitaxie sous ultravide avec une montée progressive de leurs températures pour permettre un dégazage de toute impureté résiduelle à la surface.

1.5 Conclusion

Dans ce chapitre introductif, nous avons évoqué brièvement les différents matériaux et les principales techniques employées pour mener à bien notre projet de recherche.
Dans les chapitres suivants nous allons entrer très en détail dans les phénomènes liés à la croissance MBE et aux propriétés de la luminescence d'hétérostructures alliant tellure et sélénium : puits et boîtes quantiques ZnTe/ZnSe, dopage isoélectronique planaire de CdTe par sélénium.

Chapitre 2

Formation d'îlots nanométriques de ZnTe sur ZnSe

"La simplicité c'est l'élégance d'un véritable cuisinier"

La formation des nanostructures semi-conductrices 0D fait l'objet de très nombreuses études depuis une dizaine d'années. Ceci est dû à leur potentiel pour le développement futur de l'électronique et l'optoélectronique. Les premières boîtes quantiques ont été développées par des techniques lithographiques appliquées à des hétérostructures 2D. Il s'est toutefois avéré que ces procédés induisent de nombreux défauts cristallins qui nuisent énormément aux propriétés optiques de ces boîtes. Par la suite beaucoup d'autres méthodes ont été mises en œuvre comme l'épitaxie sur des substrats gravés, par exemple, ou bien des synthèses de nanocristaux par voie chimique. Une autre voie qui a été et reste très suivie est la croissance dite "auto-organisée" d'îlots à partir de couches minces épitaxiées fortement contraintes. Plusieurs travaux ont démontré la possibilité de fabriquer des nanostructures grâce à des îlots "naturels" qui apparaissent spontanément lors de la croissance épitaxiale de matériaux contraints, par exemple, InAs contraint sur GaAs [MAR 94] ou Si/Ge [SCH 95]. Ce processus présente l'avantage de ne pas induire de dommage dans la structure. Mais il s'avère que ce comportement basé sur la relaxation des contraintes dans les hétérostructures est lié directement à la nature des semiconducteurs

en question, et le mécanisme de formation d'îlots n'est pas toujours présent. C'est en particulier le cas de la majorité des semiconducteurs II-VI pour lesquels la relaxation est préférentiellement basée sur des dislocations [CIB 91].

Dans ce chapitre, nous présenterons l'idée centrale qui est de faire, par épitaxie par jets moléculaires, une croissance auto-organisée de structures ZnTe/ZnSe de basse dimensionnalité. Nous nous sommes intéressés à comprendre les conditions qui contrôlent l'apparition d'une transition morphologique et également sa nature dans le cas de nos matériaux. Généralement, la possibilité de former des îlots est dépendante dans ces grandes lignes du mode de croissance observé [HER 89]:

- la croissance de type Volmer-Weber : par exemple, si on essaie de faire pousser du plomb sur du graphite, il se forme des gouttes très semblables à des gouttes d'huile au fond d'une casserole.
- la croissance de type Franck-Van der Merwe : une croissance couche par couche. Par exemple, les gaz rares adsorbés sur le graphite forment des monocouches, puis éventuellement des multicouches qui s'étalent bien [FRA 49].
- la croissance de type Stranski-Krastanow : l'adsorbat forme une ou deux monocouches (parfois plus) puis se met en boules [STR 38].

Nous nous sommes attachés à découvrir le mode de croissance qui règne dans le cas des hétérostructures ZnTe/ZnSe. Pour cela, nous allons étudier en détail le cas d'une couche mince de ZnTe épitaxiée sur ZnSe avec comme objectif final l'obtention de boîtes quantiques ZnTe/ZnSe.

2.1 Etude expérimentale de la relaxation ZnTe/ZnSe

Dans le cas du couple ZnTe/ZnSe, nous avons systématiquement observé un démarrage de croissance bidimensionnelle. Dans un tel cas, l'hétéroépitaxie est limitée, à cause du désaccord de paramètre de maille, à une épaisseur de couche contrainte inférieure à une certaine épaisseur critique. Pour une épaisseur de couche inférieure à cette épaisseur critique, les couches épitaxiées sont pseudomorphes au substrat. Pour une épaisseur épitaxiée supérieure à l'épaisseur critique, on attend un phénomène dit de relaxation des contraintes. Ce phénomène peut être de deux types :

- Soit une relaxation plastique entraînant la formation de dislocations à l'interface des couches épitaxiées.

– Soit une relaxation élastique qui conduit à un changement de morphologie de la surface de la couche épitaxiée. Ce mode de croissance est notamment recherché pour l'élaboration de nanostructures quantiques, îlots quantiques, fils quantiques.

Donc effectivement, la différence de paramètres de maille entre deux semiconducteurs est un paramètre qui joue un rôle important dans la possibilité, ou non, de former des nanostructures. Ainsi, élaborer des îlots quantiques ZnTe/ZnSe nécessite tout d'abord une détermination de son mode de relaxation, et de définir son épaisseur critique en plus d'une connaissance globale concernant les conditions de croissance optimales de telles hétérostructures. Pour avoir accès à ces différentes informations concernant le système élaboré, la croissance est contrôlée par le RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction). Le RHEED est une technique de caractérisation *in-situ*, non destructive, permettant de suivre en temps réel l'évolution de l'état de la surface et d'accéder à de nombreuses informations telles que la qualité structurale, le mode de croissance, le mode de relaxation, le paramètre de maille de la couche déposée. Nous nous appuyerons aussi sur une méthode de caractérisation structurale *ex-situ*, la microscopie à force atomique (AFM).

2.1.1 Détermination de l'épaisseur critique de ZnTe/ZnSe

Qu'est ce que l'épaisseur critique?

Lors du dépôt d'un matériau A sur un substrat B, de paramètre de maille différent, dans un premier temps, les atomes déposés s'adaptent à la structure cristalline du matériau B. Dans le cas où la maille du matériau A est plus grande (respectivement plus petite) que celle du matériau B, le côté de la maille parallèle à l'interface s'adapte à la maille du matériau B, mais le côté de la maille perpendiculaire à l'interface s'allonge (se rétrécit). Ce cas correspond à une contrainte en compression (en tension) qui s'accompagne d'une accumulation d'énergie élastique. C'est par exemple le cas des puits ZnTe ($a_{ZnTe} = 6.1032$ $\AA$ [LAN 82]) sur une couche de ZnSe ($a_{ZnSe} = 5.6689$ $\AA$ [GAI 92]) (figure(2.1)). Mais lorsque l'épaisseur du cristal augmente, à un certain moment, les propriétés intrinsèques de A l'emportent sur celles imposées par la couche de départ B : afin de minimiser l'énergie élastique emmagasinée par le système, les atomes reviennent à la structure du matériau pur A : d'où la notion d'épaisseur critique. Nous prendrons comme définition de l'épaisseur critique, l'épaisseur au delà de laquelle le paramètre de maille dans le plan du matériau A, contraint sur B, ne s'accorde plus totalement à B.

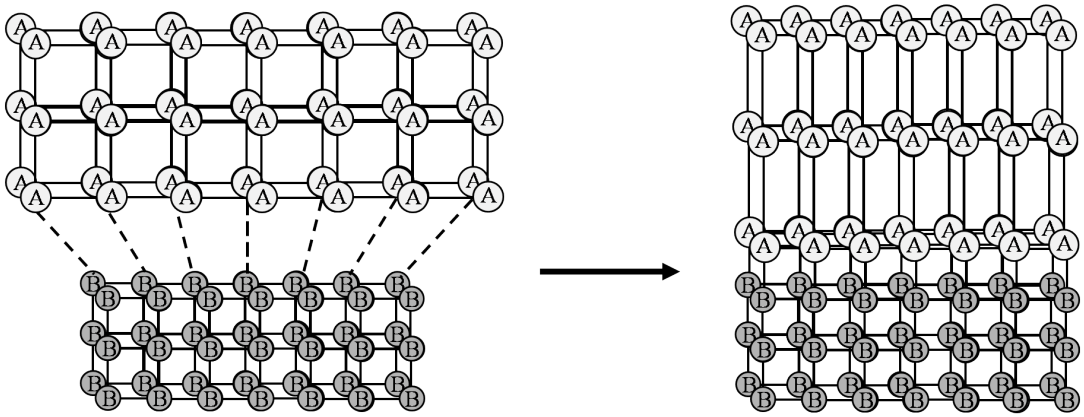


FIG. 2.1 – *Schéma descriptif d'une contrainte en compression lors d'une épitaxie d'un matériau A sur un matériau B tel que $a_A > a_B$, le côté de la maille A parallèle à l'interface s'adapte à la maille du matériau B, mais le côté de la maille perpendiculaire à l'interface s'allonge.*

Une première étude consiste à déterminer l'épaisseur critique du système ZnTe/ZnSe. Les couches ZnTe étudiées dans ce manuscrit ont été élaborées soit par ALE (Atomic Layer Epitaxy) pour son avantage d'extrême contrôle de l'épaisseur déposée à l'échelle du plan atomique, soit plus conventionnellement par MBE. Dans le cas de la MBE, le dépôt de la couche ZnTe a été réalisé en utilisant comme sources ZnTe et Zn. L'observation de la relaxation du paramètre de maille est réalisée en enregistrant le diagramme du RHEED tout au long de la croissance de la couche de ZnTe et plus particulièrement en suivant l'évolution de la distance entre les tiges de diffraction de premier ordre qui permet de remonter à la variation du paramètre de maille dans le plan du cristal à chaque instant (figure(2.2) - b). En effet, les tiges de diffraction sont des lignes perpendiculaires à la surface de l'échantillon dont la séparation dans l'espace réciproque est représentative de l'inverse de la distance entre les colonnes d'atomes parallèles au faisceau d'électrons (figure(2.2) - a).

Nous observons que ces mesures présentent deux aspects différents suivant qu'elles sont prises pendant une croissance en ALE ou en MBE. La figure(2.3) souligne cette différence d'aspect de mesure. On voit clairement dans le cas de l'ALE la variation d'intensité du signal suivant les différentes étapes du cycle (sous Zn, sous vide, sous Te, sous vide).
A une température de croissance de 280°C, les mesures de la variation du paramètre de maille en fonction du temps présentent une montée brutale du signal durant la croissance en :

– ALE : au bout de quatre cycles,

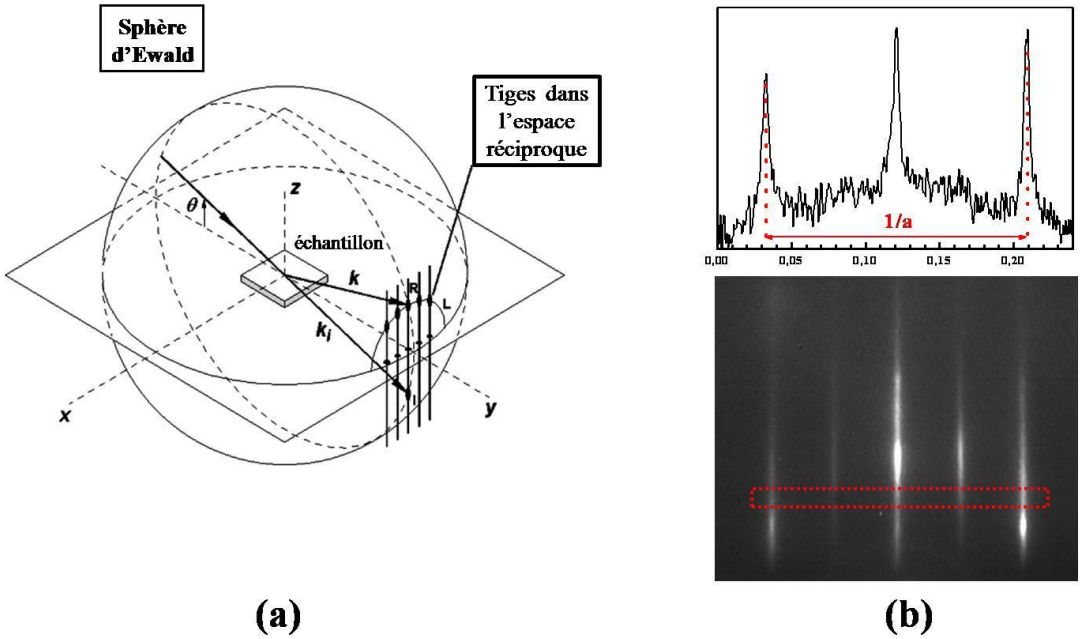


FIG. 2.2 – *RHEED : (a) La distance entre les tiges de diffraction est proportionnelle à l'inverse du paramètre de maille, (b) l'enregistrement de la variation de cette distance au cours de la croissance nous donne accès à la variation du paramètre de maille à la surface.*

– MBE : au bout de deux monocouches, avec une vitesse de croissance de l'ordre de 0.4 MC/s.

La relaxation des contraintes tend à une relaxation totale d'environ 7% (désaccord de paramètre de maille dans l'hétérostructure ZnTe/ZnSe) à partir de 8 cycles (respectivement 4 MC) d'ALE (respectivement MBE). L'enregistrement de l'intensité en ALE ne présente pas de périodicité d'intensité à l'échelle de plusieurs cycles qui permettrait de déterminer la vitesse de croissance par cycle d'ALE, comme cela a été fait lors d'études sur le système CdTe/ZnTe [HAR 96,97]. Alors, afin d'exprimer les cycles en valeur de monocouches (MC), on a fait l'hypothèse que l'épaisseur critique était caractéristique du système et indépendante du mode de croissance, comme observé pour les systèmes CdTe/ZnTe [TIN 03] et CdSe/ZnSe [ROB 05]. Ceci mène à une autorégulation de 0.5 MC/cycle suite à la comparaison entre les expériences MBE et ALE .

2.1.2 Effet de la température de croissance sur l'épaisseur critique en mode ALE

La température du substrat est l'un des principaux pilotes de la croissance cristalline. Etant un paramètre caractéristique des matériaux utilisés, il est nécessaire de sonder les conséquences de la température du substrat tout en restant dans la plage de température

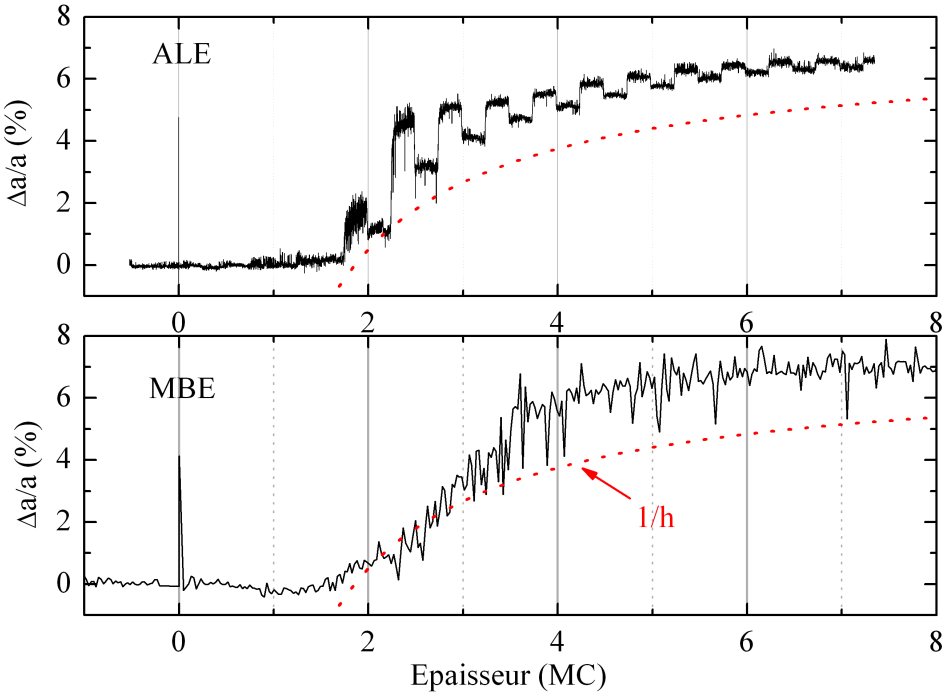


FIG. 2.3 – *Variation du paramètre de maille au cours de la croissance d'une couche ZnTe sur une couche de ZnSe: en ALE et MBE à T = 280°C.*

de croissance pour laquelle on obtient une bonne qualité cristalline de ZnTe/ZnSe. Ainsi, nous allons maintenant étudier l'influence de la température de croissance sur la relaxation en ALE. Cette étude va nous donner le seuil à partir duquel la température aura des effets sur la relaxation indiquant l'intervention de différents phénomènes physiques et un éloignement des conditions optimales de croissance.

Nous avons réalisé plusieurs échantillons en faisant varier uniquement la température du substrat. Les mesures ont été réalisées tout en enregistrant la variation de l'intensité de la tâche spéculaire du signal RHEED, qui reflète l'état de la surface. Lors d'une atteinte d'équilibre thermodynamique de la surface, un plateau d'intensité constante est observé. C'est pourquoi les expériences ont été faites avec différentes durées par cycle ALE afin de respecter le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre selon la température de croissance. Ainsi, les mesures obtenues sont fiables et comparables. Nous avons reporté sur la figure(2.4) la relaxation du paramètre de maille de ZnTe exprimée en nombre de cycles d'ALE en fonction de la température de croissance. Il apparaît que l'augmentation de la température de croissance induit un retard de début de relaxation au dessus d'une température de 280°C (région III). En revanche, au dessous de 280°C le seuil de relaxation est constant (région II). Une légère accélération apparaît à 200°C, mais c'est la limite basse température que l'on a pu étudier (région I). A une température de 180°C, on n'a plus de

signal significatif du RHEED. En effet, plus la température de croissance est basse et moins les espèces déposées vont diffuser en surface pour trouver un site de nucléation. Donc, la surface devient rugueuse, ce qui entraîne une perte de signal RHEED. En revanche, au delà d'une température de 340°C, la relaxation devient de plus en plus longue à atteindre. Afin d'expliquer ce phénomène deux hypothèses sont proposées :

1. La température est un vecteur essentiel de l'interdiffusion à l'interface d'une hétérostructure. Ceci nous a incité à penser qu'à une haute température, un alliage $ZnSe_{1-x}Te_x$ pouvait se former. Ceci conduirait alors à une réduction du désaccord du paramètre de maille dans le système et à une augmentation de l'épaisseur critique apparente.
2. La haute température favorise la désorption des atomes à la surface, d'où une perte de matière et une nécessité de plus de cycles ALE afin d'atteindre l'épaisseur critique. Ceci conduit à une apparence d'augmentation de ce dernier.

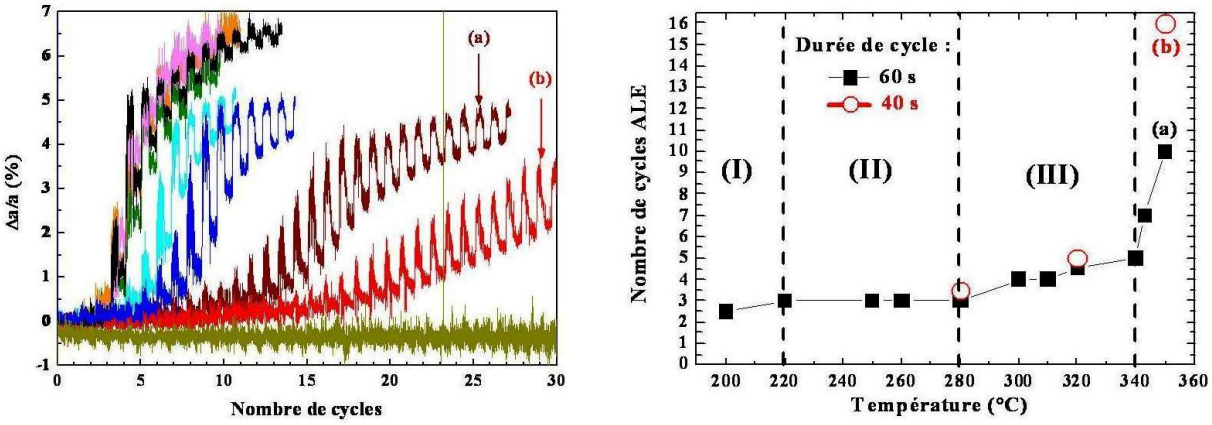


FIG. 2.4 – *Figure de gauche : évolution du seuil de relaxation d'une couche de ZnTe déposée sur ZnSe en fonction: de la température (de gauche à droite: 220, 250, 260, 280, 320, 340, 350 (a,b) et 367°C). Les mesures sont réalisées pour une durée de cycle de 60 s sauf dans le cas 350°C - (b) et pour les cercles de la figure de droite est réduite à 40 s.*

L'hypothèse de l'interdiffusion nous paraît peu probable compte tenu du faible coefficient d'interdiffusion D= 3,6.10^{-21} cm^2/s [IMA 88]. On remarque qu'à une température constante de 350°C, si on diminue les durées d'exposition de la surface à un flux de Zn ou de Te : 20 secondes (figure(2.4)- courbe (a)) à 10 secondes (figure(2.4) - courbe (b)) tout en conservant une même durée de temps mort, on aura une relaxation au bout du 16ème cycles (cercle figure(2.4)) au lieu du 10ème (carré figure(2.4)), ce qui met en évidence l'effet de désorption. Donc, à haute température la désorption induit une diminution de nombre de monocouches déposées par cycle ALE.

Nos résultats peuvent donc être interprétés comme étant représentatif d'une épaisseur

critique quasi-constante mais avec une évolution du nombre de MC par cycle en fonction de la température. On observe en particulier un palier à environ 0.5 MC/cycle entre 220°C et 280°C. Ce type de comportement par palier a été observé dans la littérature pour différents semi-conducteurs élaborés en ALE, par exemple CdTe (110) [HAR 96], CdTe (111) [FAS 88] et GaAs [HIR 99].

Pour nous affranchir de tout éventuel problème dû aux températures de croissances élevées, on a choisi une température de croissance de l'ordre de 280°C, température seuil, ou inférieures (figure(2.4)).

2.1.3 Mode de relaxation

A- Analyse in-situ

La figure(2.3) présente un phénomène intéressant de relaxation quelque soit le mode de croissance, ALE ou MBE : on observe une abrupte variation du paramètre de maille dans le plan au dessus de l'épaisseur critique (2 MC). Ce comportement est assez différent de ce qui est connu pour la plupart des hétérostructures de semiconducteurs II-VI de fort désaccord de paramètres de maille, où la variation du paramètre de maille est proportionnelle à l'inverse de l'épaisseur déposée signalant une relaxation plastique. Dunstan et al. présente un modèle géométrique décrivant ce mode de relaxation [DUN 91] : le taux de relaxation plastique suit l'inverse de l'épaisseur déposé (1/h). La figure((2.5) - a) présente un exemple de ce type de relaxation dans un système CdTe/ZnTe [TIN 03]. A l'opposé, la relaxation du système ZnTe/ZnSe semble plutôt être une relaxation élastique avec changement de morphologie de surface comme c'est le cas dans le système III-V, InAs/GaAs (figure(2.5) - b) [AKI 99]. Une relaxation similaire a aussi été observée pour le système ZnTe/GaAs [ETG 93].

Nous allons donc analyser les changements de morphologie de surface au cours de la relaxation en interrompant la croissance à différentes épaisseurs.
Une première approche consistera à utiliser à nouveau le RHEED, mais cette fois-ci pour les informations qualitatives qu'il apporte sur la surface. Comme nous l'avons évoqué plutôt, le RHEED est une technique avec un potentiel d'analyse en temps réel de la morphologie des surfaces. Il nous permettra d'étudier l'évolution de la surface du cristal en cours de croissance et permet d' identifier facilement une surface lisse d'une surface rugueuse (présence des îlots en surface). Les électrons sont diffractés par les atomes de la surface. Une diffraction dans la surface révèle une surface 2D suivant un cliché de lignes droites, alors qu'une diffraction dans le volume révèle une surface 3D suivant un cliché ponctué.

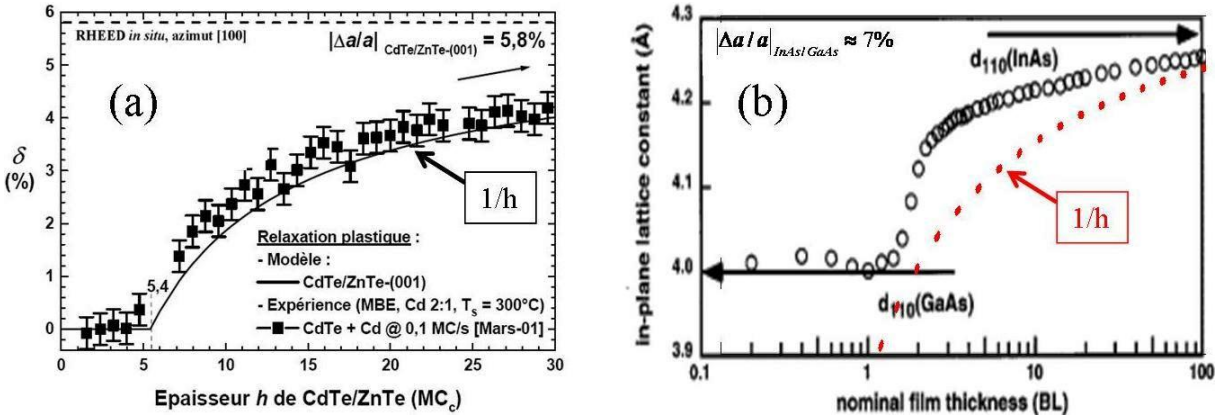


FIG. 2.5 – *Variation du paramètre de maille en fonction de l'épaisseur dans le cas du système : a) CdTe/ZnTe [TIN 03] et b) InAs/GaAs [AKI 99].*

La figure(3.1) présente une étude de l'évolution de l'état de la surface en enregistrant des images de diffraction RHEED au cours de la croissance de quatre échantillons dont la structure est identique : ZnTe/ZnSe/GaAs. Le seul paramètre qui varie d'un échantillon à l'autre est l'épaisseur nominale de la couche ZnTe : 2, 4, 5 et 6 MC. Cette figure présente l'état de la surface de chaque échantillon à chacune des étapes suivantes :

a- Un tampon de GaAs épitaxié sur un substrat GaAs. Les lignes de diffraction intermédiaires décrivent la reconstruction de la surface qui est (2x4),
b- fin de croissance de la couche ZnSe (80 nm),
c- après le dépôt d'une couche de ZnTe, d'épaisseur nominale 2 MC, 4 MC, 5 MC et 6 MC,
d- évolution de la surface de ZnTe après un traitement qui consiste à déposer et sublimer du Te amorphe.

Oublions pour l'instant l'étape (d) qui sera expliquée dans la suite de ce chapitre (paragraphe(2.2.4)). Le suivi des étapes (b) et (c) révèle le mode de relaxation selon l'épaisseur de la couche ZnTe déposée. Un diagramme 2D mais diffus est observé pour un dépôt de 2 MC de ZnTe juste avant que la relaxation n'ait lieu. A partir de 4 MC, les tiges ne sont plus continues. Elles sont plutôt une suite des traits larges de plus en plus nets pour les épaisseurs 5 et 6 MC. Une telle évolution révèle un changement de la morphologie de la surface qui n'est plus lisse. En revanche, un passage d'un cliché de RHEED sous forme de tige à un cliché RHEED ponctué mettant en évidence une transition 2D-3D n'est pas révélé clairement, comme c'est généralement le cas pour les semiconducteurs III-V (exemple le système InAs/GaAs [GER 95]). Le cas que nous observons est comparable à celui des hétérostructures II-VI/III-V par exemple ZnTe/GaAs. Ceci met en doute l'hypothèse de

relaxation élastique purement de type Stranski-Krastanow pour laquelle on attend un diagramme de diffraction clairement ponctué. Or l'hypothèse d'une relaxation plastique a été mise à l'écart, vu les résultats de variation de paramètre de maille très rapides ($\neq 1/h$) présentées au paragraphe précédent. Cet ensemble de résultats décrit donc un mode de relaxation qui ne s'interprète pas simplement comme un mode plastique ou un mode Stranski-Krastanow standard, mais qui perturbe malgré tout la morphologie de surface. Pour comprendre, toutes ces analyses déduites des études RHEED, nous avons étudié par une autre technique l'état de la surface d'un échantillon de 4 MC de ZnTe/ZnSe où la relaxation est presque totale. Dans ce cas d'échantillon, le diagramme RHEED présente des tiges avec modulation, c'est à dire une "tendance 3D".

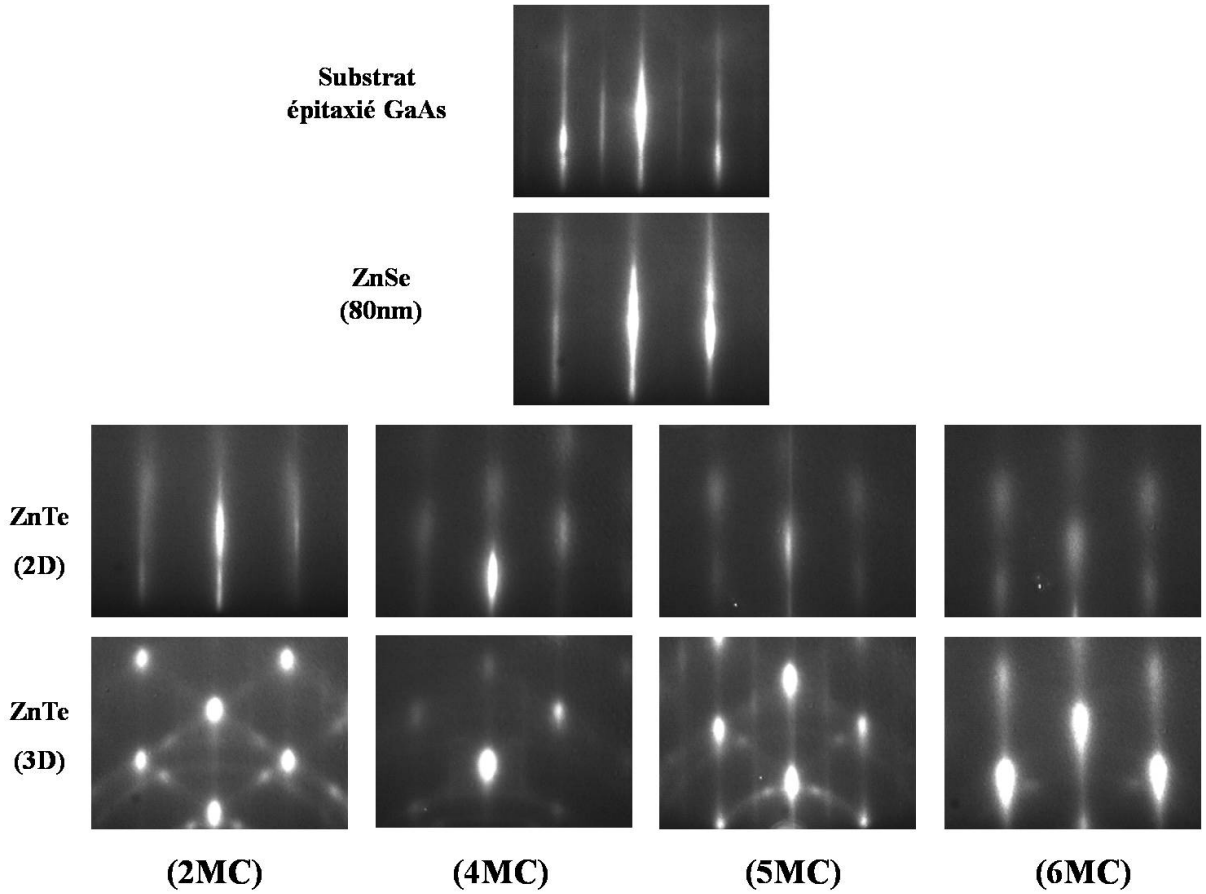


FIG. 2.6 – *Variation du Diagramme RHEED et suivi de l'état de la surface de quatre échantillons suivant les différentes étapes d'élaboration des hétérostructures ZnTe/ZnSe/GaAs.*

B- Analyse ex-situ

Intéressé par l'identification du mode de relaxation que révèle les études de RHEED portant sur la variation du paramètre de maille au cours de la croissance de ZnTe/ZnSe, on a cherché à confirmer notre hypothèse d'une relaxation par changement de morphologie et non pas par formation de dislocations. Notre approche est basée sur des mesures structurales sur une couche relaxée de 4 monocouches de ZnTe déposée sur ZnSe, à l'aide de la microscopie à force atomique (AFM).

Microscope à force atomique

Le microscope à force atomique (AFM) est une technique qui présente un grand intérêt pour étudier les surfaces à l'échelle nanométrique. L'AFM est équipé d'une pointe sonde supportée par un micro-levier flexible. Deux modes de fonctionnement sont distingués :

- le mode contact : les images sont obtenues en déplaçant la pointe parallèlement à la surface, de façon à ce que la répulsion exercée par celle-ci reste constante au cours du balayage.
- le mode non-contact : le levier vibre à une fréquence proche de sa résonance. Les caractéristiques de l'oscillation sont modifiées en présence de la surface. Les images sont obtenues en maintenant par exemple l'amplitude ou la fréquence de l'oscillation constante.

Sugawara et al. [SUG 96] ont démontré la possibilité d'obtenir une résolution atomique de façon fiable et répétitive en travaillant également en mode non-contact et sous ultravide. Le fonctionnement en mode non-contact est vraisemblablement la seule façon d'obtenir la résolution atomique vraie, car dans ce cas les forces d'interactions suffisamment faibles permettent à un atome unique en bout de pointe de sonder les atomes de la surface.
Dans notre cas, les mesures ont été prises avec un Nanoscope IV, à l'air avec le mode non-contact (nommé "tapping mode"). Les pointes utilisées sont des " Veeco TESP-SS" (super sharp) de rayon de courbure, compris entre 2 et 5 nm. Pour un objet rugueux à l'échelle de la pointe la résolution pourra être de l'ordre du rayon de courbure de la pointe, c'est à dire de quelques nanomètres. Mais pour une surface moins rugueuse la résolution pourra dépasser quelques dizaines de nanomètres selon la géométrie de la pointe. Grâce au faible rayon de courbure des pointes utilisées, on a une bonne résolution de nos mesures. Afin d'éviter le plus possible tout type de contamination et d'oxydation, les mesures AFM ont été réalisées immédiatement lors de la sortie des échantillons de l'ultra-vide tout en prenant la précaution de transporter l'échantillon sous atmosphère d'azote du bâti d'épitaxie au microscope. Une image réalisée par AFM de 4 MC de ZnTe élaborée

en ALE sur une couche de ZnSe (figure(2.7)), montre une surface avec des ondulations de période moyenne de l'ordre de 300 nm et d'une amplitude moyenne de l'ordre de 2 nm. Ces ondulations ont tendance à s'orienter selon la direction faisant un angle $\theta = 60°$ avec les bords de l'image (directions de clivage [110] et $[1\bar{1}0]$). Cette image confirme l'hypothèse d'un changement de la morphologie de la surface lors de la relaxation et signale une mode de relaxation qui rappelle qualitativement Stranski-Krastanow, mais à une échelle non compatible avec la formation de boîtes quantiques.

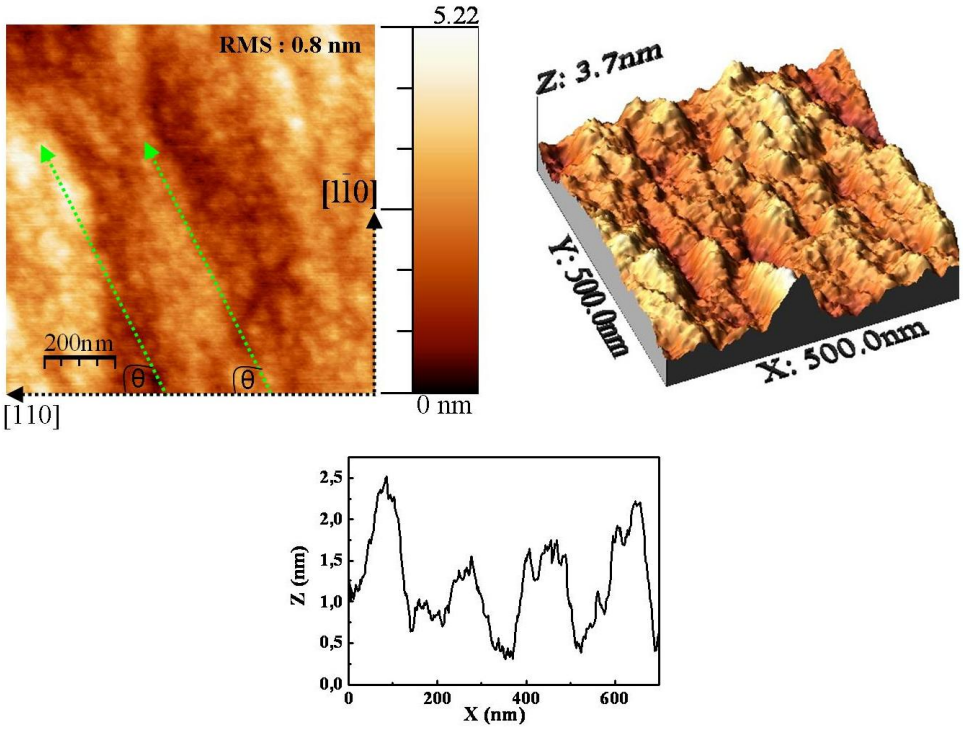


FIG. 2.7 – *Image AFM (1 µm× 1 µm) en fréquence et de (500 nm ×500 nm) présentée en 3D de 4 monocouches de ZnTe déposées sur ZnSe et le profil d'une coupe de la surface présentant de larges ondulation (θ = 60°) : relaxation de Grinfeld.*

Conclusion

Finalement le modèle de relaxation le plus proche de celui observé dans l'hétérostructure ZnTe/ZnSe, où le système tend à minimiser son énergie en formant des ondulations, est connu sous le nom d'instabilité de Grinfeld [GRI 86] : pour un solide soumis sur sa face supérieure à une pression P et sur ses faces latérales à un effort uniaxial, la face supérieure n'est pas plane à l'équilibre. Alors qu' une surface ondulée a une énergie libre plus basse que la surface plane et cette forme ondulée ne résulte pas d'une déformation mais d'une "fusion des parties creuses".

Dans la partie suivante, nous allons étudier précisément la morphologie de surface à chaque interface pour en suivre l'évolution jusqu'au ZnTe.

2.2 Etude de la morphologie de surface à chaque étape de l'hétérostructure ZnTe/ZnSe/GaAs

Pour mieux évaluer l'étape de la transition morphologique 2D-3D de ZnTe et l'éventuelle formation d'îlots nanométriques, l'étude de l'état des surfaces de départ est indispensable. Ainsi, on a observé à chaque étape de l'hétérostructure ZnTe/ZnSe/GaAs les surfaces du substrat épitaxiée GaAs, de ZnSe et de ZnTe contraint. Ces études sont menées par microscope à force atomique, en mode tapping sous air, comme référence de la planéité initiale (avant la formation des îlots). Les observations AFM sont corrélées aux observations RHEED.

2.2.1 Etude de la surface d'un substrat épitaxié GaAs

L'observation en AFM à l'air d'un substrat GaAs épitaxié (001) montre une surface plane. La rugosité est de l'ordre de 0.8 nm mesurée par RMS (Root Mean Square). Grâce à la faible rugosité on peut voir des terrasses atomiques de forme très allongée qui ont tendance à s'orienter selon les axes de clivages [110] ou [1$\bar{1}$0] (figure(2.8)).

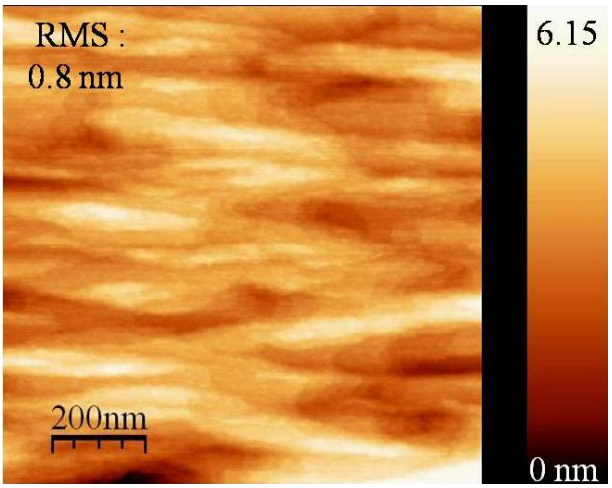


FIG. 2.8 – *Image AFM de (1 μm× 1 μm) d'un substrat épitaxié GaAs prise en mode tapping à l'air.*

Or l'interface formée par le passage de GaAs à ZnSe est déterminée par les conditions d'épitaxie. Suivant la longueur de migration en surface des espèces, les interfaces auront

des aspects différents. Si la mobilité est élevée, on peut s'attendre à ce que les atomes puissent aller s'incorporer sur les sites de nucléations préférentiels que sont les bords de marche des îlots préexistants en surface. On sera alors en présence d'une surface de croissance présentant des larges terrasses. L'interface GaAs/ZnSe ainsi formée sera dite lisse. Si la mobilité en surface est réduite, on aura nucléation partout sur la surface de croissance, avec des îlots de petite taille. On formera alors une interface plus "rugueuse".

2.2.2 Etude de la surface de ZnSe épitaxiée sur GaAs

Conditions de croissance d'une couche ZnSe sur GaAs

Pour toutes les études présentées dans ce manuscrit, les couches de ZnSe ont été épitaxiées sur un substrat GaAs (001), donc avec un désaccord de maille relativement faible de 0.25% environ. On utilise des cellules d'effusion contenant les espèces zinc et sélénium. La température typique de croissance est de l'ordre de 280°C avec une vitesse de croissance de l'ordre de 0.4 MC/s. Le rapport de flux Se:Zn utilisé est de l'ordre de trois. La surface initiale de GaAs est reconstruite (2×4). Elle se transforme en une reconstruction (2×1) lors de la croissance de ZnSe sous excès de Se [OHT 99]. Pour le démarrage de croissance on expose la surface de GaAs reconstruite (2x4) simultanément aux deux flux zinc et sélénium (cf. figure(2.10)). La vitesse de croissance est mesurée par le suivi continuel de la variation de l'intensité de la tâche spéculaire du cliché RHEED. La tâche spéculaire est la partie réfléchie du faisceau d'électrons rasants à la surface de l'échantillon. Dans le cas d'un cristal de haute symétrie en train de croître, le signal enregistré présente des oscillations en fonction du temps. La période de ces oscillations indique le temps de dépôt d'une monocouche [JOY 86]. Notons que ces oscillations d'intensité, bien qu'habituellement enregistrées à partir de la tâche spéculaire, sont également observables pour les tâches de diffraction. L'intensité de la tâche spéculaire dépend de la réflectivité de surface (figure(2.9)). Contrairement au cas d'une croissance par avancée de marches, lors de la croissance par nucléation d'îlots l'intensité RHEED varie périodiquement. Une intensité maximale au départ indique une surface parfaitement lisse. Lors de la formation de la première monocouche, l'intensité de la tâche spéculaire diminue, jusqu'à un minimum correspondant à un taux de rugosité due à une couverture par des îlots bidimensionnels constituant une demi-monocouche. Au delà, l'intensité de la tâche spéculaire augmente, jusqu'à un maximum correspondant à la formation d'une monocouche complète. Les oscillations s'amortissent au bout d'un temps variable suivant la nature du dépôt. Cet amortissement est attribué à une rugosité cinétique de la surface. La mobilité des adatomes n'étant pas infinie, la croissance de la monocouche supérieure commence avant que

la précédente ne se soit complètement formée. La rugosité s'amplifie lorsque les monocouches se succèdent. Au bout d'un certain temps la rugosité ne varie plus pendant la croissance, alors une atténuation complète des oscillations RHEED est observée. La mesure de la période permet donc de déterminer la vitesse de croissance, et donc l'épaisseur des couches épitaxiées, à la fraction de la monocouche près. Notons que ces oscillations très marquées au démarrage ZnSe/GaAs sont beaucoup plus difficiles à observer lors d'une reprise de croissance ZnSe/ZnSe. Afin d'améliorer la qualité de la couche déposée, on a alterné l'utilisation des deux modes ALE et MBE au cours de la croissance de la couche de ZnSe. Les dernières monocouches de ZnSe sont toujours élaborées en ALE pour avoir une surface lisse prête à recevoir un dépôt de ZnTe.

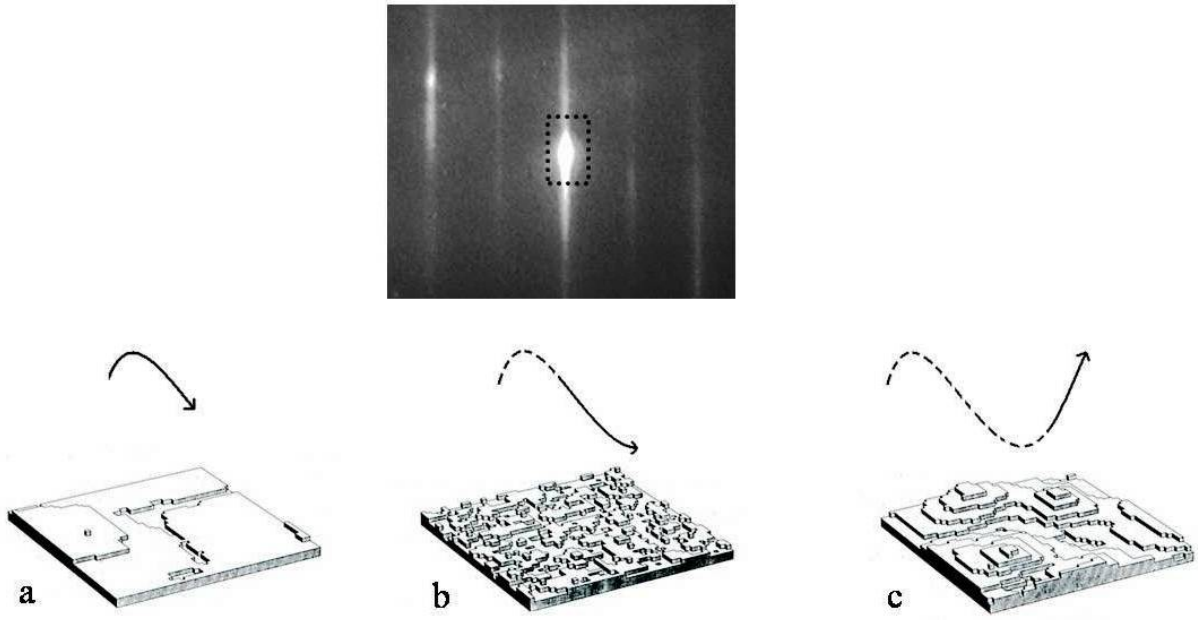


FIG. 2.9 – *Surface d'un cristal en train de croître : Oscillations d'intensité de la tâche spéculaire du faisceau RHEED en fonction du taux de couverture θ de la surface pendant la croissance : a) $\theta \approx 0.25$, b) $\theta \approx 0.5$ et c) $\theta \approx 0.75$.*

Microscopie de la surface d'une couche de ZnSe sur GaAs

Une image AFM (1 $\mu m \times$ 1 μm) de la surface d'une couche ZnSe de 80 nm d'épaisseur déposée sur un substrat GaAs épitaxié (001), est montrée sur la figure((2.11) - a). Cette image a été prise immédiatement après la sortie de l'échantillon de l'enceinte d'épitaxie sous ultra vide, avec un transport sous atmosphère d'azote sec jusqu'à l'AFM. Des îlots homogènes de faible densité de l'ordre de 2.10^9 îlots/cm^2 sont observés. Ces îlots sont d'une hauteur moyenne : $< h > \cong 14$ nm et d'un diamètre moyen : $< d > \cong 60$ nm.

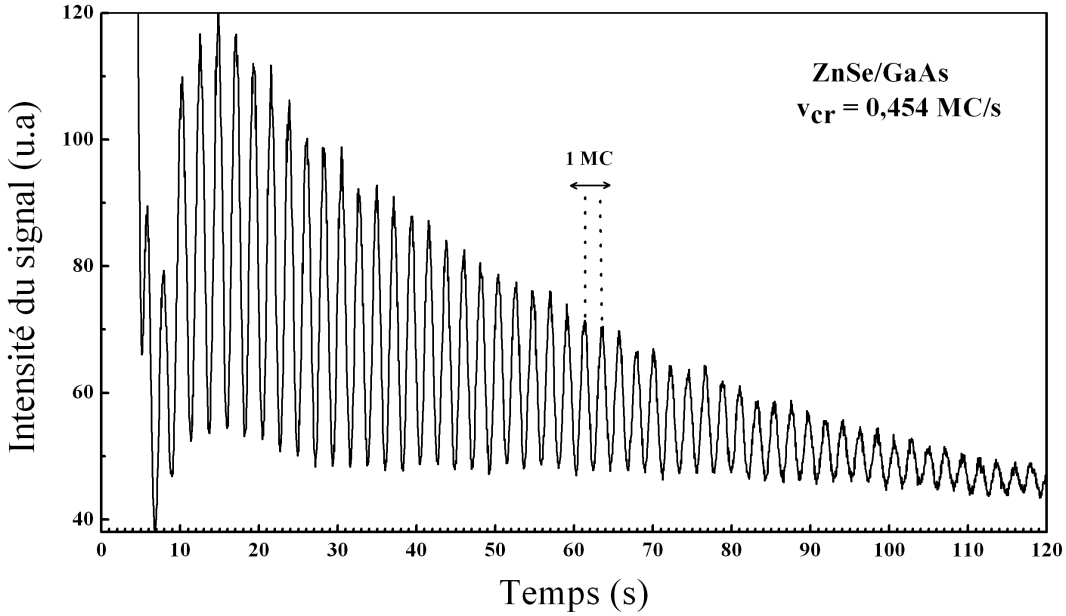


FIG. 2.10 – *Oscillations RHEED obtenues lors de la croissance de ZnSe sur GaAs. Une période correspond à la formation d'une monocouche(MC) de ZnSe et permet de déduire la vitesse de croissance qui est environ 0.45 MC/s.*

Les caractéristiques de ces îlots sont typiques de ce qui a été vu dans la littérature, pour des îlots d'oxyde d'une surface de ZnSe sous l'air. Plusieurs études d'une couche ZnSe épitaxiée sur un substrat GaAs (001) exposée à l'atmosphère, ont montré qu'une mince couche d'oxyde de Se vient se former, majoritairement du SeO_2 [MAS 93]. La migration de ces molécules SeO_2 à la surface et leur coalescence aboutissent à la formation des îlots sur une couche stable d'oxyde de zinc. Ce phénomène de transfert de masse continu dans le temps. Les îlots deviennent de plus en plus grands et leur densité diminue. C'est l'effet de mûrissement d'Oswald [SMA 98].

Afin d'écarter toute éventuelle ambiguïté, concernant la nature des îlots qu'on observe à la surface de nos échantillons de ZnSe, on a étudié l'évolution de l'état de la surface du même échantillon après qu'il a été mis pour un mois à l'atmosphère. L'image AFM (2 $\mu m\times$ 2 μm) (figure(2.11)-b) révèle une énorme diminution de la densité des îlots et un élargissement de leurs dimensions : une densité d'environ 5.10^7 îlots/cm^2, une hauteur moyenne $< h > \cong$ 30 nm et un diamètre moyen $< d > \cong$ 120 nm. Cette évolution dans le temps de la densité et de la dimension des îlots est tout à fait ce qui a été observé pour les îlots d'oxyde d'une surface ZnSe à l'air.

Malgré l'absence d'un analyse chimique directe des îlots, la cohérence de nos observations expérimentales avec la littérature nous incite à attribuer la composition SeO_2 à ces îlots.

Donc une formation *ex-situ* de ces îlots, indépendante des conditions de croissance.

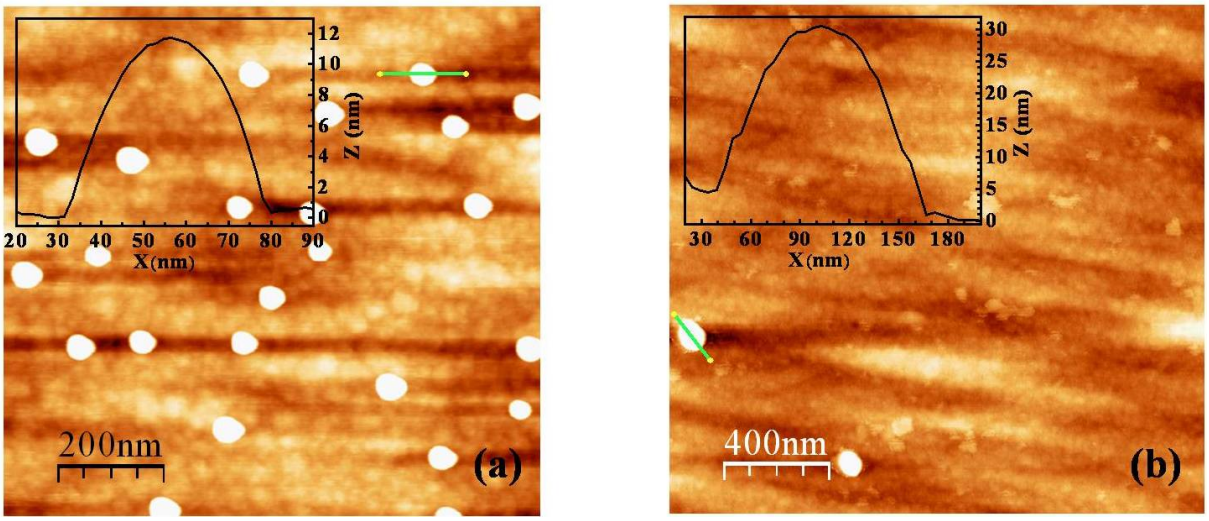


FIG. 2.11 – *Image AFM à l'air d'une couche ZnSe de 80 nm d'épaisseur déposé sur GaAs (100), juste après sortie de l'ultra vide (a), après un mois sous l'air (b). Les dimensions des images sont (1 µm× 1 µm) pour l'image (a) et (2 µm× 2 µm) pour l'image (b), et des profils de îlots dans les deux cas (a) et (b).*

2.2.3 Etude de la surface de ZnTe épitaxiée sur ZnSe

Conditions de croissance d'une couche ZnTe sur ZnSe

Les couches ZnTe des hétérostructures étudiées ont été déposées soit en ALE, soit en MBE à une température de substrat de 280°C, pour différentes raisons expliquées plus tard dans le chapitre.

Dans le cas d'une épitaxie par MBE, les sources utilisées sont une charge solide binaire ZnTe et une élémentaire Zn pour assurer un excès de Zn bien maîtrisé. Ce sont les conditions typiques d'une croissance de ZnTe de bonne qualité [TAT 95]. Vu le grand désaccord de paramètre de maille, il est très difficile de mesurer les oscillations de l'intensité spéculaire. La figure(2.12) présente un des rares cas où on a pu voir ces oscillations, seules trois oscillations étaient visibles avant que l'intensité ne s'effondre signalant un changement de l'état de la surface matérialisé par la disparition de RHEED. Cela met en évidence une épaisseur critique entre 2 et 3 monocouches ce qui est en bon accord avec nos études d'épaisseur critique (paragraphe(2.1.1)) (figure(2.13)). Vu la difficulté d'obtenir des oscillations RHEED lors de la croissance de ZnTe sur ZnSe, la calibration de la vitesse de croissance désirée a été obtenue préalablement grâce à une homoépitaxie de

$ZnTe + Zn$ sur un substrat ZnTe. La vitesse utilisée pour tous les échantillons est de l'ordre de 0.09 ML/s. Le choix de la vitesse de croissance n'est pas pris par hasard : une faible vitesse de croissance nous permettra un meilleur contrôle de l'épaisseur, ce qui est d'autant plus important qu'on a à faire à une très faible épaisseur critique.

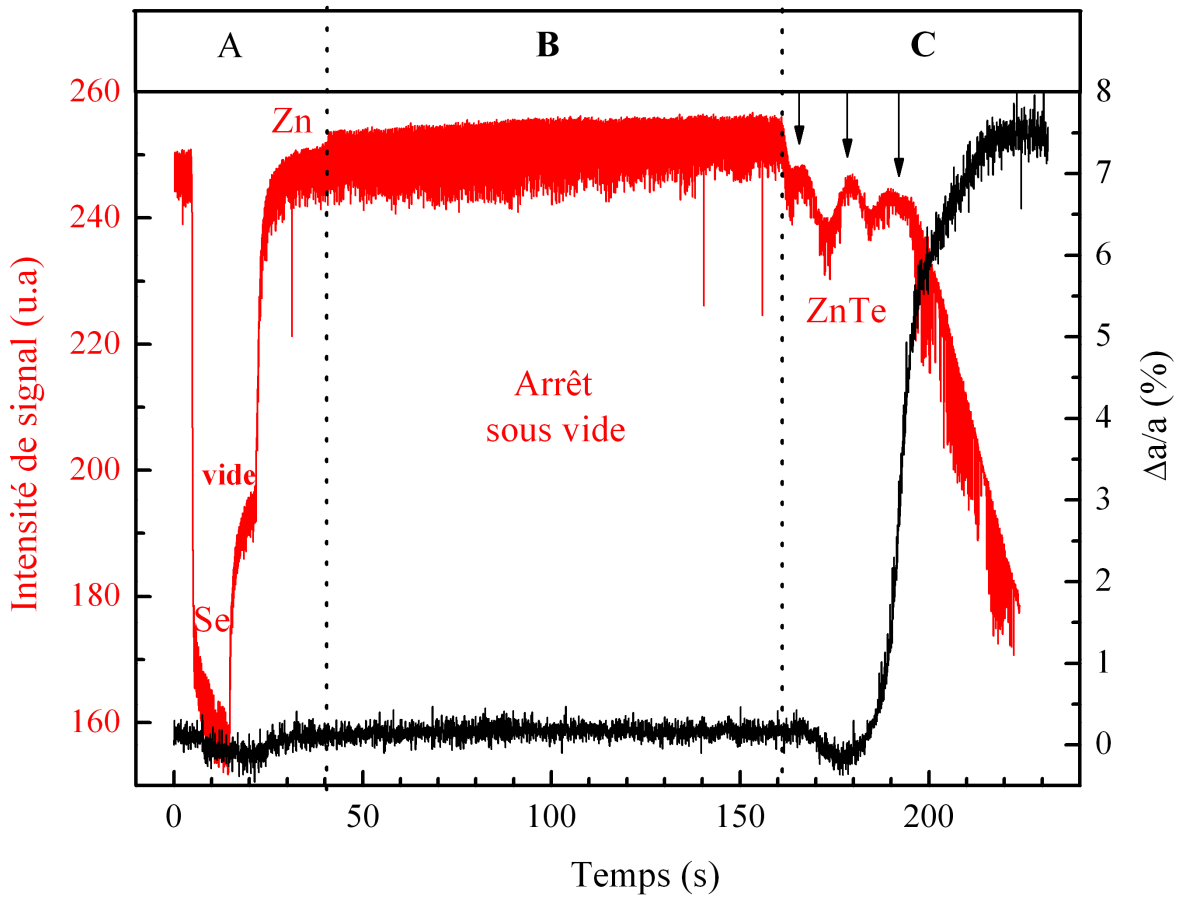


FIG. 2.12 – *Mesure de la variation de paramètre de maille et des oscillations RHEED obtenues lors de la croissance de 6 MC de ZnTe sur une couche de ZnSe. Une période correspond à la formation d'une monocouche(MC) de ZnTe et permet de déduire la vitesse de croissance qui est environ 0.09 MC/s. Les étapes A, B et C représentent le dernier cycle ALE de la croissance de la couche ZnSe (d'une série de 10 cycles), un arrêt sous vide et finalement une reprise de croissance en MBE d'une couche de ZnTe.*

Si l'épitaxie est faite en ALE, les sources élémentaires Zn et Te sont utilisées. L'ALE a le gros avantage de permettre le contrôle de la croissance à la demi-monocouche prés. Nous nous sommes placés à une température de 280°C, ce qui nous permet une autorégulation de 0.5 MC/s, en utilisant le cycle suivant 10 s sous un flux de Zn , sous vide, sous un flux de Tellure et sous vide respectivement. La saturation de l'intensité à chaque étape, montre

que le temps d'exposition est suffisant pour couvrir la surface avec l'élément correspondant (figure(2.12)). La surface présente une reconstruction c(2x2) sous un flux de Zn et (2x1) sous un flux de Te. Dans la figure(2.13), on observe que le niveau d'intensité d'une surface terminée Zn est plus grand que celui d'une surface terminée Te.

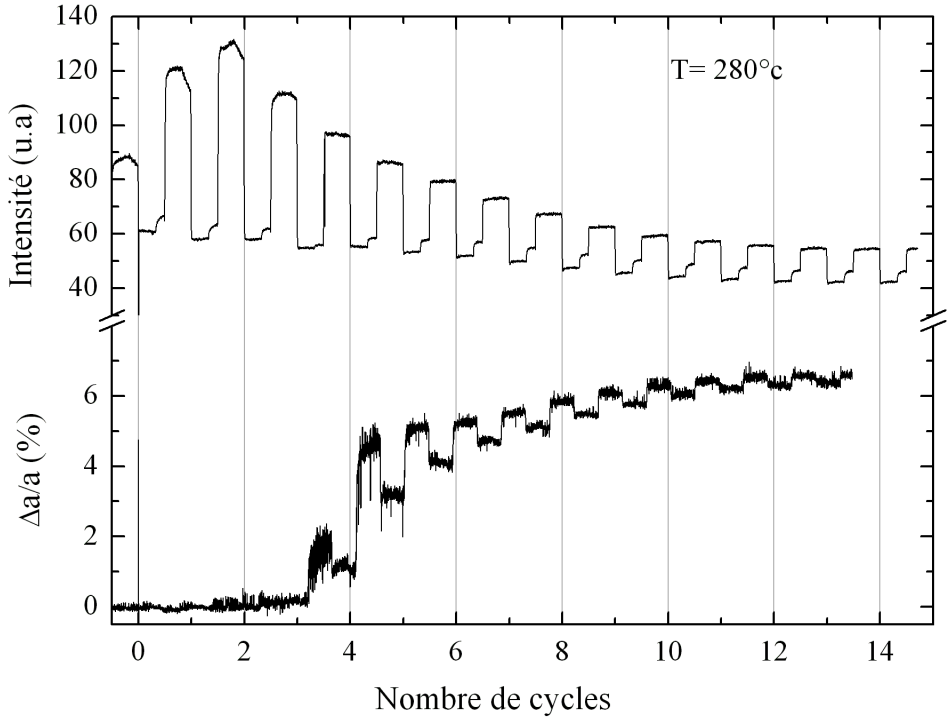


FIG. 2.13 – *Evolution de l'intensité de la tâche spéculaire (spectre en haut) et des tiges de diffraction (spectre en bas) lors d'une croissance de 14 cycles d'ALE de ZnTe sur une couche de ZnSe à une température de 280°C et une autorégulation de 0.5 MC/s.*

Microscopie de la surface de ZnTe parfaitement contrainte sur ZnSe

La surface d'une couche ZnTe, de 2 MC d'épaisseur, contrainte sur une couche ZnSe présentée sur l'image AFM (1 $\mu m\times$ 1 μm) (voir figure(2.14) - a), montre une structure légèrement granulaire. Après quelques dizaines de minutes de la sortie des échantillons de l'ultra vide à l'air, une différence frappante est observée entre les digrammes RHEED (*in-situ*) (figure(3.1), ligne ZnTe(2D)) caractéristique d'une surface lisse, bidimensionnelle et les images AFM (1 $\mu m\times$ 1 μm) sous l'air, figure(2.14), montrant une surface rugueuse, avec un relief formé d'objets de petite taille, de diamètre de 20 nm et d'une hauteur inférieure à 1 nm. L'ensemble de ces mesures nous permet de conclure que les îlots que nous voyons en AFM à l'air à la surface de nos échantillons ZnTe ne sont absolument pas liés à un phénomène survenu *in-situ* pendant la croissance de la couche. Nous pensons

que c'est la conséquence après la croissance, de l'oxydation de la couche. La rugosité de TeO_2 peut être expliquée par une minimisation des contraintes de l'oxyde sur le semiconducteur. Un phénomène similaire pour des CdTe exposé à l'air a été étudié en détail par L. Marsal dans le cadre de sa thèse [MAR 01].

Finalement, d'après les images RHEED et les images AFM des différentes étapes des hétérostructures élaborées jusqu'à une couche ZnTe de 2 MC, on a montré une hétérostructure avec des contraintes en compression cohérente et de bonne qualité cristalline. L'étape suivante sera de transformer cette surface 2D en un plan d'îlots nanométriques et ceci en utilisant la méthode spécifique du traitement par dépôt amorphe (voir le paragraphe suivant).

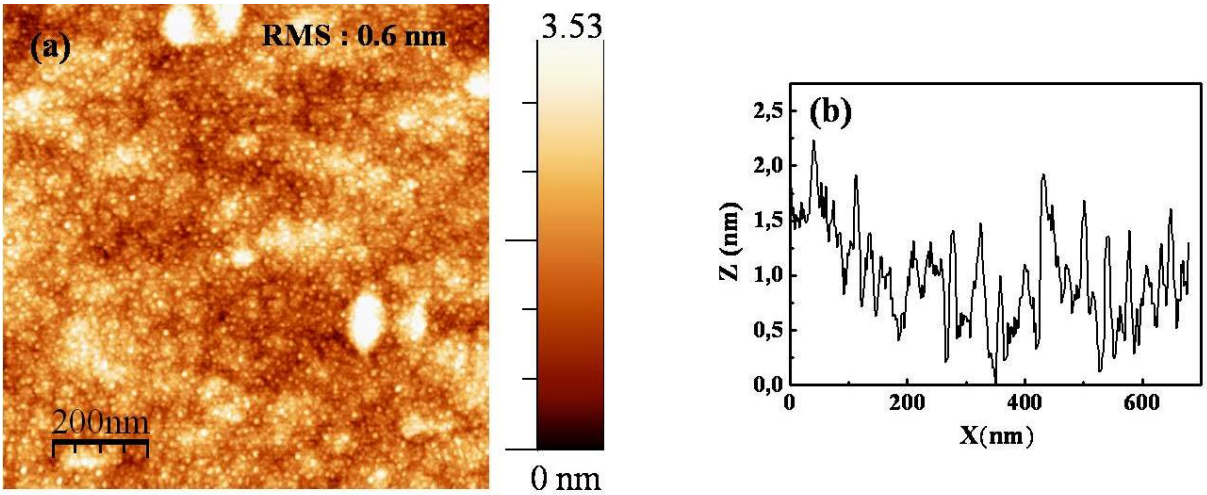


FIG. 2.14 – *Image AFM de (1 µm× 1 µm) d'une couche ZnTe : (a) de 2 MC contrainte sur ZnSe et (b) le profile d'une coupe horizontale de la surface.*

2.2.4 Croissance des îlots quantiques ZnTe

A l'heure actuelle, les travaux concernant les boîtes quantiques ZnTe/ZnSe sont rares. Nous citons quelques articles de la littérature, présentant différentes approches et interprétations pour la formation de ces boîtes quantiques :

- Soit par ALE, [GU 05].
- Soit par MMBE (Metalorganic Molecular Beam Epitaxy), [JO 07].
- Soit par MBE avec une mode de croissance Volmer Weber, [KUO 02].

Dans notre cas et d'après l'étude présentée précédemment, nous avons vu que la relaxation du système ZnTe/ZnSe n'est pas analogue à ce qui est connu pour les autres se-

miconducteurs II-VI : relaxation plastique, mode de croissance Volmer-Weber, croissance Stranski-Krastanow, comme on l'a observé dans la littérature. Par contre, son comportement qui ressemble plutôt à un mode Stranski-Krastanow n'est pas assez marqué et violant pour induire des îlots quantiques, comme nous l'avons prouvé par les mesures RHEED et AFM. Ensuite, afin de forcer la formation de ces îlots, on a eu recours à un traitement spécifique.

Depuis quelques années, notre laboratoire a développé une nouvelle méthode pour provoquer une transition 2D-3D pour les semiconducteurs II-VI [MAR 01]. Ce procédé consiste à arrêter la croissance de la couche contrainte avant le seuil de relaxation (juste au dessous de l'épaisseur critique) et à recouvrir la surface avec un élément VI amorphe après avoir baissé la température du substrat à environ 0°C (le tellure amorphe a été utilisé dans le cas des boîtes quantiques CdTe/ZnTe [TIN 03] et le sélénium amorphe dans le cas CdSe/ZnSe [ROB 05]). Un changement de l'énergie de la surface est engendré par la désorption de l'amorphe et résulte en une formation d'îlots. Cette transition 2D-3D est observée par un changement du diagramme RHEED qui passe de tiges fines (surface bidimensionnelle) à un diagramme ponctué (surface tridimensionnelle).
Dans ce qui suit, on présente une étude de l'efficacité de ce procédé dans le cas d'un système ZnTe/ZnSe, en analysant l'effet des deux types d'amorphe : sélénium amorphe - tellure amorphe. Les tests ont porté sur des couches ZnTe contraintes élaborées par deux méthodes différentes : ALE et MBE.

Plan d'îlots d'une couche ZnTe élaborée en ALE

Les étapes que subit l'échantillon après une croissance de 4 cycles ALE (2 MC) de ZnTe sont les suivantes :

- on baisse la température de l'échantillon à 0°C,
- et ensuite, on expose la surface à un flux de Se ou de Te pour obtenir un dépôt de Se amorphe ou de Te amorphe :

Dans le cas du sélénium amorphe, on expose la surface de l'échantillon, pendant une durée de 30 minutes, à un flux de l'ordre de 10^{-6} Torr (BEP). Ce sont les conditions optimales afin d'introduire une transition 2D-3D lors de la sublimation de l'amorphe. Lors de la sublimation du Se amorphe à partir d'une température d'environ 140°C la surface de ZnTe réapparaît dans le diagramme RHEED avec une caractéristique ponctuée signalant la formation d'une surface 3D. L'observation de cette surface en AFM, à l'air, montre la formation d'îlots de deux tailles typiques différentes (figure(2.15)):

- Les petits îlots ont une densité de l'ordre 10^{11} îlots/cm^2 , une hauteur moyenne de l'ordre de 3 nm et un diamètre moyen de l'ordre de 30 nm.
- Alors que les grands îlots sont d'une faible densité de l'ordre de 10^9 îlots/cm^2, d'une hauteur moyenne de l'ordre 10 nm et un diamètre moyen de l'ordre de 50 nm, présenté par le profil de la figure(2.15).

Ces grands îlots présentent la même allure au niveau dimension et densité de ce qui était déjà observé pour des îlots d'oxydation d'une surface ZnSe, décrit auparavant. On peut donc penser qu'il s'agit d'oxyde SeO_2 qui a pu se former grâce au Se provenant d'un résiduel d'amorphe qui ne s'est pas sublimé. Afin de négliger tout risque d'avoir une transition 3D due à des îlots de Se amorphe, on va utiliser dorénavant le Te amorphe qui respecte la nature de l'élément VI de la couche ZnTe sous-jacente.

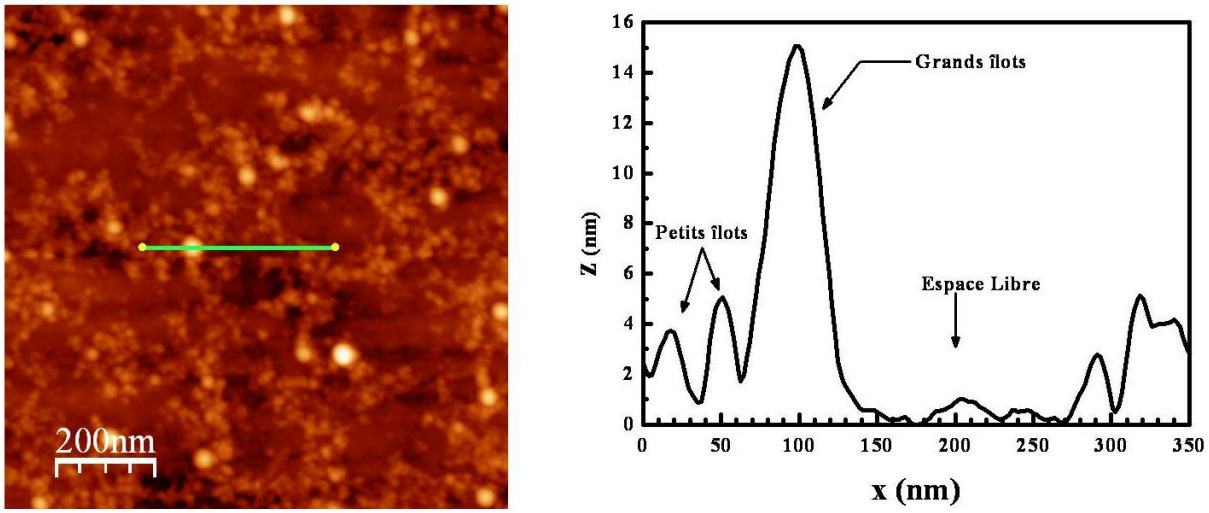


FIG. 2.15 – *Image AFM de (1 µm× 1 µm) d'une couche ZnTe-3D, à gauche c'est l'image en fréquence et à droite le profil d'une coupe horizontale présentant les différents types de zones de la surface (petits îlots, gros îlots, espaces libres).*

Le dépôt de Te amorphe est obtenu en 5 minutes avec un flux de l'ordre de 2.10^{-7} Torr (BEP), ce qui est équivalent à une couche de tellure amorphe de l'ordre de 14 nm. Un dépôt long de 30 minutes produit une couche de Te difficile, voire impossible, à sublimer totalement. Ceci est probablement dû à un début de cristallisation du tellure. La conversion entre durée de dépôt et épaisseur est obtenue grâce à des calibrations réalisées au profilomètre sur des couches épaisses.

En plus d'avoir opté pour le Te amorphe, nous avons aussi finalement préféré la croissance de ZnTe en MBE, essentiellement parce que les caractérisations en photolumi-

nescence montrent une émission beaucoup plus intense et spectralement plus homogène lorsque le ZnTe est élaboré en MBE. Notons que les études de photoluminescence seront détaillées au chapitre IV.
Initialement nous avions privilégié l'ALE pour une maîtrise très précise de petites épaisseurs. Dans le cas de la MBE, nous avons compensé cette opportunité par une très faible vitesse de croissance.

Plan d'îlots d'une couche ZnTe élaborée en MBE

Un résultat surprenant a été observé dans le cas d'une transition sous Te d'une couche ZnTe élaborée en MBE. En plus du diagramme RHEED typique d'une surface 3D, très intense (figure(3.1)), une organisation des îlots a été observée en AFM, comme la figure(2.16) le montre. Par contre, les dimensions sont du même ordre de grandeur que le cas précédent : une densité d'environ 10^{11} îlots/cm^2, une hauteur de l'ordre de 3.8 nm et un diamètre de l'ordre de 23 nm. La surface présente des îlots sous deux formes : tous clairement formés, mais spatialement séparés ou coalescés suivant des alignements. Les résultats obtenus suivant ces conditions sont aussi moins dispersées en taille que ce qui a été vu dans le cas d'une croissance en ALE suivie d'une transition de 2D en 3D sous Se amorphe.
Il faut noter ici, que nous avons observé dans un cas au moins, une tendance à l'alignement des îlots pour une couche élaborée par ALE, traitée par Te amorphe. Cette propriété semble donc liée avant tout au choix de l'amorphe.

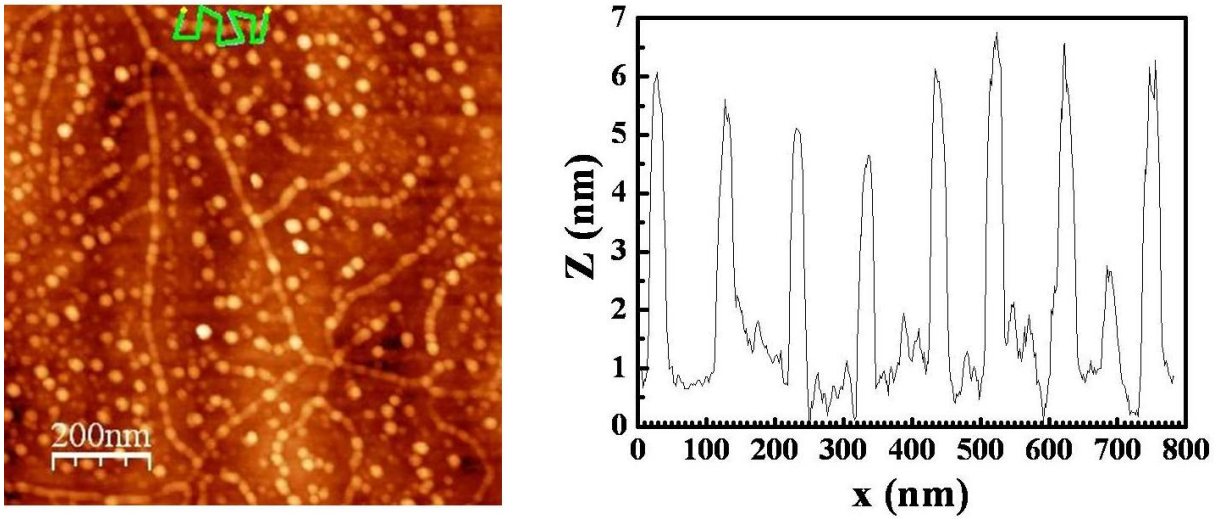


FIG. 2.16 – *Image AFM de ($1\mu m \times 1\mu m$) d'une couche ZnTe-3D, à gauche c'est l'image en fréquence et à droite le profil d'une coupe, selon le profil tracé dans l'image de gauche, présentant l'homogénéité des tailles d'îlots.*

2.3 Alignement des îlots ZnTe/ZnSe

Les principaux défis pour les boîtes quantiques quelques soient les systèmes de matériaux, sont l'optimisation de la forme, de la taille, de la distribution de taille, de la densité surfacique et l'arrangement des nanostructures afin d'obtenir un confinement quantique efficace à l'intérieur des boîtes quantiques. Aboutir alors à des boîtes quantiques organisées, est l'un des axes de recherche actuels dans ce domaine. Dans certains cas, il a été observé qu'il est possible d'introduire une auto-organisation ordonnée suivant des orientations déterminées en contrôlant les paramètres de croissance, le choix de l'orientation du substrat utilisé, ce qui est le cas par exemple pour des boîtes quantiques InGaAs/GaAs à faible concentration d'indium élaborées sur des substrats (311)B GaAs [LEE 99][XU 99]. Dans le cas des boîtes quantiques dont la formation a été forcée par l'utilisation d'un dépôt amorphe, ces orientations préférentielles de la formation des îlots ont été aussi observées suivant la nature de l'amorphe utilisé et ses propres directions suivant lesquelles il peut éventuellement se cristalliser lors de la sublimation. Cela a été noté pour les boîtes quantiques CdSe/ZnSe formé suite à un traitement Te amorphe [MAH 07]. Il est intéressant aussi de noter que la nucléation peut être privilégiée en bord de marches comme cela a été observé pour la croissance de CdTe et ZnTe sur des substrats Si [BRI 03].

La figure(2.17) présente quelques exemples des alignements observés dans notre système ZnTe/ZnSe. Nous avons constaté que les îlots ont tendance à se former suivant des chaînes avec plusieurs bifurcations avec des angles et des directions privilégiés. Les îlots sont visiblement coalescés suivant ces directions. Ces alignements suivant des orientations préférentielles forment alors des angles particuliers soit avec les bords de l'image (les directions de clivage [110] et $[1\bar{1}0]$), soit entre eux, tels que le cosinus ou le sinus de ces angles soit égal à 1/2. L'angle le plus répandu est de 60 degrés. En ce qui concerne les directions, nous citons celles les plus observées : $[1\bar{1}0]$, [310] et $[3\bar{1}0]$.
Il est clair alors que la relaxation est fortement influencée par certains mécanismes physiques. En effet, le champ de contrainte d'un îlot peut affecter la croissance des îlots voisins menant à un processus d'auto-organisation latérale. Les phénomènes de migration, la germination et l'attachement des atomes sont altérés et provoquent une réduction de la distribution de taille des îlots et de la distribution des distances qui les séparent. Les détails de l'évolution de la morphologie de surface des couches contraintes dépendent également des variations spatiales du potentiel chimique qui, lui même, varie en fonction des contraintes locales, de la composition chimique et de la courbure de la surface. Dans notre cas et à ce stade, il est difficile alors de trancher sur le mécanisme principal

responsable de l'anisotropie observée. Cependant, cette auto-organisation ordonnée du système ZnTe/ZnSe nous paraît importante et son étude détaillée serait une perspective intéressante.

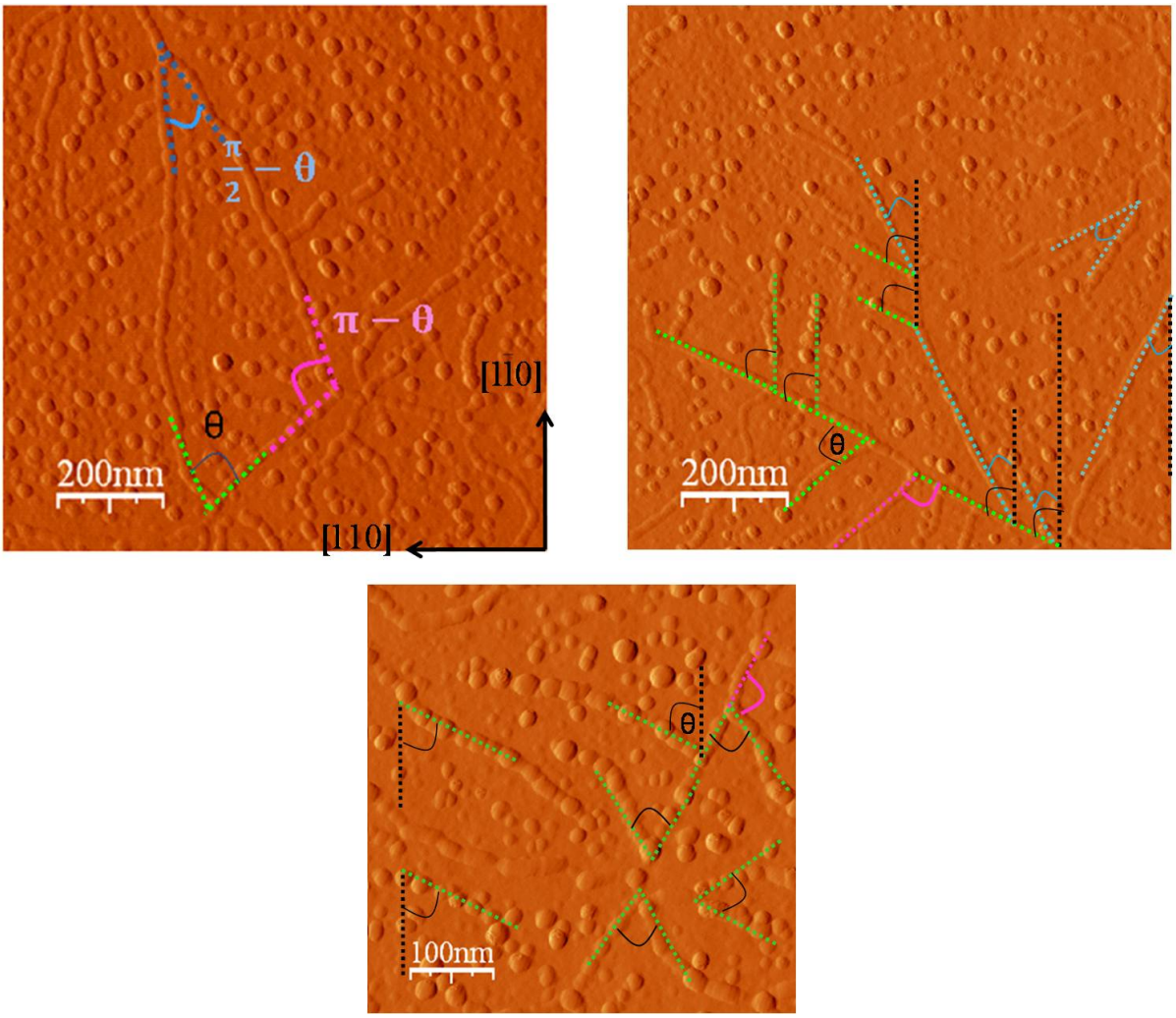


FIG. 2.17 – *Images AFM de (1 μm× 1 μm) et (500 nm× 500 nm) d'un plan d'îlots de ZnTe/ZnSe. Les îlots sont organisés suivant des chaînes alignées formant des directions préférentielles entre elles (traits couleurs) ou par rapport aux directions de clivage de l'échantillon (traits noirs).*

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons analysé les mécanismes de croissance et de relaxation du ZnTe déposé sur une couche de ZnSe contrainte sur un substrat GaAs. Nous avons observé qu'il existe des similitudes avec la relaxation de Stranski-Krastanow mais pas assez contrastée pour induire la formation des îlots nanométriques. La couche se relaxe élastiquement via la formation d'ondulations orientées au delà d'une épaisseur critique de l'ordre de 2 MC. Nous avons suggéré le traitement par un dépôt de tellure amorphe afin d'induire une transition 2D-3D nette, comme c'est le cas des systèmes CdTe/ZnTe.
Nous avons également analysé les propriétés structurales de ces boîtes quantiques, de densité environ 10^{11} îlots/cm^2. Nous avons montré l'amélioration flagrante de la qualité structurale des îlots formés suite à un dépôt en MBE de la couche ZnTe contrainte suivi d'un traitement avec du tellure amorphe par rapport à celui d'un dépôt en ALE suivi d'un traitement avec du sélénium amorphe. Dans le cas de la MBE, deux types de comportement sont observés :

- Des îlots bien isolés de 4 nm de hauteur et de 23 nm de diamètre.
- Des chaînes d'îlots coalescés, alignées suivant des directions particulières. Cette particularité du système ZnTe/ZnSe, une auto-organisation ordonnée nous paraît intéressante et devrait connaître une étude plus développée.

Enfin, l'étape suivante, afin d'aboutir à des boîtes quantiques ZnTe/ZnSe, sera l'encapsulation de ces îlots par une couche ZnSe.

Chapitre 3

Encapsulation d'îlots de ZnTe – Formation de boîtes quantiques ZnTe/ZnSe

"Ce qui est incompréhensible, c'est que le monde soit compréhensible"

Albert Einstein

L'encapsulation des nano-objets est une étape vitale pour la mise en œuvre des boîtes quantiques surtout pour les propriétés optoélectroniques de ces dernières. Cette opération est ardue et complexe car elle peut modifier considérablement la morphologie de ces boîtes quantiques et donc leurs propriétés optoélectroniques. En effet, l'encapsulation des îlots induit une variation de la taille, de la forme et de la composition des boîtes quantiques qui sera plus ou moins marquée selon les matériaux étudiés et les conditions de croissance. Plusieurs études ont mis en évidence les modifications de taille et de déformation dans des îlots InN/AlN [LOZ 06], InAs/GaAs [HEI 02][JOY 01][SON 02], Ge/Si [KUM 00][SUT 98-a] lors de l'encapsulation.

Dans le cadre de ce travail, nous avons observé que les conséquences de l'encapsulation pour ZnTe/ZnSe pouvaient être extrêmememt fortes. C'est pourquoi nous avons mené dans ce chapitre une étude approfondie de l'influence de la couche d'encapsulation sur l'état des îlots et les contraintes dans l'hétérostructure ZnTe/ZnSe. L'évolution des effets de l'encapsulation sur les îlots ZnTe, a été étudiée suivant la variation des différents paramètres d'épitaxie. Afin de mieux comprendre les différents effets, nous avons également analysé son influence sur des puits quantiques de ZnTe. Des clichés RHEED, des images de microscopie électronique à transmission et des mesures de photoluminescence ont servi pour accomplir cette étude.
La structure des échantillons étudiés dans ce chapitre, comporte une couche active de 2 MC de ZnTe qui a subi le traitement Te amorphe (voir chapitre 3) afin de créer des îlots. La couche d'encapsulation a été épitaxiée en utilisant des cellules d'effusion contenant les espèces zinc et sélénium. La température de croissance se trouve dans la gamme 240 - 280°C. L'épaisseur de cette couche est comprise entre 30 et 50 nm. Ce choix d' épaisseurs offre un compromis pour que les échantillons soient exploitables à la fois pour des mesures d'optiques et de microscopie électronique à transmission.

3.1 Etude le la couche active ZnTe

RHEED

Tout d'abord, et avant d'étudier les conséquences de l'encapsulation sur les îlots formés, on a identifié la nature de ces îlots et éliminé le doute de toute probabilité d'être face à des îlots de Te amorphe cristallisés, non sublimés. Les analyses RHEED sont l'étude principale pour cette affirmation. La première remarque concernant l'aspect quantitatif du RHEED : c'est qu'à l'issue du traitement Te amorphe, on observe un changement abrupte du paramètre de maille dans le plan de croissance qui s'était maintenu à une valeur stable tout le long de l'épitaxie des couches de ZnSe et ZnTe contraintes sur le substrats de GaAs, soit 5,65 $\AA$ correspondant à une maille de GaAs. On passe subitement à une valeur d'environ 5,95 $\AA$, valeur qui est proche de celle d'une maille ZnTe libre, comme le montre le diagramme présenté dans la figure(3.1). Donc la relaxation de la surface bidimensionnelle de ZnTe contraint est bien celle d'une formation d'îlots de ZnTe fortement relaxés. Cette information est tirée de l'évolution des clichés de RHEED révélant l'état de la surface et également cette évolution est concrétisée quantitativement en variation de paramètre de maille correspondant à l'inverse de la distance entre les tiges et les points (spot) de diffraction du RHEED (figure(3.1)).

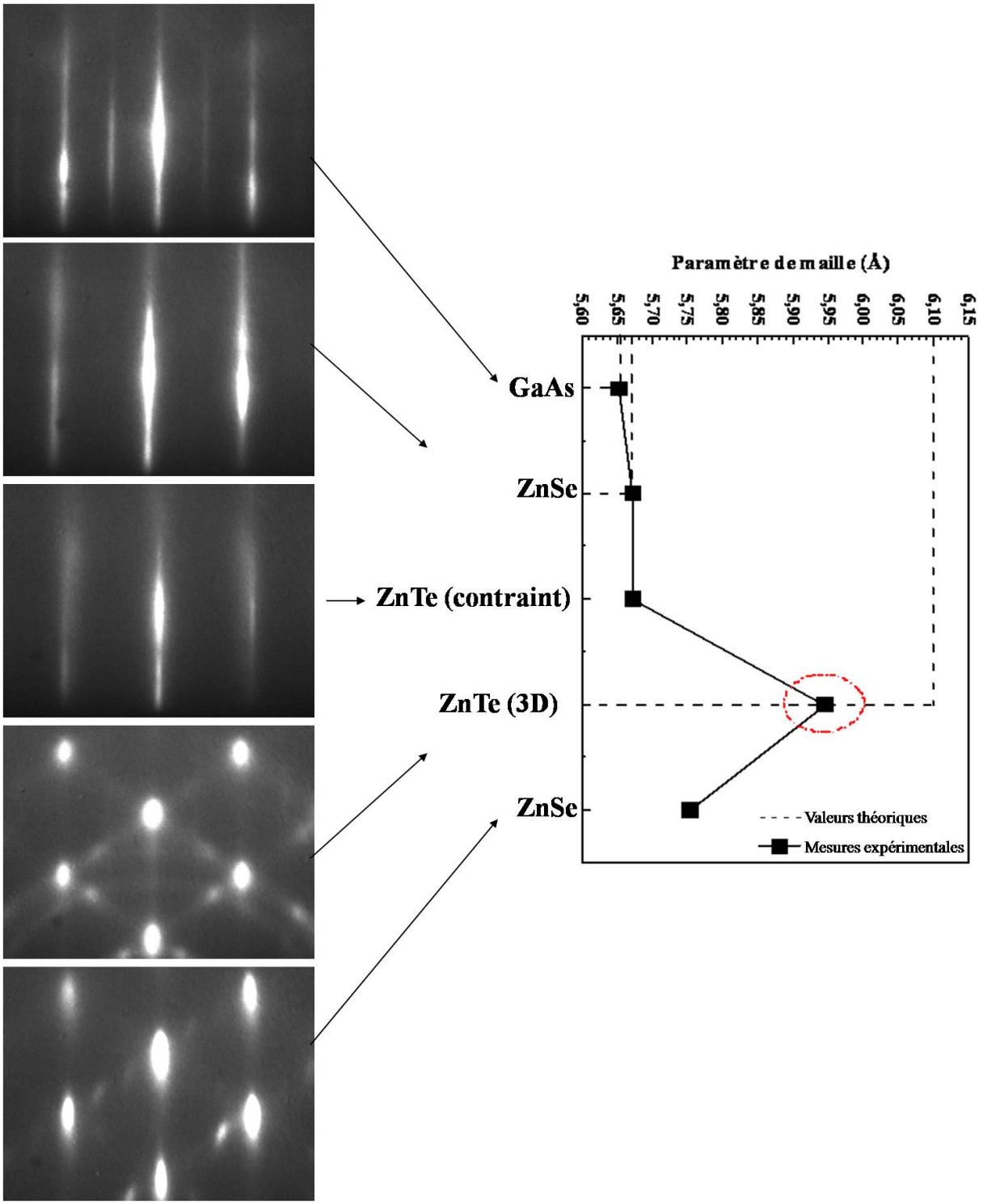


FIG. 3.1 – *Des clichés RHEED révélant l'évolution de l'état de surface lors de la croissance des boîtes quantiques ZnTe/ZnSe (à gauche). Diagramme de variation de paramètre de maille (à droite).*

Une fois la nature des îlots confirmée, l'étape suivante est de les conserver jusqu'au bout du processus d'encapsulation. Enfin, à l'issue de l'épitaxie de ZnSe, couche d'encapsulation des îlots de ZnTe, on a constaté que le caractère 3D du RHEED persiste jusqu'à la fin de la croissance soulignant le maintien de l'aspect morphologique de la surface, où l'épaisseur de la couche d'encapsulation n'était pas suffisante pour lisser la rugosité, comme en témoigne la figure(3.1). D'autre part, lors de l'encapsulation une rediminution du paramètre de maille est observée, due au grand désaccord de paramètre de maille entre les îlots ZnTe relaxé et celui de ZnSe.

Microscopie électronique à transmission

Pour connaître la morphologie des îlots de ZnTe après qu'ils aient été encapsulés nous avons étudié l'hétérostructure ZnSe/ZnTe/ZnSe par microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM). Les résultats ont été obtenus avec un microscope JEOL 4000 EX, fonctionnant à 400 KV, dans le cadre d'une collaboration avec Catherine Bougerol. Les échantillons ont été préparés en coupe transverse par polissage mécanique suivi d'un amincissement ionique. Les images sont obtenues à partir de l'axe de zone [110] en tiltant d'environ 10° autour de l'axe [001] pour augmenter le contraste chimique. Ensuite, comme la réflexion dépend fortement de la composition chimique et grâce à la différence du paramètre de maille suivant l'axe de croissance, le repérage de la couche active est aisé puisqu'elle présente un contraste différent de celui des couches barrières. Un résultat surprenant est révélé par l'image TEM présentée dans la figure(3.2) : après une encapsulation avec du ZnSe, à une température de 280°C, on ne retrouve plus du tout la même morphologie que celle observée en RHEED et AFM avant encapsulation. Le même échantillon analysé auparavant avec ces deux techniques et qui présentait un plan d'îlots ZnTe, présente maintenant en TEM un simple empilement de différentes couches avec notamment l'absence de la moindre structure 3D. On observe des interfaces parfaitement bidimensionnelles après l'encapsulation.

Pour une analyse plus complète, nous avons étudié le taux de tellure effectivement incorporé dans la couche active par des analyses quantitatives des images de TEM par la méthode de phase [HYT 98]. Cette méthode basée sur la variation du paramètre de maille suivant l'axe de croissance, " c ", va nous permettre d'estimer la concentration du tellure, en considérant le cas d'une couche de ZnTe contrainte sur ZnSe. La figure((3.3) - a) présente l'image en coupe de TEM à haute résolution d'un échantillon constitué nominalement d'un plan d'îlots issu de 2 MC de ZnTe insérées entre deux barrières de ZnSe, ainsi que la cartographie de cette image (figure(3.3) - b). La figure((3.3) - c) présente

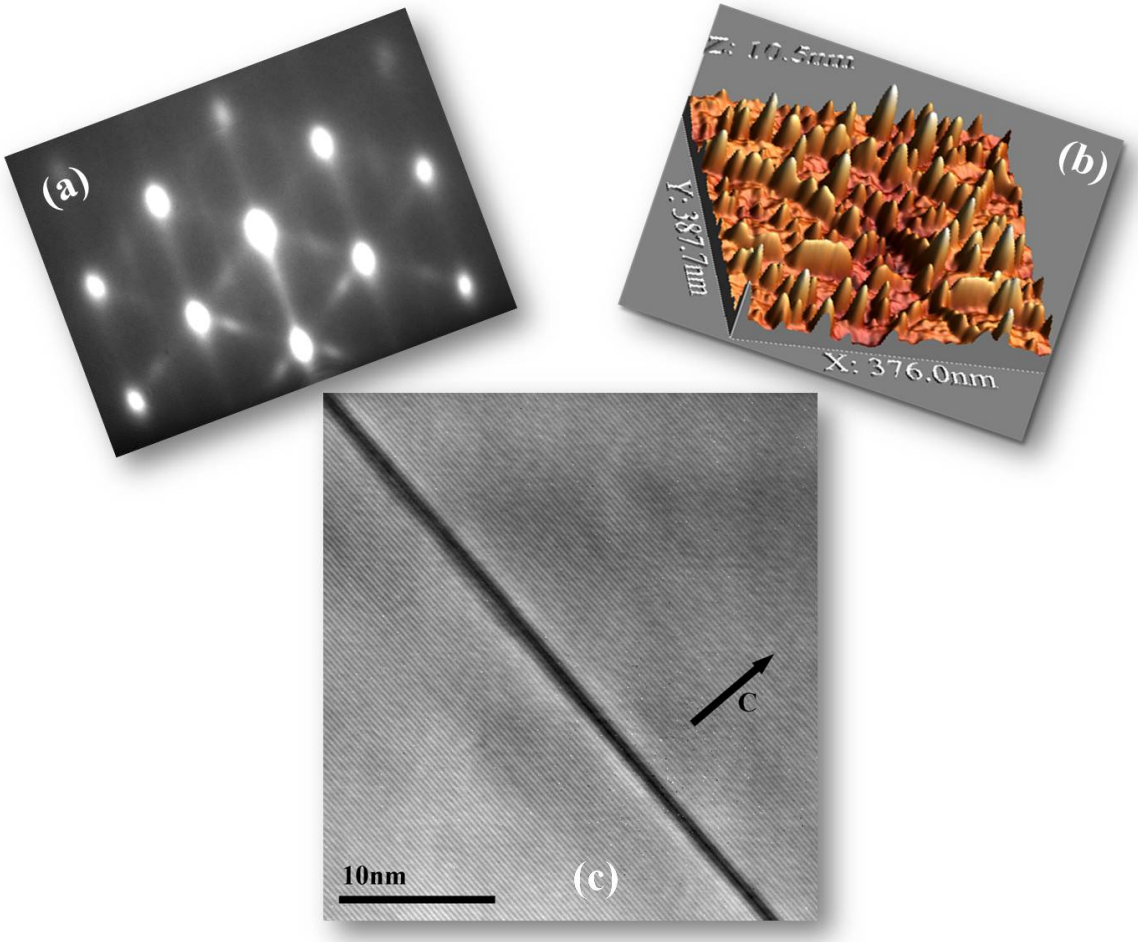


FIG. 3.2 – *a) Cliché RHEED d'un plan d'îlots ZnTe épitaxié sur une couche de ZnSe, b) Image AFM du même plan d'îlots et c) Image TEM en haute résolution du même plan d'îlots après avoir été encapsulé par une couche de ZnSe.*

un profil de la répartition de tellure le long de l'axe de croissance calculé par intégration sur la zone encadrée de la figure((3.3) - b). Les zones de plus grand paramètre de maille a sont les zones les plus riches en tellure. Cette image fait apparaître clairement une grande variation de concentration de Te au sein de la couche. L'aire du profil permet d'estimer la quantité de tellure réellement incorporée. Elle équivaut à environ 1 MC de ZnTe au lieu des 2 MC nominalement déposées, soit une perte d'environ 50% de la matière déposée.

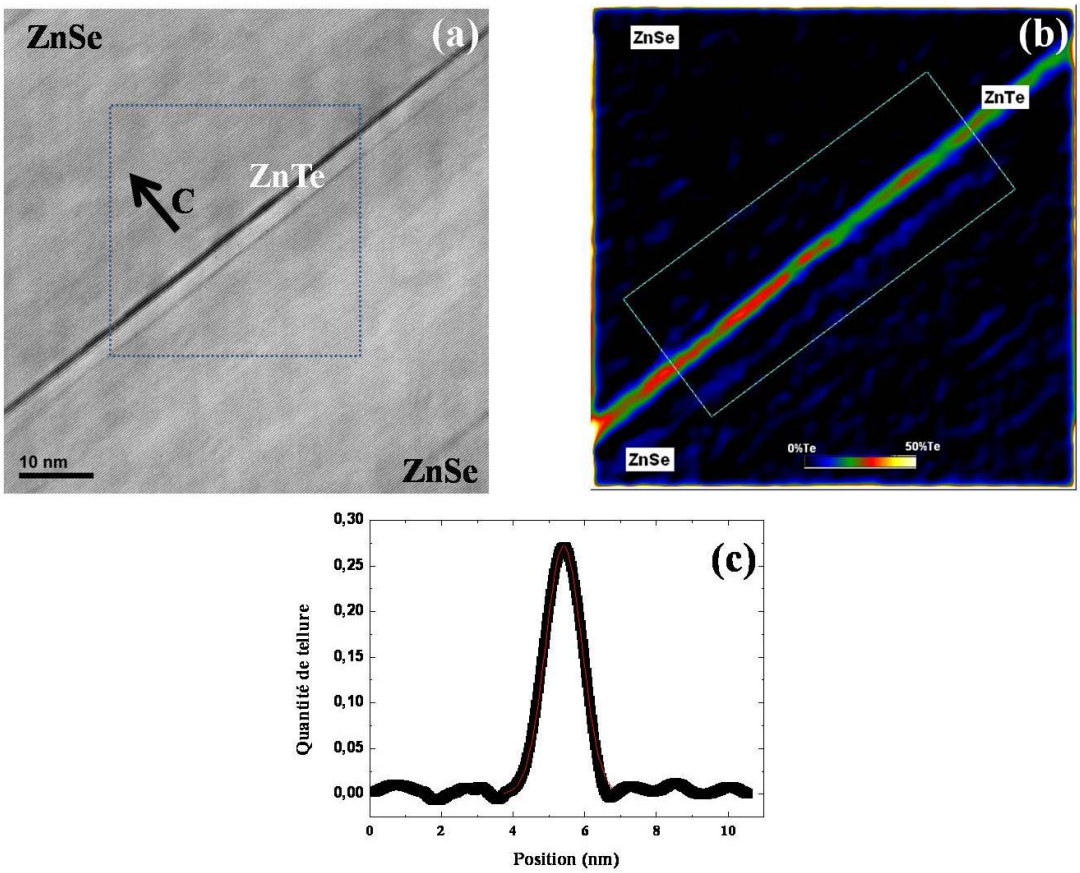


FIG. 3.3 – *a)Image TEM à haute résolution d'une couche de ZnTe épitaxiée et recouverte par une couche de ZnSe à T =280°C, b) cartographie du paramètre de maille obtenue à partir de (a) par la méthode "GPA" (Geometrical Phase Analysis) et c) Profil de la répartition de tellure le long de l'axe de croissance calculé par intégration sur la zone encadré de la cartographie (b).*

Lors de l'encapsulation du plan d'îlots ZnTe avec une couche de ZnSe, on a à faire à deux problèmes importants : la disparition des îlots formés et un manque de la matière nominalement déposée.

Pour pousser cette étude plus loin, on a étudié le cas d'un échantillon contenant deux insertions de 2 MC de ZnTe, l'une relaxée en îlots, l'autre conservée 2D contrainte. L'image TEM de cet échantillon présenté dans la figure(3.4), ne montre aucune différence entre

les deux insertions. On se retrouve avec deux puits minces de ZnTe. Une confirmation de ce résultat est obtenue par les mesures de photoluminescence présentées par la suite. L'état de contrainte et la morphologie initiale ne sont donc pas des éléments décisifs pour expliquer la perte de matière à l'encapsulation.

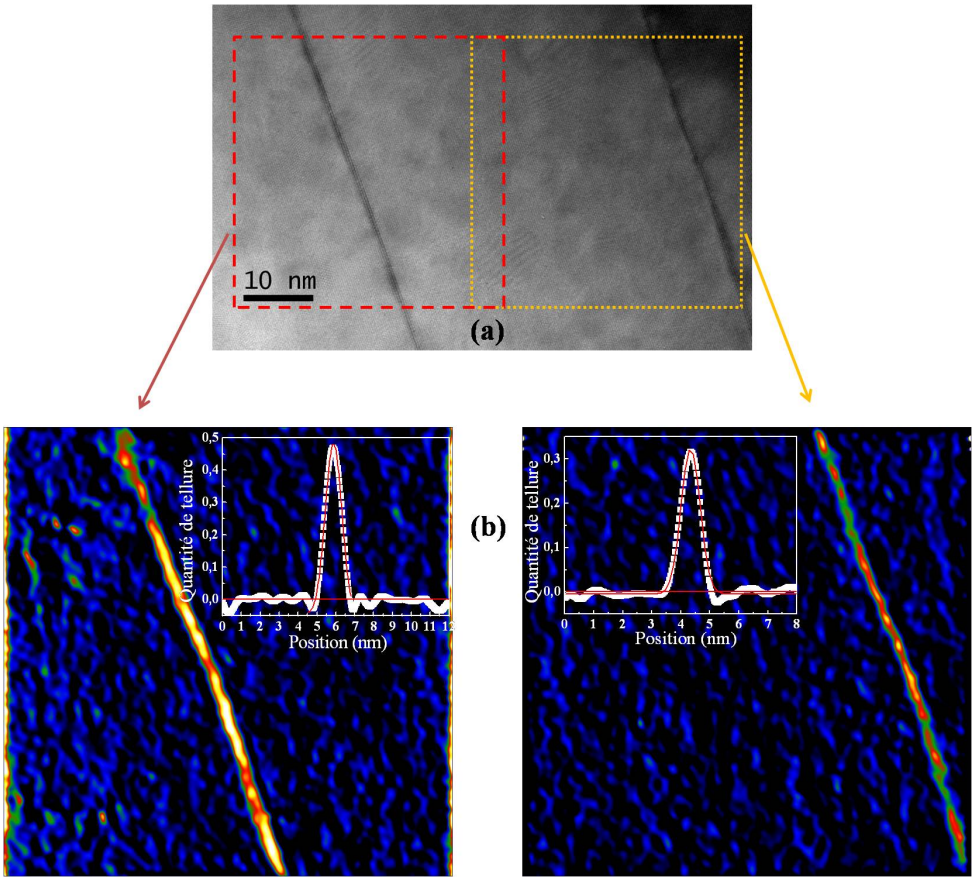


FIG. 3.4 – *a) Image TEM en haute résolution d'un plan d'îlots (à gauche) et d'un puits (à droite) de ZnTe épitaxié et recouvert par une couche de ZnSe à T =280°C, b) cartographie du paramètre de maille obtenue à partir de (a) pour les deux différentes structures. Une structure similaire est observée dans les deux cas de figure.*

Photoluminescence

Le spectre de photoluminescence (figure(3.5) - a) de l'échantillon contenant simultanément un puits et un plan d'îlots de ZnTe présente une seule raie large d'émission vers 2.28 eV. Donc l'émission des deux couches actives se confond et confirme leur similarité. Pourtant les résultats de photoluminescence donnent une émission similaire à ce qui est souvent vu dans la littérature pour ce qui est attribué à une émission de boîtes quantiques ZnTe/ZnSe [KUO 02][YAN 05][LIN 06]. Si nous n'avions pas étudié la morphologie après

encapsulation et la disposition de toute structure comparativement aux résultats AFM, nous aurions pu penser aussi que cette luminescence provenait de boîtes quantiques. Nous avons confronté l'énergie d'émission observée à un modèle très simple de puits quantique à une dimension de confinement. On estime l'énergie de transition comme étant définie par le décalage entre la bande de valence de ZnTe et la bande de conduction de ZnSe, à laquelle on ajoute seulement l'énergie de confinement pour le trou lourd de masse m_h (voir encart figure(3.5)). La masse m_h est tirée des paramètres de Luttinger γ_1 et γ_2 qui définissent l'énergie du haut de la bande de valence :

$$E\pm = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}[\gamma_1 \pm 2\gamma_2] \quad pour k//[001] \quad [KAN75]$$

d'où

$$m_h = \frac{m_0}{\gamma_1 - 2\gamma_2} = 0.398 m_0$$

[NEU 88]	ZnTe
E_g	2.391 eV
γ_1	4.07
γ_2	0.78
m_h	0.398
m_e	0.116

TAB. 3.1 – *Valeurs de quelques paramètres physiques de ZnTe*

Pour le décalage de bande de valence, dans le cas des hétérostructures ZnTe/ZnSe, la plupart des études théoriques ont proposé une valeur de l'ordre de 1eV : 1.08 eV [HAR 77], 0.975 eV [RAJ 88], 1.02 eV [MAL 95] et 0.8 eV [WEI 95]. D'autres études expérimentales présentent un décalage de bande de valence de l'ordre de 0.5 eV [HIE 93] et plus récemment 1 eV a été publié par [VAN 03]. Nous retiendrons cette valeur de 1eV pour nos calculs de l'énergie de transition en fonction de l'épaisseur du puits. Les résultats sont tracés sur la figure((3.5) - b).

La luminescence observée est compatible, dans cette approche simplifiée avec un puits mince de 6 $\AA$ (environ deux monocouches). Dans la réalité, les interfaces sont probablement moins abruptes, mais ce calcul va dans le sens de l'observation TEM du puits mince ZnTe et donc de la disparition des nanostructures.

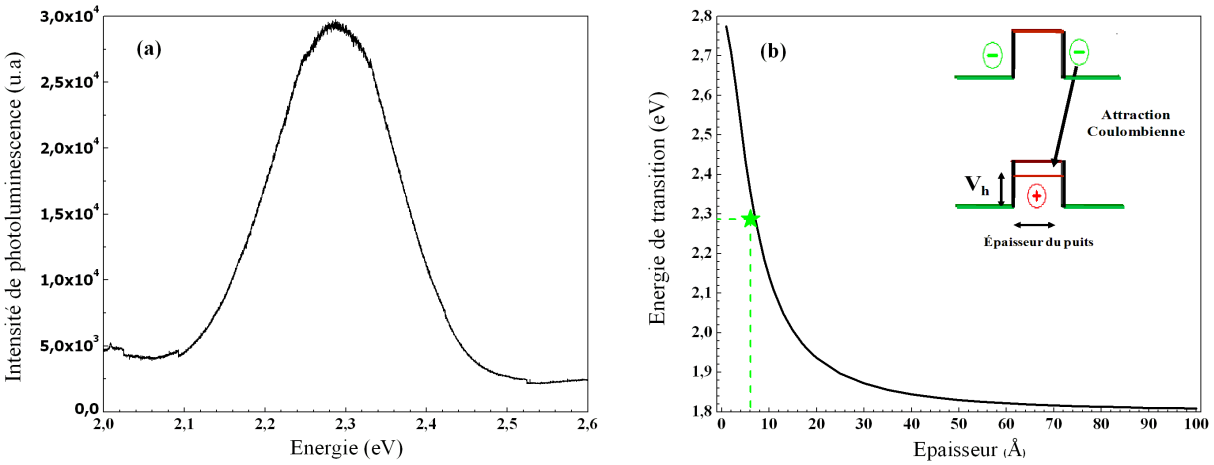


FIG. 3.5 – *a) Spectre typique de photoluminescence des plans d'îlots ZnTe/ZnSe encapsulés en une barrière ZnSe avec excès d'un flux de Se à T = , mesuré à T= 5K, b) Courbe de l'énergie émis d'un puits quantiques ZnTe/ZnSe en fonction de son épaisseur. L'encart est une représentation schématique du profil de bande d'énergie d'une structure ZnTe/ZnSe.*

3.2 Problématique de l'encapsulation d'îlots dans la littérature

L'encapsulation des îlots nanométriques n'a pas été toujours une étape simple à réaliser. Son influence sur les îlots formés a été une problématique étudiée pour un grand nombre des systèmes de matériaux. De façon générale, l'encapsulation peut s'accompagner d'une augmentation ou d'une diminution de la taille des îlots. Cependant, le cas que nous avons observé, d'une disparition totale reste exceptionnel.
Différentes approches ont été proposées dans la littérature scientifique. On peut les classer suivant les catégories :

Une redistribution de la matière : Dans le cas des îlots InAs/GaAs, une diffusion des atomes d'indium aura lieu durant les premiers stades de la croissance de la couche de GaAs [ULL 07-a][FER 02][GAR 97][XIE 94]. Cependant, il a été observé que le recouvrement des îlots InAs par d'autres matériaux tels que GaAsSb [ULL 07-b], GaInAs [CHA 03][LIU 00] ou AlAs [FER 03][ARZ 99] tend à préserver leur forme initiale et à limiter la ségrégation d'indium et le mélange de gallium et d'indium.

Une migration des atomes : Dans le cas des îlots de Ge/Si, lors de l'encapsulation, une transformation des pyramides de Ge en pyramides tronquées plates avec une base très large a été observée, probablement dûe à la migration des atomes de Ge du haut

des pyramides vers ses bases [ZHO 03][HES 02][SCH 00]. Ces effets ont été annulés en adaptant la température de croissance de la couche de Si [STA 03][RAS 02][SUT 98-b].

Un mécanisme d'échange des plans d'atomes à l'interface : C'est le cas d'AlN/GaN, ou l'échange verticale entre les atomes de Ga et d'Al est lié à une stabilité thermodynamique au niveau des liaisons Al–N plus grande que celle de Ga–N [GON 04]. Une notion importante à signaler est que ce processus est limité à 2 MC et n'est pas activé thermiquement.

Une désorption des atomes à la surface des îlots : Krusea et al. [KRU 07] ont montré que l'exposition des îlots de CdSe à un flux de Zn, avant l'encapsulation, produit une désorption des atomes de cadmium. Une diminution de l'épaisseur de la couche de CdSe nominale a été observée pendant l'arrêt de croissance sous un flux de Zn.

Une méthode de croissance d'encapsulation défavorable : Passow et al. [PAS 01][PAS 02-a,b] ont présenté l'importance du choix du mode de croissance d'encapsulation des îlots CdSe/ZnSe. Ces travaux montrent qu'en cas d'encapsulation en mode MBE, les structures obtenues sont des puits quantiques avec des fluctuations d'épaisseur et de composition, quelque soit l'épaisseur de la couche CdSe déposée, alors que dans le cas d'une encapsulation MEE, une émission des excitons 0D est observée montrant la présence des îlots CdSe. Dans cette référence la formation des îlots est expliquée par une ségrégation du Cd, exaltée par le mode de croissance MEE, pendant les premières monocouches d'encapsulation.

Un changement de mode de croissance au moment de l'encapsulation : typiquement un système Stranski-Krastanow qui redevient Frank Van Der Merwe (ou un changement soudain d'une situation de démouillage vers une situation de mouillage). L'approche traditionnelle pour s'affranchir de cette difficulté c'est de limiter la cinétique de croissance et ceci en diminuant la température de croissance ou en augmentant la vitesse de croissance. Une autre approche consiste à introduire un surfactant pour changer les énergies de surface comme c'est le cas pour les études faites sur des hétérostructures Si–Ge, utilisant l'As comme surfactant [COP 89]. On peut imaginer que dans certains cas, des plans d'îlots des éléments constitutifs de l'hétérostructure peuvent eux mêmes agir comme un surfactant pour augmenter (minimiser) l'énergie de surface et empêcher (favoriser) la formation d'îlots.

3.3 Effet des différents paramètres de croissance lors de l'encapsulation

Connaissant tous ces résultats de la littérature, nous avons cherché à identifier la nature des effets produisant l'évolution de l'état de la surface de la couche ZnTe de nos échantillons lors de l'encapsulation ?
Y a t-il une désorption de la matière, une interdiffusion, une ségrégation, un réarrangement des plans atomiques... menant à une réorganisation de la couche de ZnTe. S'agit-il d'une décomposition des îlots ?
Nous avons alors cherché à comprendre l'origine de la disparition des îlots et à voir comment nous pouvions remédier à cette difficulté en mettant en évidence l'influence de divers paramètres de croissance :

- La température de substrat lors de l'encapsulation.
- La mode de croissance : MBE - MEE.
- Le rapport de flux VI/II.

3.3.1 Effet de la température sur la décomposition des îlots ZnTe lors de l'encapsulation

Etant donné que la mobilité des espèces est thermiquement activée, nous pouvons nous demander comment vont évoluer les propriétés des îlots à plus basse température d'encapsulation ?
Dans ce but, nous avons élaboré une série d'échantillons avec un plan d'îlots issu de 2 MC de ZnTe, encapsulé par une couche de ZnSe élaborée en excès de Se, d'épaisseur 30 nm, tout en variant la température du substrat lors de l'encapsulation de T = 280°C à 240°C, 220°C et 150°C. On n'est pas allé plus bas car 150°C est déjà la limite basse pour une croissance cristalline. On n'a constaté aucun changement lors des études TEM pour tous ces essais. La figure(3.6) présente des images TEM de deux échantillons de même structure initiale : un plan d'îlots de ZnTe issu de 2 MC nominalement déposées. Ces échantillons ont été élaborés en MBE, dans les mêmes conditions de croissance, exceptée la température du substrat lors de l'encapsulation : (a) T = 280°C et (b) T = 150°C. On constate que les phénomènes à l'origine de l'aplatissement des structures nanométriques ZnTe lors de l'encapsulation sont insensibles à la température de croissance.

Dans les deux cas de figures, les images HRTEM révèlent un puits ZnTe encastré entre deux barrières avec un bon empilement et une disparition des structures nanométriques, phénomène insensible à la température.

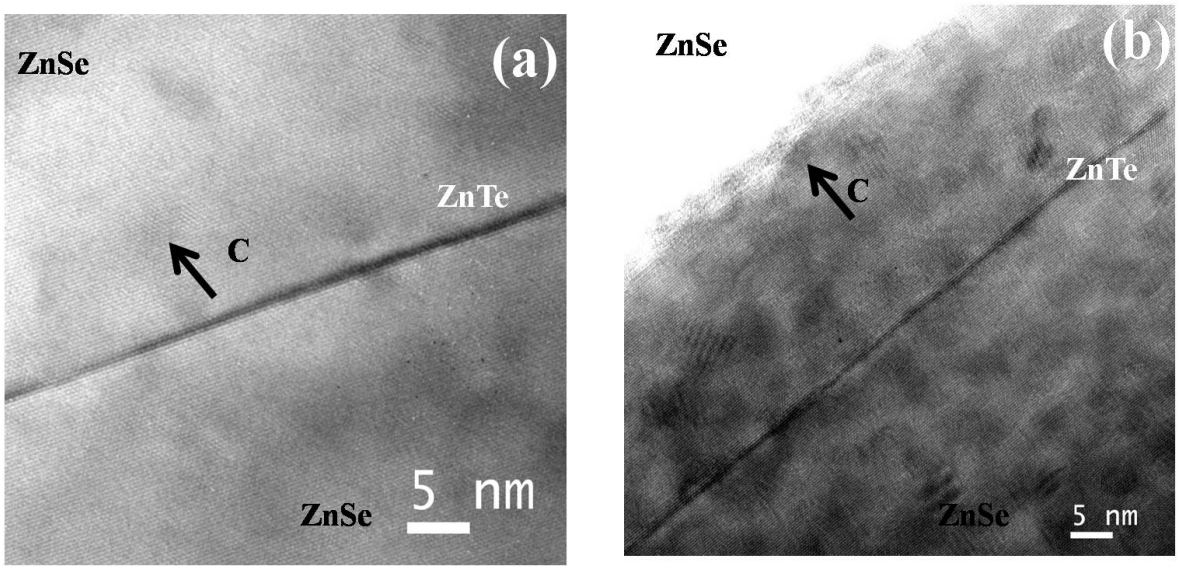


FIG. 3.6 – *Images TEM d'un plan d'îlots ZnTe encastré dans deux barrières, pour deux échantillons encapsulés en une couche ZnSe en excès de Se à une température de croissance de 280°C (a) et 150°C (b).*

3.3.2 Encapsulation en mode de croissance MEE (Migration Enhanced Epitaxy)

Pour identifier le rôle de la ségrégation de surface on a changé la méthode de croissance de la couche d'encapsulation ZnSe : on compare le cas MBE au cas MEE (Migration Enhanced Epitaxy). La figure(3.7) présente l'image HRTEM d'un échantillon d'un plan d'îlots de ZnTe encapsulé par une couche ZnSe élaborée en MEE : en envoyant des flashs d'un flux de Se de l'ordre de 9.10^{-7} Torr (BEP) à la surface de ZnTe exposée continuellement à un flux de Zn de l'ordre de 4.10^{-7} Torr (BEP). Ces flux ont été choisis parce qu'ils correspondent à de bonnes conditions de croissance de la première barrière en MBE. Effectivement, comme cela a été vu pour le système CdSe/ZnSe [PAS 01][PAS 02], la méthode de croissance d'encapsulation apporte des changements différents à la morphologie de la surface de la couche active ZnTe, selon que l'encapsulation est élaborée en MBE ou en MEE. La différence qu'apporte la figure(3.7) par rapport à ce qui a été observé dans les cas d'encapsulation en MBE, c'est l'apparition de zones de double périodicité, indiquant une composition de type alliage ordonné qui peuvent être vues comme des boîtes quantiques, mais de très faible densité, avec une couche bidimensionnelle homogène tout le long de la couche active.

Que peut révéler la photoluminescence à ce propos?

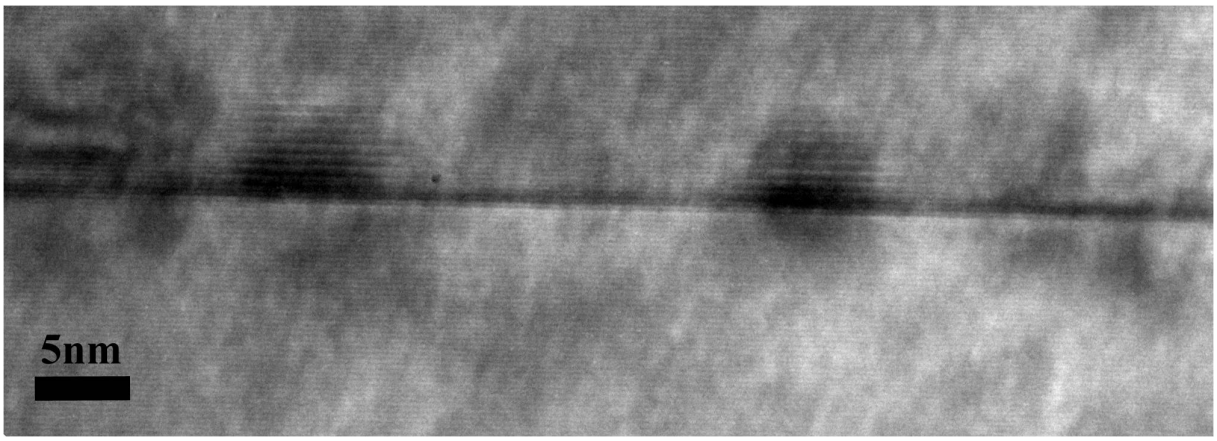


FIG. 3.7 – *Images TEM d'un plan d'ilots ZnTe encastré dans deux barrières, l'encapsulation a été élaborée en MEE. Apparition des structures formées des alliages ordonnés, de faible densité.*

Le spectre de photoluminescence (figure(3.8)) de cet échantillon présente une raie de luminescence qui n'est plus symétrique comme dans le cas d'une encapsulation en MBE mais présente des structures à basse énergie. Par contre, la composante principale des gaussiennes constituant cette raie de luminescence est dans la même bande spectrale que pour les échantillons précédents et est probablement dûe à la couche 2D observée en TEM. En ce qui concerne les autres composantes étalées vers les basses énergies nous pouvons raisonnablement supposer qu'elles proviennent des structures ordonnées qui apparaissent dans ce cas.

Il est donc clair que l'encapsulation en MEE induit d'autres types de phénomènes à la surface et probablement limite la ségrégation ou préserve en partie le démouillage du ZnTe en îlots, mais pas suffisamment pour les conserver totalement. La couche de mouillage reste la composante dominante dans la photoluminescence de l'hétérostructure. En revanche, cette méthode nous a fourni le point clé pour conserver les îlots en montrant l'importance de la nature du flux en excès.

3.3.3 Le rapport de flux Se/Zn

Dans cette section, on va étudier l'influence de la variation du rapport de flux VI/II sur ces phénomènes. Turco-Sandroff et al. qui présentent des études sur la croissance d'un alliage $ZnSe_{1-x}Te_x$ élaboré en épitaxie par jets moléculaires, rapportent les différentes conséquences de l'alternance de la nature du flux en excès entre l'élément II (Zn) et l'élément VI (Te + Se) [TUR 91]. Ces auteurs considèrent que pour un coefficient de

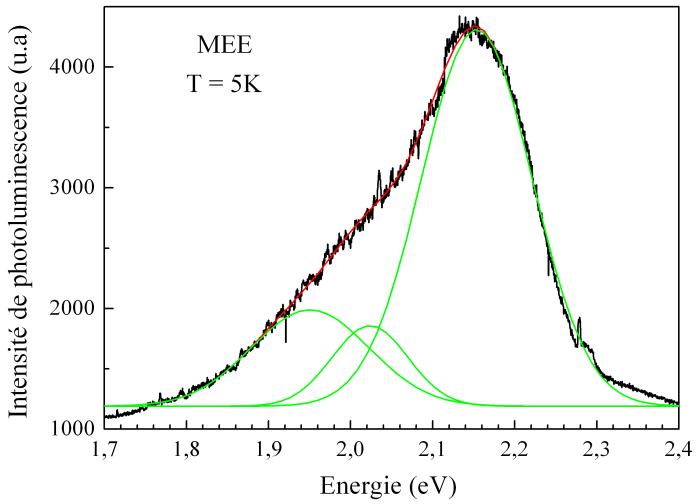


FIG. 3.8 – *Spectre de luminescence, à basse température (5 K), d'un plan d'îlots ZnTe encapsulé avec une couche ZnSe en MEE.*

collage de Se et Te, égal à l'unité, la concentration finale x_f dérivera directement des flux mesurés *in-situ* à l'aide d'une jauge de pression " Bayert-Alpert" des flux ϕ_{Te} et ϕ_{Se} :

$$x_f = \frac{\phi_{Te}}{\phi_{Te} + \phi_{Se}}$$

Les résultats présentés sur la figure(3.9) montre la grande différence des concentrations de Te mesurées dans les échantillons suivant que la croissance ait été faite sous un excès d'élément II ou d'éléments VI. Cette loi de composition énoncée ci-dessus est bien respectée lors d'une croissance en excès d'élément II mais, pour les alliages élaborés sous un excès d'élément VI, la concentration mesurée x_m n'est pas proportionnelle à x_f. La réalité est alors que la croissance sous une pression d'élément VI, favorise la compétition entre le Se et le Te afin de s'incorporer. Cette compétition induit une teneur plus faible en Te que ce qui était attendu. En revanche, une bonne maîtrise de la composition de l'alliage a été atteinte en travaillant sous un excès d'élément II. En effet, dans ces conditions de croissance, x_m est en bon accord avec x_f, donc une incorporation totale de la quantité de Te déposée. En fait, la croissance sous un excès de zinc limite la compétition entre les deux types d'élément VI (Se et Te), en autorisant un coefficient de collage de l'ordre de 1 pour chaque élément.

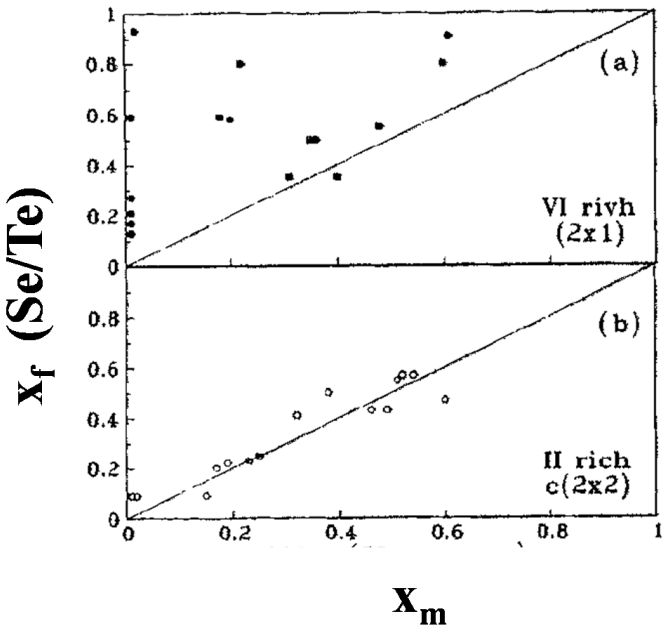


FIG. 3.9 – *Prédiction de la concentration x_f de Te calculé du rapport de flux Se/Te suivant x_m la concentration réelle dans la couche $ZnSe_{1-x}Te_x$ par des mesures de diffraction des rayons X, pour des échantillons élaborés sur des substrats GaAs et InP : a) sous un excès d'élément VI (cercles pleines) et b) sous un excès d'élément II (cercles vides) [TUR 91].*

Que devient le Te perdu?

Une étude complémentaire de ces études [TUR 91] a été menée suivant la température de croissance. Cette étude montre, pour des alliages élaborés sous excès des éléments VI, une forte perte de la quantité de Te nominalement déposée lorsqu'on augmente la température de substrat, même si on double cet excès. Ceci est essentiellement lié au fait que la valeur thermodynamique de la constante de vaporisation de ZnTe (152 Kcal/mol) est inférieure à celle de ZnSe (175 Kcal/mol) [GOL 63][GLU 65]. D'un autre côté, la croissance sous un excès de flux de zinc, rend négligeable la désorption de l'élément VI. Ceci a été attribué à la faible mobilité des atomes à la surface de ZnSeTe sous un excès de flux Zn par rapport à la croissance sous un excès de flux d'élément VI.
Egalement, une forte ségrégation de tellure à la surface a été observée dans le cas des alliages de faible teneur en Te ($x < 5\%$) avec une insensibilité aux différentes conditions de croissance sous un excès de flux II ou VI. Les auteurs proposent une explication liée à la minimisation de l'énergie de surface, une explication identique a été exploitée pour expliquer la ségrégation d'indium à la surface dans un alliage InAlAs [MAS 80]. En effet, les énergies de liaison Zn–Te sont plus faibles que celles de Zn–Se. Cela a été déduit des points de fusion ZnTe (1568 K) et ZnSe (1793 K). Les effets de contraintes ont été négligés

dans ces travaux, dûs au fait que les effets de ségrégation étaient observés aussi bien dans le cas de contraintes en compression qu'en extension.
Essayons maintenant de voir dans notre cas les différents effets dûs à un excès de flux Se ou de flux Zn lors de l'encapsulation d'un puits (1) ou d'un plan de boîtes quantiques (2) ZnTe/ZnSe.

Puits ZnTe de 2 MC :

La figure(3.10) présente les images TEM de deux échantillons, de structure identique : un puits ZnTe, de 2 MC d'épaisseur, inséré entre deux barrières ZnSe. La seule différence réside dans la méthode d'encapsulation : l'un est encapsulé avec une couche ZnSe réalisée en MBE avec un rapport de flux Se:Zn de l'ordre de trois alors que l'autre est réalisé avec un rapport de flux Se:Zn de l'ordre de 0,7. Pour mieux sonder la répartition de tellure dans la couche active, nous avons également fait une cartographie du paramètre de maille à partir des images TEM, comme expliqué auparavant. Le profil de la répartition de Te montre une grande différence entre les deux échantillons. On constate que dans le cas de l'échantillon encapsulé en condition d'excès de flux de Se, la teneur maximale en Te dans la couche ZnTe est égale à environ 20%, alors que dans le cas d'une encapsulation en excès de Zn, la teneur de Te est maintenant au maximum égale à 50%.

Une caractéristique commune dans nos observations des deux échantillons, importante à noter, est l'épaisseur observée dans les images TEM en Z-contraste. La couche sombre donne l'impression que la quantité de Te est le double de celle tirée de l'intégration de cette couche suivant la méthode de phase. En effet, la figure((3.10), gauche) présente deux monocouches sombres dans la couche active mais pour 0.6 MC seulement de ZnTe pur. De même, la figure((3.10), droite) présente quatre monocouches de couche active mais pour 2 MC intégrée de ZnTe pur, ce qui est exactement la quantité nominalement déposée. Ainsi, dans les deux cas de figures, un dédoublement de l'épaisseur de la couche restante, ou initialement déposée, est observé. Ce dédoublement de l'épaisseur apparente de ZnTe présent dans l'échantillon est dû à la formation d'un alliage ZnSeTe. Les phénomènes d'échange ou de ségrégation entre élément VI sont robustes et existent toujours malgré le changement de rapport de flux. Ceci est similaire aux observations de Turco-Sandroff et al. dans le cas d'une croissance d'un alliage ZnSeTe [TUR 91]. L'obtention d'une zone active pure ZnTe est donc difficilement envisageable.

A quel point les contraintes et la morphologie de surface influent ces résultats ?
On aura une réponse en testant les deux conditions différentes d'encapsulation sur un plan d'îlots de ZnTe.

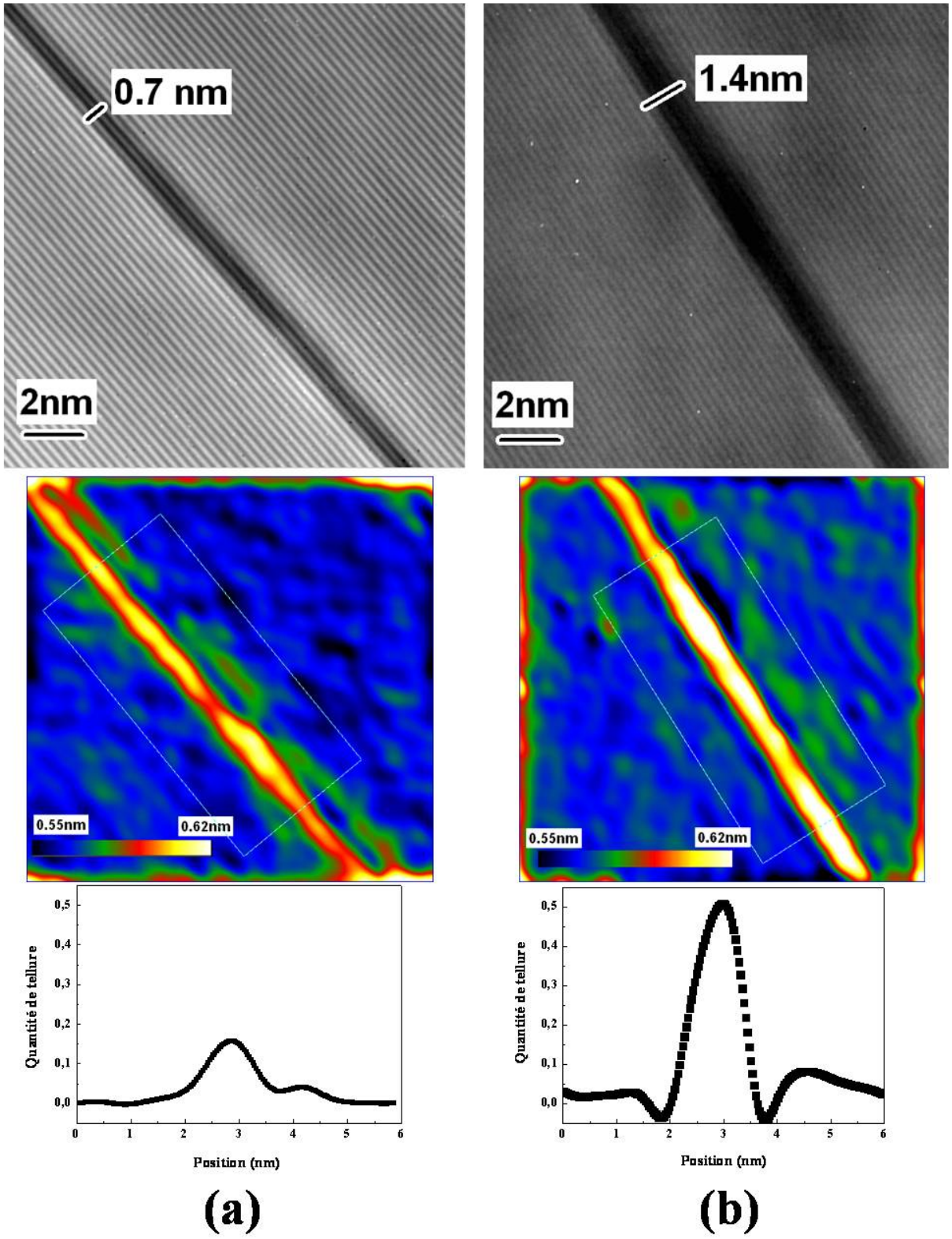


FIG. 3.10 – *Images TEM d'un puits de 2 MC de ZnTe encapsulé par une couche ZnSe épitaxiée en MBE : a) en excès d'un flux de Se et b) en excès d'un flux de Zn. Des cartographies de ces images et finalement le profil de la répartition de tellure le long de l'axe de croissance calculé par intégration sur les cartographies.*

Plan d'îlots ZnTe :

La figure(3.11) présente l'évolution de la surface d'îlots ZnTe ainsi que l'état de la couche d'encapsulation selon le rapport de flux VI/II utilisé lors de la croissance de la couche d'encapsulation de ZnSe à une même température de substrat, T = 240°C. On constate que lors de l'encapsulation sous un excès de flux de Se, ϕ_{Se} / ϕ_{Zn} égal à 4, l'image TEM (figure(3.11) - a) montre un empilement parfait le long de l'hétérostructure avec une couche bidimensionnelle de ZnTe, d'où un aplatissement total des îlots nanométriques. En encapsulation avec des conditions stœchiométriques du rapport de flux, $\phi_{Zn} = \phi_{Se}$, un changement quasi-négligeable est présenté dans la figure((3.11) - b), alors que travaillant sous un excès de flux de Zn, ϕ_{Se} / ϕ_{Zn} égal à 0.5, des fautes d'empilements apparaissent dans la couche d'encapsulation. On suppose que les îlots relaxés sont conservés, au moins en partie, et sont à l'origine de ces fautes d'empilements qui apparaissent à l'interface ZnSe/ZnTe et se propage vers la surface. Finalement, les conditions optimales pour préserver les îlots sont obtenues pour un rapport de flux ϕ_{Se} / ϕ_{Zn} de l'ordre de 1/3 ou inférieur, comme le montre l'image TEM(3.12). La figure(3.12) présente l'apparition de structures semi-sphériques qui sont un point de départ des fautes d'empilements très clairement visibles dans la barrière supérieure ZnSe.
Une particularité de ce système dans le cas des hétérostructures présentées sur la figure(3.12), est la présence d'une couche de mouillage tout le long de la couche active, comme c'est le cas pour la plupart des systèmes III-V.

De manière à confirmer la conservation d'îlots nanométriques à base de ZnTe, et donc la formation de boîtes quantiques, des mesures de photoluminescence ont été réalisées. En effet, l'évolution de la raie de photoluminescence de la couche active reflète l'évolution de sa morphologie. Nous verrons, en effet sur le spectre de luminescence de ce type d'échantillon, un comportement 0D de la couche active ZnTe. Ces spectres présentent une large raie à basse énergie attribuée à la grande distribution de la taille des îlots, et une raie de luminescence à plus haute énergie attribuée à la couche de mouillage observée précédemment sur les images TEM. On observe que la formation de ces nanostructures est associée à un réarrangement local de Se – Te, sans aller jusqu'à la formation de ZnTe pur.

3.4 Alliage ordonné

Une particularité de ce système qui a été observée dans ce travail, est une ségrégation périodique, ou plutôt un réarrangement des plans atomiques, qui induit la formation d'un

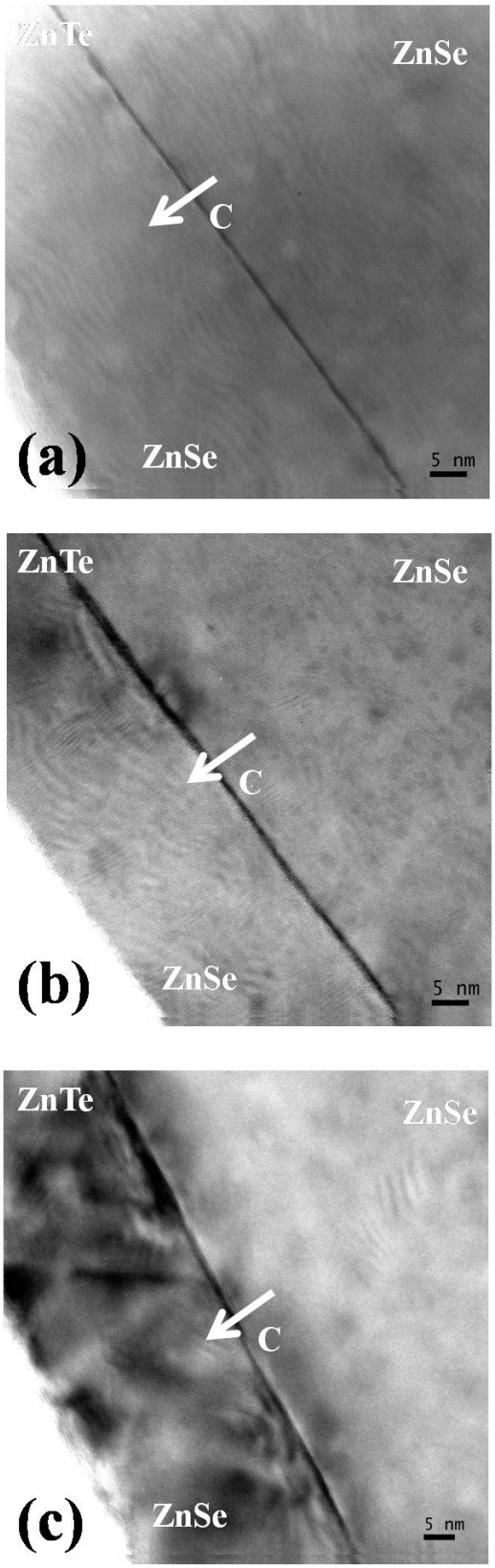


FIG. 3.11 – *Images TEM d'un plan d'îlots ZnTe encastré dans deux barrières ZnSe, l'encapsulation a été élaborée en MBE suivant différent rapport de flux Se/Zn : a) sous excès de flux de Se, b) avec un rapport stœchiométrique* $\phi_{Zn} = \phi_{Se}$ *et c) sous un excès de flux de Zn.*

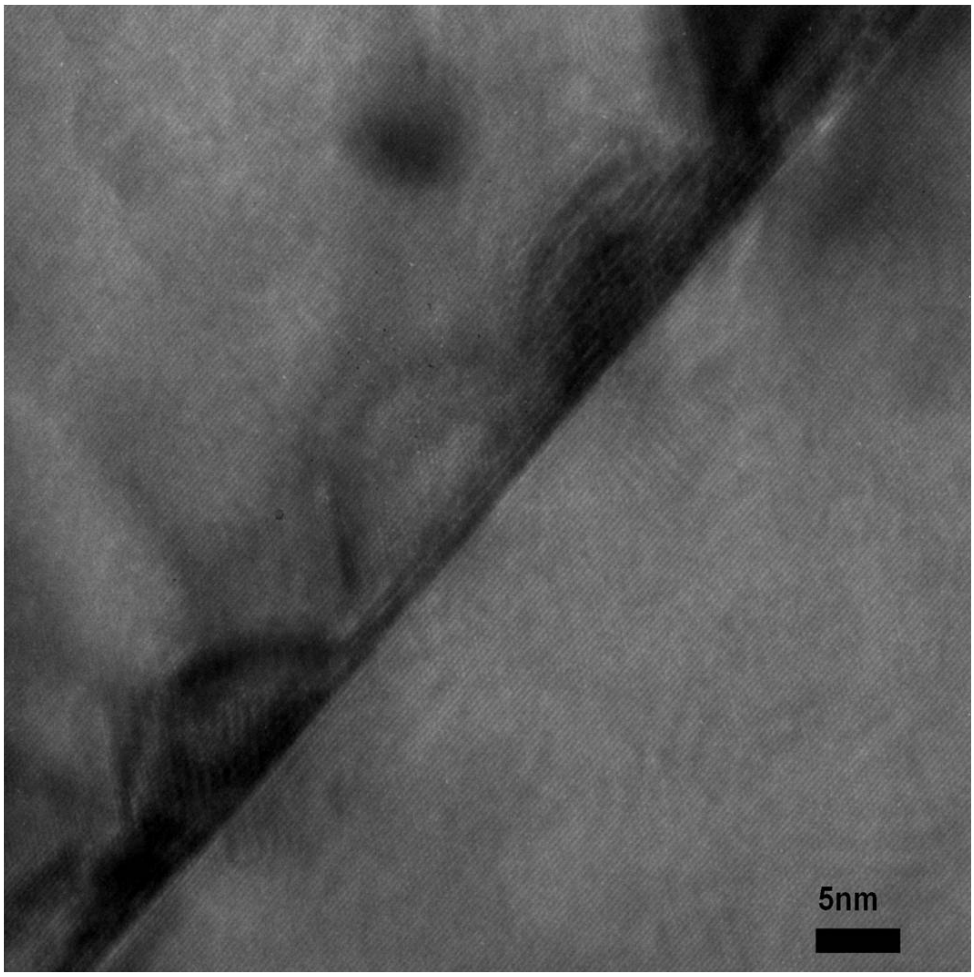


FIG. 3.12 – *Images TEM d'un plan d'îlots de ZnTe encapsulé par une couche ZnSe en excès de flux de Zn, épitaxiée en MBE à T = 240°C. Observation des structures semi-sphériques qui représente les boîtes quantiques.*

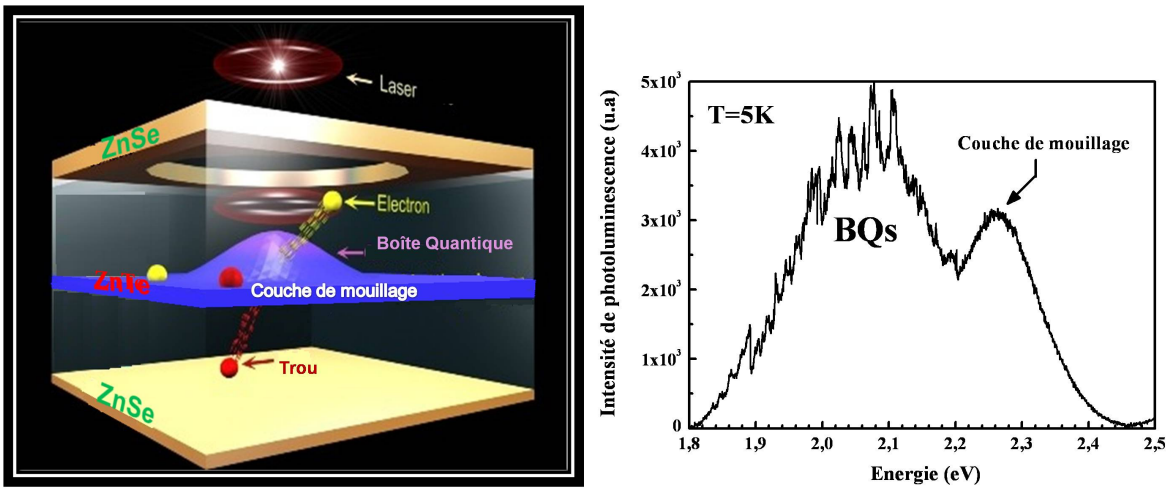


FIG. 3.13 – *Schéma représentatif de l'hétérostructure des boîtes quantiques ZnTe/ZnSe. Spectre de photoluminescence de cette hétérostructure, mesuré à T= 5 K, d'un plan d'îlots ZnTe encapsulé en ZnSe sous excès d'un flux de Zinc.*

alliage ordonné (figure(3.14)). Un tel comportement a été observé pour des interfaces ZnTe/CdSe [KEM 94]. Dans ce système, l'échange des anions ou des cations induit une minimisation de l'énergie du système de l'ordre de 0.5 eV /échange d'une paire d'atomes par rapport à une interface. On augmente ainsi l'énergie de contraintes (0.08 eV/échange) mais le bilan énergétique reste largement favorable. Cette structure ordonnée a été observée également dans des hétérostructures ZnTe/ZnSe évoluant en alliage ordonné ZnSeTe [LEE 02].

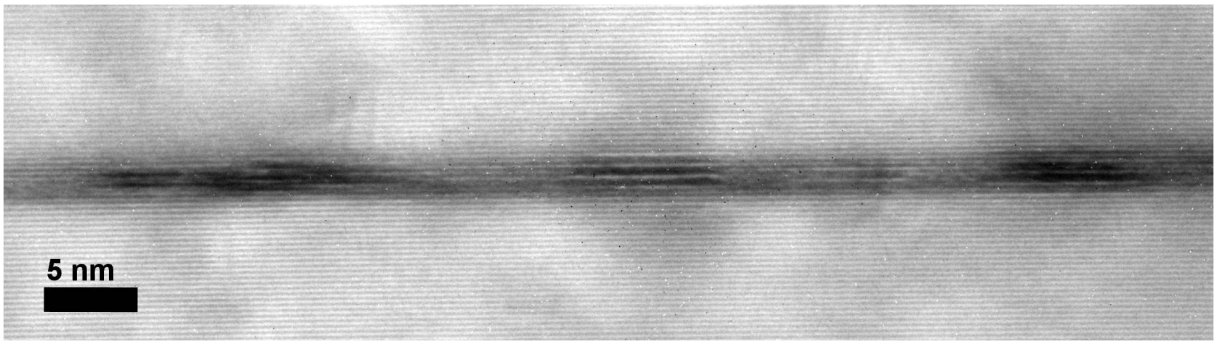


FIG. 3.14 – *Images TEM d'un puits de 2 MC de ZnTe encapsulé par une couche ZnSe avec un excès zinc, épitaxiée en MBE à T = 240°C. Apparition d'un alliage ordonné le long de la couche active.*

La présence de ces structures ordonnées dans les couches épitaxiées des semiconducteurs binaires affecte énormément leurs propriétés optiques [SU 93]. Plusieurs études ont été menées alors sur les différentes formes existantes de ces structures. Quelques études

concernant quelques types de structures ordonnées dans les alliages ternaires comme le **CuAu** [KUA 87][KIM 01-a], **chalcopyrite** [JEN 86][UED 89], **CuPt** [KON 89][KWO 98] ont été rapportées. En particulier, Lee et al. rapportent des études de structures ordonnées présentes dans les hétérostructures ZnTe/ZnSe élaborées sur un substrat GaAs [LEE 02]. Les auteurs présentent la possibilité de formation de plusieurs formes de structures ordonnées comme le $CuPt_A$ suivant les plans (111) et $(\overline{111})$, $CuPt_B$ suivant les plans $(1\overline{1}1)$ et $(11\overline{1})$ et la structure typique CuAu-I suivant l'axe [110]. Un cas similaire a été observé dans le système de grand désaccord de paramètre de maille $Cd_xZn_{1-x}Te$/GaAs [LEE 01]. La formation des structures de type $CuPt_B$ semble préférentielle, bien que leur origine reste difficile à expliquer. Quelques modèles ont été proposés dans la littérature pour les expliquer [BER 91][PHI 94][KIM 01-b]. Dans l'article le plus récent, les auteurs rapportent que la formation favorable de cette structure $CuPt_B$ est induite par une surface reconstruite (2x1).

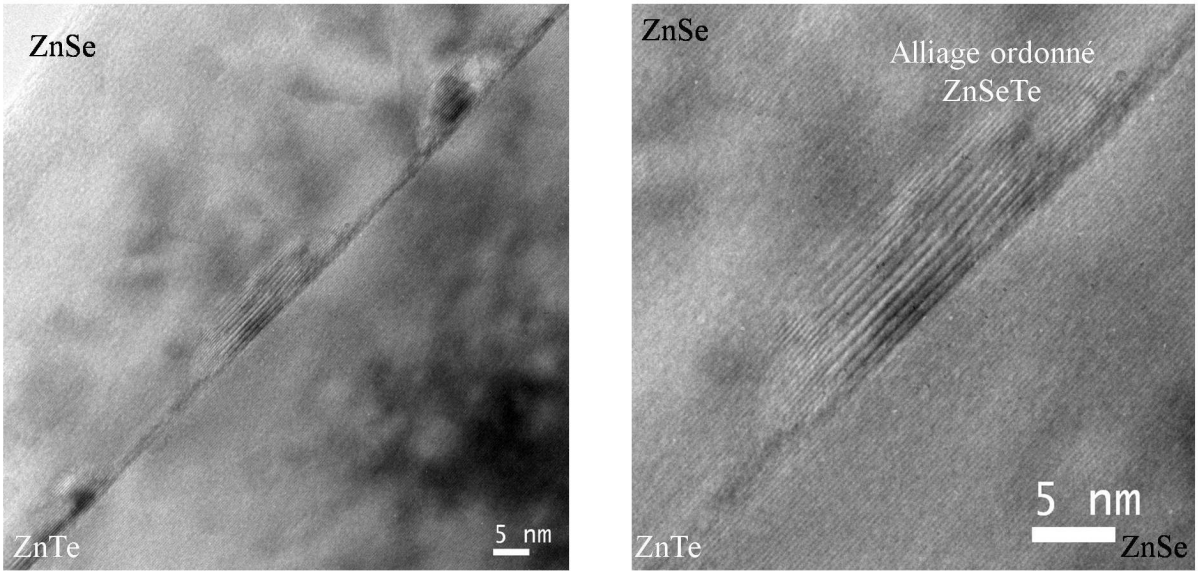


FIG. 3.15 – *Images TEM d'un plan d'îlots ZnTe encapsulé par une couche ZnSe avec un excès zinc, épitaxiée en MBE à T = 240°C.*

Un point important, à noter de nos observations, est que ces alliages à double périodicité à l'interface ZnTe/ZnSe sont présents non seulement dans le cas de plans de boîtes quantiques encapsulées, mais aussi dans le cas des puits 2D (figure(3.14)). La figure(3.15) présente des images TEM d'un échantillon de boîtes quantiques ZnTe/ZnSe. Ces alliages ordonnés sont très répandus et consistent en des domaines entre 5 et 13 nm à leurs bases et d'une hauteur moyenne de l'ordre de 4 nm.

3.4.1 Etude fine du réarrangement des plans atomiques avec le RHEED

Dans cette section, nous présentons des mesures des oscillations du signal RHEED montrant le phénomène du réarrangement des plans atomiques à travers la variation de la vitesse de croissance. Ces études ont été faites au cours d'une croissance de CdSe/ZnTe. L'avantage d'utiliser ce système au lieu du ZnTe/ZnSe est qu'il présente également le phénomène à étudier, " réarrangement des plans atomiques " [KEM 94], tout en étant un système de faible désaccord de paramètre de maille. Il nous permettra donc d'élaborer des couches épaisses et de suivre l'évolution de la vitesse de croissance en fonction de l'épaisseur. Les mesures expérimentales de la vitesse de croissance de CdSe/ZnTe pour des paramètres de croissance constants présentent une accélération en fonction de l'épaisseur de la couche déposée. Ce transitoir lent (figure(3.16)) avant d'aboutir à une vitesse constante, peut être probablement lié directement au phénomène de réarrangement des plans atomiques au voisinage de l'interface.

Nous avons modélisé ce comportement par une vitesse de croissance non constante et qui s'exprime maintenant en fonction d'une croissance couplée à un phénomène de réarrangement. La vitesse sera exprimée suivant la forme :

$$v = v_0(1 - \alpha^n)$$

où v_0 est la vitesse asymptotique, n est un nombre entier correspondant aux nombres des monocouches déposées (n $\geq$ 1) et α est une constante d'une certaine épaisseur retranchée à la croissance d'une monocouche complète à cause de la ségrégation ($\alpha \leq 1$). Ce qui entraîne après un certain nombre de monocouches une variation négligeable de la vitesse et l'effet de ségrégation sera de moins en moins perçu, alors qu'au démarrage le phénomène est beaucoup plus marqué. Si l'on exprime la vitesse " v " en monocouche par seconde, alors $v = \dfrac{dn}{dt}$. On en déduit :

$$\frac{dn}{dt} = v_0(1 - \alpha^n)$$

$$v = \frac{dn}{dt} \quad \Rightarrow \quad t(n) = \frac{1}{v_0}[n - 1 + \frac{1}{ln\alpha} ln \frac{(1-\alpha)}{(1-\alpha^n)}]$$

L'ajustement des résultats expérimentaux conduit à une valeur de la constante α égale à 0.5 :

– à l'instant t = t_0, v = $\dfrac{v_0}{2}$

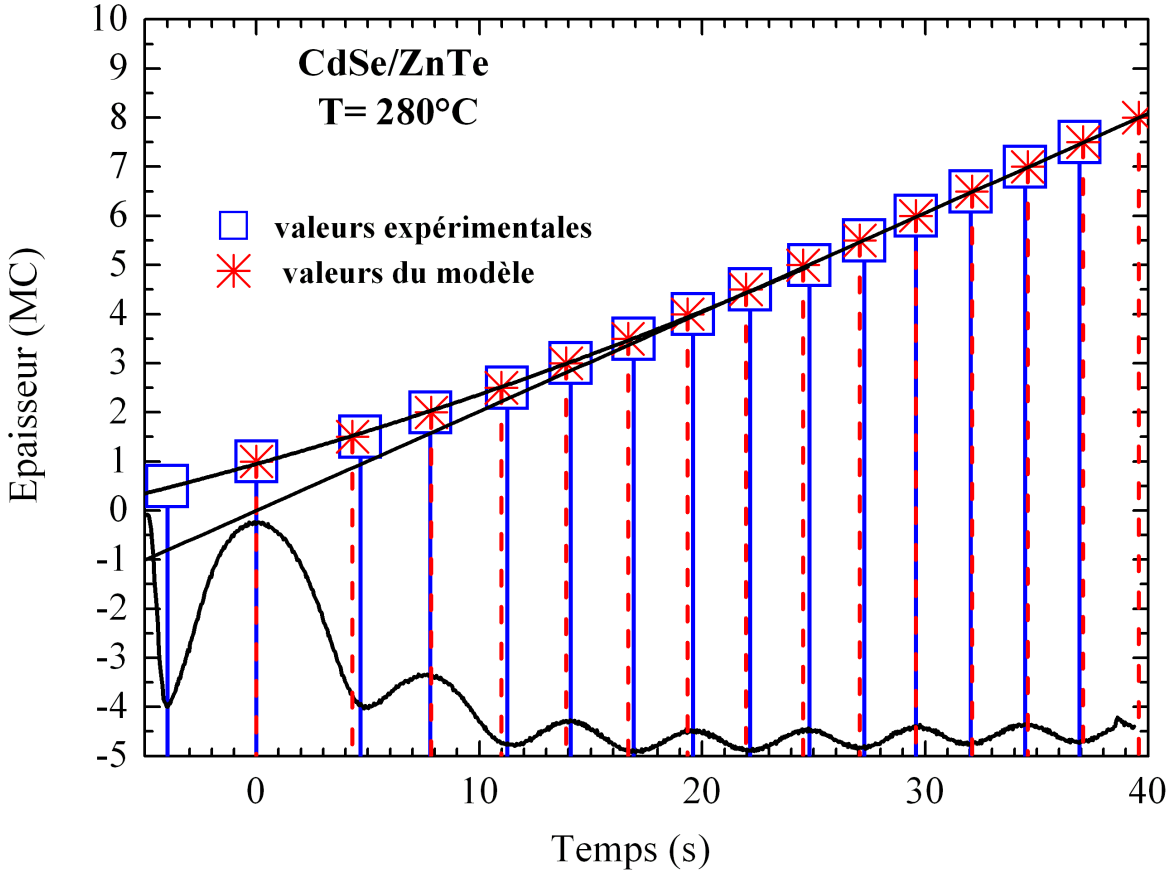


FIG. 3.16 – *Oscillations RHEED obtenues lors de la croissance de CdSe sur ZnTe. Une période correspond à la formation d'une monocouche. A l'interface cette période correspond à la formation de deux monocouches, une de CdSe et l'autre l'alternance avec la monocouche ZnTe au dessous.*

– à l'instant t $\rightarrow \infty$, v = v_0 $\quad\Rightarrow\quad$ t(n) = $\frac{1}{v_0}$ [n + $\frac{1}{ln2} ln(1 - 2^{-n})$]

Une autre manière de le dire, c'est qu'au voisinage de l'interface une période d'intensité RHEED correspond à la formation de deux monocouches au lieu d'une. La monocouche CdSe déposée couplée à une alternance avec une monocouche de ZnTe : Un résultat très intéressant qui décrit effectivement un phénomène particulier de la ségrégation : le " **réarrangement des plans atomiques** ".

3.5 Conclusion

Dans un premier temps, nous avons présenté les conséquences de la couche d'encapsulation ZnSe sur les îlots de ZnTe formés. Un aplatissement total de ces îlots a été observé suite à une encapsulation dans des conditions typiques pour la croissance d'une couche ZnSe de bonne cristallinité, c'est à dire sous un excès de flux de sélénium.
Suite à la découverte de l'origine de ce problème, nous avons proposé de nouvelles conditions de croissance de la couche d'encapsulation qui nous ont permis de conserver les îlots ZnTe et ceci en limitant la compétition des éléments VI par un excès de flux de l'élément II. Les conditions optimales pour une croissance de ZnSe pendant l'encapsulation sont un excès de flux de zinc par rapport au sélénium de l'ordre d'un rapport 3.
D'après l'ensemble de ces résultats, nous avons pu constater que nous avons probablement réussi à conserver la quantité de tellure nominalement déposée mais nous ne nous sommes pas totalement affranchis des phénomènes de migration, de ségrégation de Te dans la couche de ZnSe et surtout pas du réarrangement des plans d'atomes qui est évident sur les images TEM de différentes hétérostructures ZnTe/ZnSe (puits et boîtes quantiques) encapsulées en excès de Zinc. La couche active de ces hétérostructures est formée d'une suite de zones d'un alliage ordonné ZnSeTe de périodicité double.

Chapitre 4

Propriétés optiques de BQs et PQs de type-II ZnTe/ZnSe

"Le mystère de la lumière ... "

Comment la lumière et la matière interagissent-elles ? C'est une question que les physiciens se sont posés depuis très longtemps. Ils ont constaté que certains corps étaient transparents, que certains réfléchissaient la lumière et d'autres l'absorbaient. Dans le cas de l'absorption de la lumière, des états excités se peupleront dans le système qui les dévoilera par une émission spontanée de la lumière après un certain temps. Ce temps, connu aussi sous le terme de temps de " déclin " de la lumière, est caractéristique du système en question et révèle les informations les plus intimes de ce dernier. Dans le cas des hétérostructures de semiconducteurs dites de type-II correspondant à un confinement des électrons (respectivement des trous) dans deux couches différentes, les caractéristiques du déclin associé aux différents types d'interactions des porteurs font le sujet de relativement peu de travaux de recherche. De fait, les dynamiques de recombinaison dans ces hétérostructures restent mal connues. Dans ce chapitre, on présentera une étude qui révèle certains de leurs secrets, en espérant qu'elle soit le point de départ du déchiffrage plus complet des hétérostructures type-II, tout en étant conscient que :

" la science est l'asymptote de la vérité, elle approche sans cesse et ne touche jamais "

Victor Hugo

4.1 Introduction

En général, le déclin spontané de la population d'un réservoir suit la plupart du temps un comportement exponentiel. C'est la conséquence directe du schéma général suivant : quelque soit le phénomène de réduction de la quantité de particules dans le réservoir, la quantité de particules perdues par unité de temps est proportionnelle au contenu de ce réservoir. Par exemple, la concentration d'une solution chimique diminue exponentiellement avec le temps en la diluant continuellement avec un solvant. Egalement, le niveau de contamination dans une salle fermée diminue exponentiellement avec le temps quand elle est continuellement ventilée. Un exemple très connu en physique, est le déclin des particules radioactives. De même, dans ce cas le nombre des atomes radioactifs diminue exponentiellement en fonction de temps.

Dans le cas des puits quantiques dans un semi-conducteur (PQs), la photoluminescence résolue en temps observée après une excitation laser pulsée suit souvent un phénomène exponentiel gouverné par la recombinaison des excitons [DEV 91] qui ont été créés par l'excitation pulsée (figure(4.1)). Le mécanisme peut être plus compliqué, si l'on fait intervenir des recombinaisons non radiatives en plus de celle radiatives (équation(4.1)), ce qui induit une cascade de phénomènes ou des passages parallèles, mais l'ensemble du déclin suit toujours une forme exponentielle, (voire biexponentielles) régie par un temps τ_{global} tel que :

$$\frac{1}{\tau_{global}} = \frac{1}{\tau_{radiatif}} + \frac{1}{\tau_{nonradiatif}} e^{-E_a/kT} \tag{4.1}$$

où E_a représente l'énergie d'activation des canaux de recombinaison non radiatifs, k est la constante de Boltzmann et T est la température en kelvin.

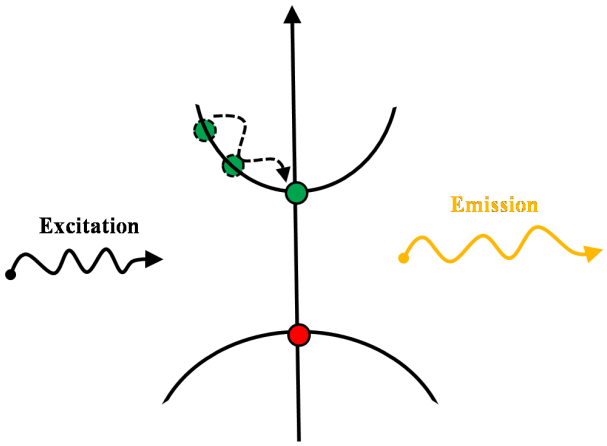


FIG. 4.1 – *Schéma descriptif d'une recombinaison radiative.*

Il arrive dans certains cas qu'un déclin non-exponentiel soit observé, par exemple dans des multicouches ZnSeTe [CHE 08], boîtes quantiques ZnTe/ZnSe [LIN 06], GaSb/GaAs [HAT 98], ou des multipuits AlInGaN [ONU 06]. Le déclin est alors analysé suivant des multiexponentielles ou des exponentielles étirées. Il faut noter que tous ces cas ont en commun un champ électrique intrinsèque qui est du, soit à leur structure de bande d'énergie décalée, soit au caractère polaire des matériaux, dans le cas des nitrures par exemple (structure Wurtzite). La figure(4.2) présente les différents types d'accordement de structure de bande dans l'espace réel. La partie (a) représente une structure bien connue Type-I, qui est le cas des hétérostructures CdTe/ZnTe, CdSe/ZnSe par exemple; (b) représente toujours une structure type-I mais déformée par la présence d'un champ électrique, un phénomène connu sous le nom d'effet Stark quantique confiné " QCSE ": c'est le cas des matériaux polaires comme les nitrures GaN /AlGaN [WAL 00-a]; enfin (c) représente une structure nommée Type-II, c'est le cas des hétérostructures ZnTe/ZnSe, GaSb/GaAs [HAT 98] ...

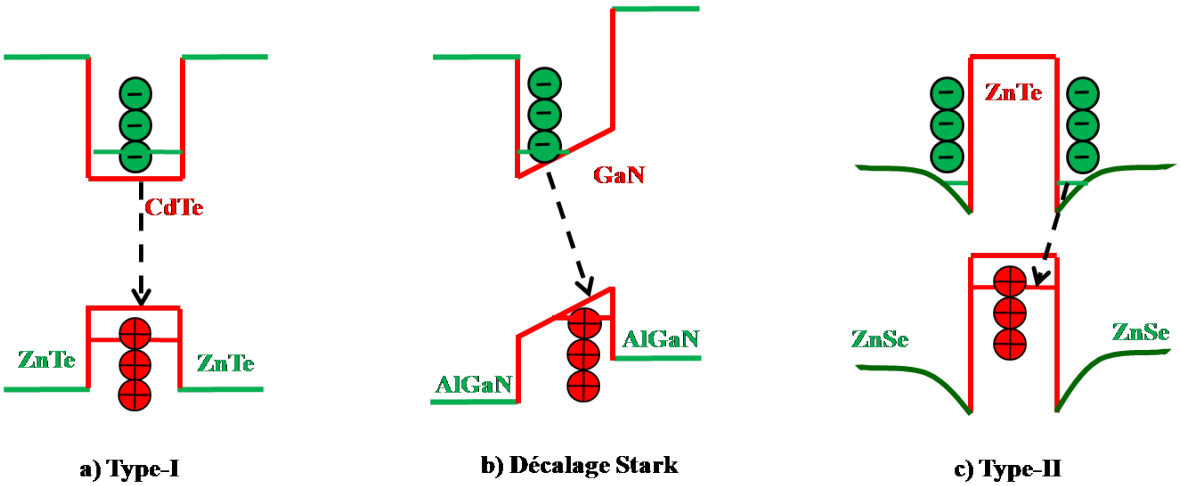


FIG. 4.2 – *Schéma des différents types de structure de bande : a) Type-I, b) décalage Stark, et c) Type-II.*

Dans ce chapitre nous présentons une étude sur la dynamique non-exponentielle de recombinaison de charges créées dans un puits de semiconducteurs ZnTe/ZnSe de type-II, et nous interprétons ce phénomène comme étant dû à une perte complète des liaisons excitoniques entre les électrons et les trous. En fait, le fort décalage de la bande de valence à l'interface de deux semiconducteurs issus des différents anions, induit un confinement de type-II, par exemple les trous sont bien confinés alors que les électrons sont retenus par attraction coulombienne, prés de l'interface.

Dans le cas d'une interface entre les semiconducteurs séléniures et tellurures, le décalage des bandes de valence [VAN 03] peut être de l'ordre de 1 eV. La luminescence provient des charges séparées spatialement comme un gaz 2D de trous dans le puits et un gaz 2D d'électrons dans les barrières, comme le montre la figure((4.2) - c).

Deux types de mesures optiques seront utilisés pour caractériser les différentes dynamiques de recombinaison. Des études de photoluminescence et de luminescence résolue en temps portant sur deux formes d'hétérostructures type-II ZnTe/ZnSe, boîtes quantiques et puits quantiques, seront présentées. Nous proposerons ensuite un modèle théorique pour expliquer la dynamique de recombinaison des électrons et des trous, ce modèle nous permettra d'interpréter l'ensemble des résultats obtenus pour différents types d'expériences.

Les échantillons qui ont servi à cette étude, ont été élaborés par MBE sur des substrats GaAs (001) épitaxiés :

- Pour les échantillons A_1, A_2, la couche active du semiconducteur II-VI contient une monocouche $\approx$ 0.6 nm (échantillon A_1) ou deux monocouches (échantillon A_2) de ZnTe encapsulées constituant un mince puits quantique entre deux couches de ZnSe d'épaisseur totale $\approx$ 100 nm.
- Pour l'échantillon B, la zone active est formée de 2 MC ZnTe. Mais ces deux monocouches de ZnTe encapsulées ont été traitées, avant l'encapsulation, avec du tellure amorphe (la méthode a été détaillée dans le chapitre 2), pour former des îlots à l'échelle nanométrique. L'encapsulation de ce plan d'îlots a été accomplie avec une couche de ZnSe élaborée en excès de Zn. Les boîtes quantiques sont de 3 nm de hauteur et environ 24 nm de base. L'échantillon B va nous servir au cours du chapitre comme élément de comparaison avec un puits quantique.

La dépendance en densité d'excitation des spectres de photoluminescence et photoluminescence résolue en temps a été mesurée avec une intensité constante du laser, de l'ordre de quelques mW focalisés sur une tâche de diamètre 2 μm, c'est à dire $\approx$ 100 kW/cm^2, tout en utilisant des atténuateurs optiques avec des densités optiques (D.O.) variant de quatre ordres de grandeurs.

4.2 Photoluminescence dans les hétérostructures de type-II

Les spectres étudiés dans cette section, sont obtenus par des mesures de micro-photoluminescence. La micro-photoluminescence, va nous permettre de s'affranchir des problèmes posés en collectant une émission moyenne de la luminescence de tout type des zones optiquement actives dans l'échantillon, et ceci grâce à une excitation d'une zone réduite. La source d'excitation employée est une diode laser de longueur d'onde 405 nm, la luminescence recueillie à travers les fentes du monochromateur, est dispersée par un réseau de 1800 traits par millimètre et détectée par une caméra CCD silicium refroidie à l'azote. La résolution spectrale est de 0.2 meV.

La figure(4.3) présente une comparaison des spectres de photoluminescence représentatifs des deux cas de figure étudiés : les échantillons A_1 et B. L'excitation est continue (E $\approx$ 3 eV), et les mesures sont réalisées à basse température (5 Kelvin). L'excitation est absorbée par les barrières ZnSe.

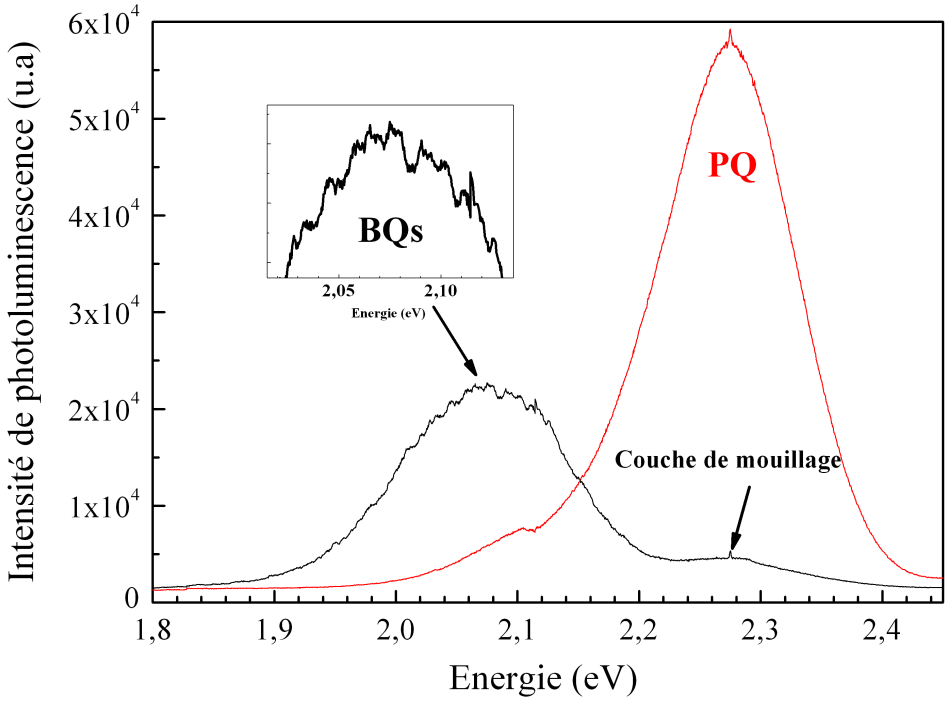


FIG. 4.3 – *Spectre de photoluminescence de deux hétérostructures ZnTe/ZnSe, mesuré à T = 5 K, avec deux types différents de couches actives : plan des boîtes quantiques et puits quantiques. L'encart montre l'allure structurée de la raie de luminescence dans le cas de plan des boîtes quantiques.*

Un décalage de la luminescence de l'ordre de 200 meV vers les basses énergies est observé pour le plan des boîtes quantiques par rapport au puits quantique. Le spectre de photoluminescence de l'échantillon A_1 présente une large raie d'émission, de largeur à mi-hauteur de l'ordre de 110 meV centrée à 2.27 eV, loin de l'énergie de bord de bande des semiconducteurs constituants ($E_{ZnSe} = 2.825$ eV et $E_{ZnTe} = 2.391$ eV), et représente principalement une discontinuité de la bande interdite, ajustée de l'énergie de confinement du trou (figure(4.2) - c). La largeur de la raie d'émission est attribuée à la superposition de plusieurs composantes dues à la fluctuation d'énergie de confinement dans un film très mince. En effet, le grand désaccord de paramètre de maille d'environ 7% entre ZnSe et ZnTe limite la croissance à 2 MC avant que la relaxation n'ait lieu. L'échantillon B émet à deux énergies différentes : l'émission à 2,27 eV, de faible intensité, confondue avec l'énergie caractéristique de l'échantillon A_1, révèle la présence d'une couche de mouillage d'une épaisseur identique à celle du puits de l'ordre d'1 MC. La raie d'émission principale est plutôt à basse énergie, de largeur à mi-hauteur de l'ordre de 150 meV, centrée à 2.07 eV, révélant une large dispersion en taille des îlots. L'observation de la luminescence à faible puissance d'excitation avec une tâche d'excitation de diamètre de 2 μm permet d'avoir la contribution de boîtes quantiques isolées, d'où la forme structurée de la raie de luminescence (voir figure(4.4) - a). En effet, la surface excitée est d'environ 3.10^{-8} cm^2, grâce à un faisceau de laser de diamètre de 2 μm, d'où en prenant en compte la densité des îlots de l'ordre de 10^{11} îlots/cm^2 obtenue auparavant par des mesures AFM (chapitre 2), on déduit un nombre d'émetteurs excités au maximum de l'ordre 3000 boîtes quantiques. Cet ordre de grandeur nous a probablement permis de voir cette allure structurée de la raie de photoluminescence d'un plan de boîtes quantiques ZnTe présentée dans la figure((4.4) - a).

4.3 Photoluminescence en fonction de la puissance d'excitation

Cette section est consacrée à l'étude du comportement des spectres de luminescence dans les boîtes et les puits quantiques ZnTe/ZnSe en fonction de la densité d'excitation.

4.3.1 Plan de boîtes quantiques ZnTe/ZnSe

A faible puissance d'excitation (D.O. = 2.0), le spectre de luminescence (figure(4.4)) de l'échantillon (B) présente une large raie d'émission, structurée. Cette forme structurée est attribuée à l'émission des boîtes quantiques uniques comme évoqué précédemment.

Une augmentation de deux décades de la puissance d'excitation provoque la disparition de l'allure structurée des raies émises. L'observation de ce comportement semble suggérer une recombinaison aussi à partir des états excités et des effets d'élargissement. Par opposition au comportement des puits (voir plus loin), le maximum de la bande d'émission ne se décale pas en énergie avec la puissance d'excitation. La raie de luminescence s'affine par une diminution de la contribution relative du côté basse énergie. De plus on constate que l'évolution en fonction de la densité d'excitation des spectres de luminescence normés par leurs intensités intégrées présente un début de saturation pour des fortes puissances d'excitation (figure(4.4) - b).

La saturation de l'intensité de luminescence en fonction de la puissance d'excitation, est typique d'une émission des boîtes quantiques [BES 04]. Cette observation est donc en bon accord avec l'émission provenant d'émetteurs localisés.

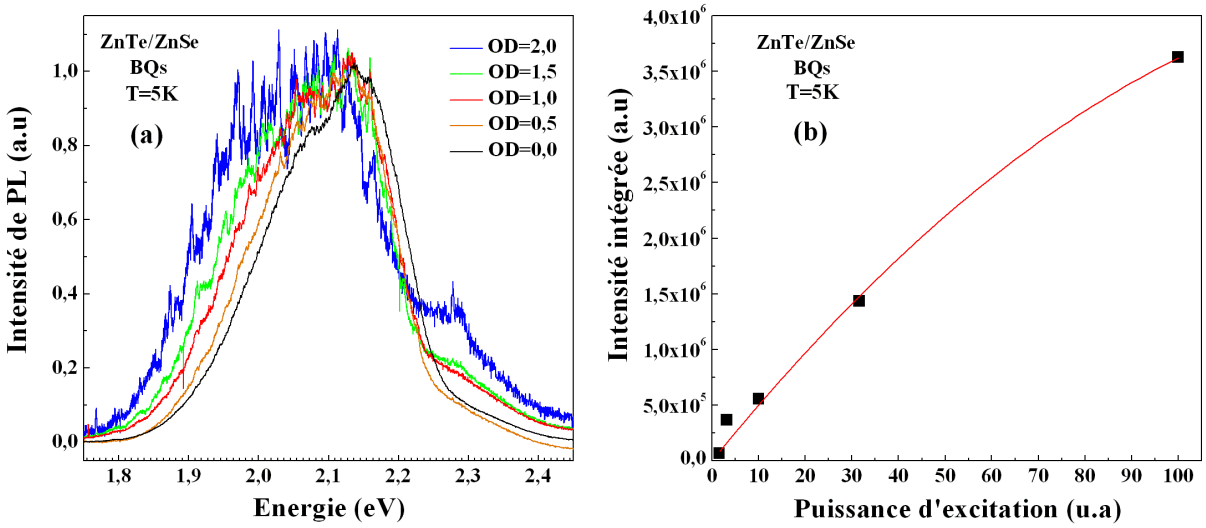


FIG. 4.4 – *a) Spectre de photoluminescence d'un plan de boîtes quantiques ZnTe/ZnSe, mesuré à $T = 5$ K, en fonction de la puissance d'excitation, b)Evolution de l'intensité intégrée des spectres de luminescence suivant différentes valeurs de puissances d'excitation.*

4.3.2 Puits quantiques ZnTe/ZnSe

Les spectres de la figure(4.5) présentent l'évolution en fonction de la puissance d'excitation des raies de luminescence d'un puits mince ZnTe/ZnSe (échantillon A_1). Aucun changement de la forme homogène de la raie d'émission, ni de la largeur n'est observé. Par contre, la principale caractéristique de ce spectre, est le décalage de la raie de luminescence de manière continue vers les hautes énergies, en augmentant la densité d'excitation.

De plus, l'intensité intégrée de ces raies de luminescence croît linéairement avec celle-ci, ce qui est une caractéristique typique d'un confinement 2D, pour lequel la génération d'un plus grand nombre de porteurs à la même énergie est compatible avec une densité d'états élevée.

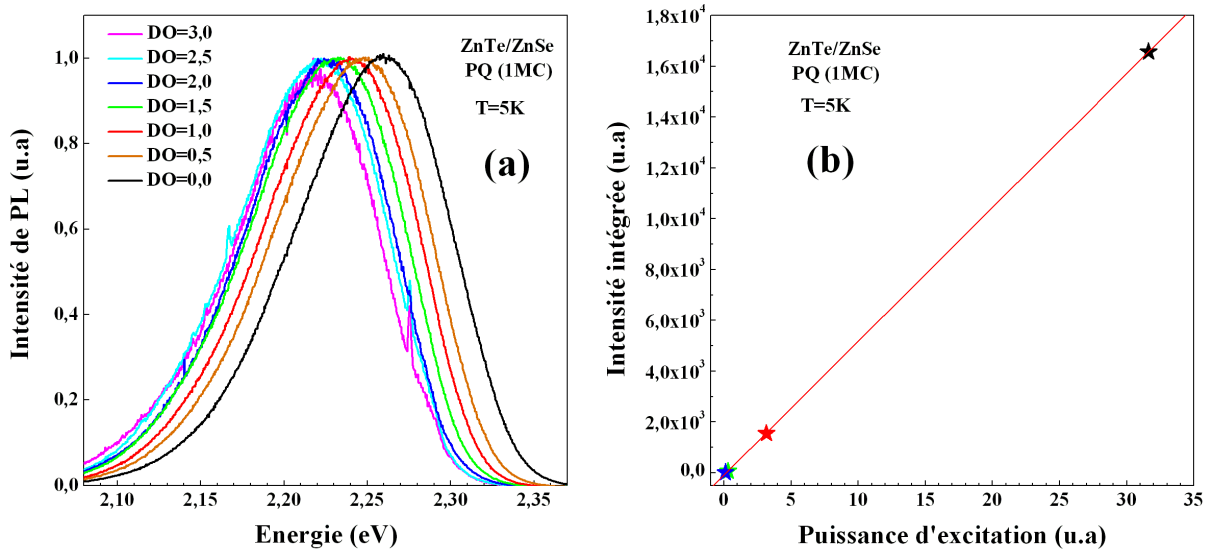


FIG. 4.5 – *a) Spectre de photoluminescence d'un puits quantiques ZnTe/ZnSe, mesuré à $T = 5$ K, en fonction de la puissance d'excitation, b)Evolution de l'intensité du signal émis pour différentes puissances d'excitations.*

La figure(4.6) présente des mesures de photoluminescence de l'échantillon A_2 en fonction de la puissance d'excitation. Un décalage vers les basses énergies de la raie de luminescence de l'ordre de 160 meV est observé pour ce puits. Ceci peut être interprété comme une diminution de l'énergie de confinement des trous qui varie en première approximation comme $1/L^2$ où L est l'épaisseur du puits quantique. La structure de bande de cet exemple est schématisée sur la figure(4.7), où les cas (a) et (b) correspondent au puits d'1 MC (A_1) et au puits de 2 MC (A_2).

L'évolution des spectres de luminescence (figures(4.5) et (4.8)) en fonction de la puissance d'excitation, obtenue pour les deux échantillons A_1 et A_2, présente un comportement qualitativement similaire sur une large bande de puissance d'excitation. Le décalage d'une manière continue vers les hautes énergies en augmentant la puissance d'excitation est très net pour les différentes épaisseurs de puits. Cette variation de la position du maximum de la raie d'émission est présentée sur la figure(4.9) pour les deux échantillons A_1 et A_2 et montre que quelque soit l'épaisseur du puits étudié, le décalage observé varie avec une loi en puissance un tiers de la densité d'excitation pour une variation de puissance de

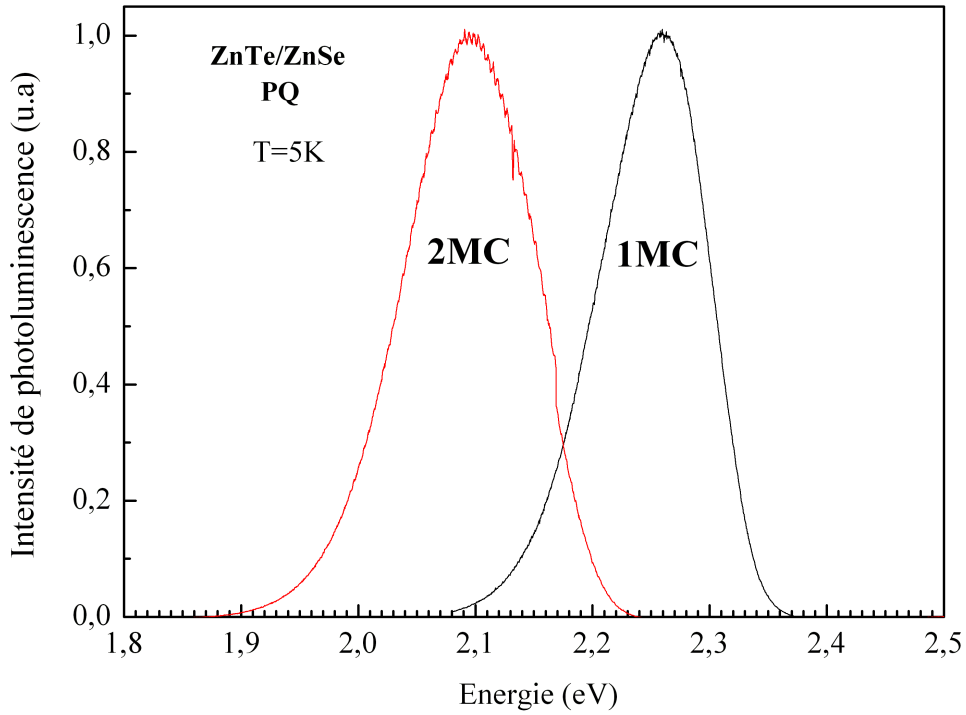


FIG. 4.6 – *Spectres de photoluminescence de deux puits quantiques ZnTe/ZnSe, A_1 (1 MC) et A_2 (2 MC), mesuré à $T = 5$ K. Emission à plus basse énergie pour l'échantillon A_2.*

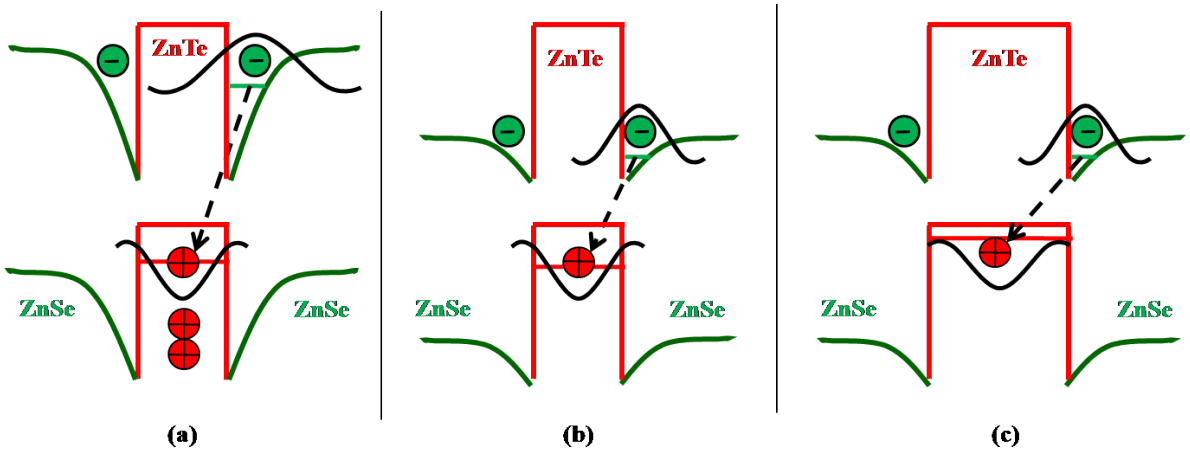


FIG. 4.7 – *Raccordement de bandes dans l'espace réel d'une hétérostructrure ZnTe/ZnSe : Evolution de la forme du potentiel de confinement et des niveaux de confinement en fonction de la puissance d'excitation "P" et de l'épaisseur "e" de la couche active, (a) P_1, e_1, (b) $P_2 < P_1$, $e_2 = e_1$, (c) $P_3 = P_2$, $e_3 > e_2$.*

l'ordre de 2 à 3 décades (région (a) d'excitation dans le cas de l'échantillon A_2). Ce comportement intéressant est une particularité de la structure type-II et il a déjà été observé pour des puits quantiques [LED 95] et boîtes quantiques [HAT 98][GLA 96] type-II. Ce phénomène est expliqué en détail par la variation du champ électrique dans un potentiel de confinement triangulaire pour les électrons (voir paragraphe suivant).

En revanche, les mesures obtenues à faibles puissances d'excitation, présentées dans le cas de l'échantillon A_2, (région (b)), montrent un changement brutal de la position du maximum de la raie d'émission. Cet effet peut être relié aux fluctuations d'interfaces dues à la variation d'épaisseur du puits quantique: ceci conduit à la localisation des excitons dans des îlots présentant un faible confinement dont la luminescence n'est plus dominée par la luminescence globale du puits. Cet effet se matérialise par l'observation du saut de l'énergie d'émission vers les basses énergies dans les figures(4.8) et ((4.9) - b). A plus forte excitation, la majorité des porteurs sont délocalisés dans l'ensemble du puits.

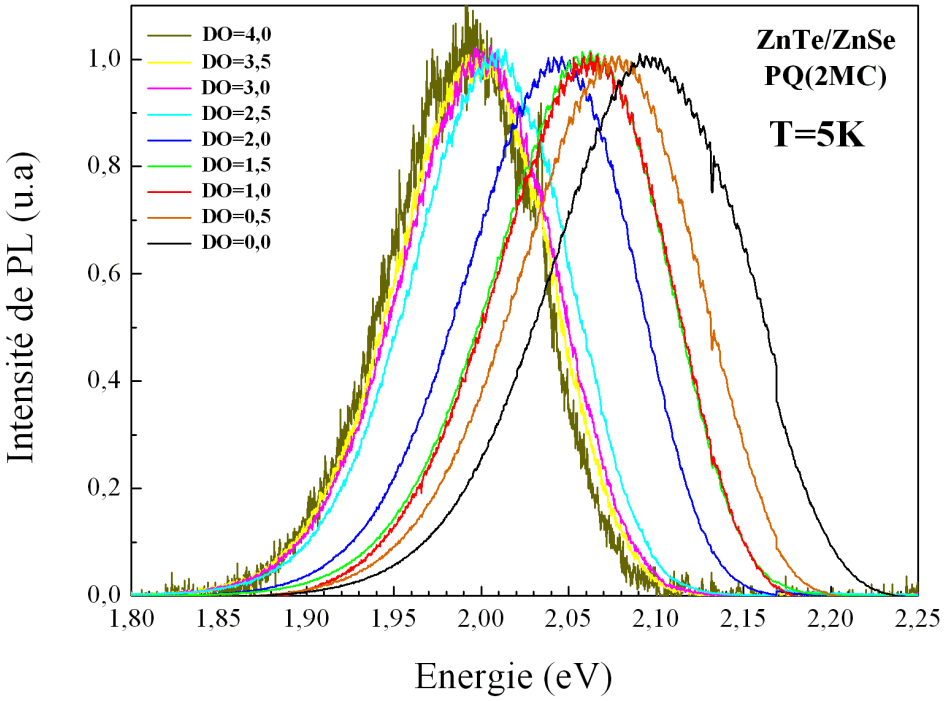


FIG. 4.8 – *Evolution de l'énergie de photoluminescence provenant de deux puits quantiques ZnTe/ZnSe d'épaisseur 2 MC, en fonction de la puissance d'excitation.*

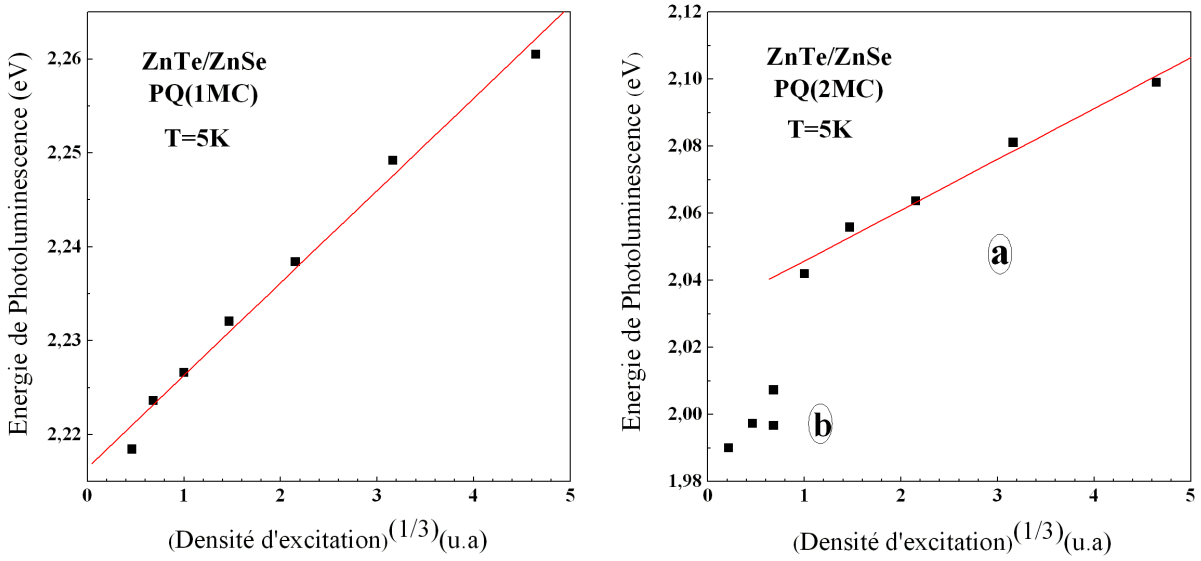


FIG. 4.9 – *Evolution linéaire de l'énergie de photoluminescence provenant de deux puits quantiques ZnTe/ZnSe d'épaisseur 1 MC et 2 MC, avec la puissance un tiers de la puissance d'excitation.*

4.4 Discussion

4.4.1 Modèle théorique

Nous allons maintenant proposer un modèle simple permettant de décrire l'effet de confinement dans la couche 2D d'une hétérostructure type-II, tout en rappelant, brièvement les principales caractéristiques de la dynamique de recombinaison d'un puits quantique de type-I. En fait, dans une structure de type-II le potentiel du puits quantique tend à séparer l'électron du trou malgré l'interaction électrostatique qui a tendance à les rapprocher. Cet effet va donc diminuer d'une part l'énergie de liaison de l'exciton par rapport à sa valeur dans le matériau massif, et d'autre part la force d'oscillateur des transitions excitoniques qui sont indirectes dans l'espace réel. Dans ces hétérostructures, la discontinuité de la bande de valence, aux interfaces, est relativement grande. Ainsi les trous sont bien confinés dans ZnTe. En revanche, les énergies de liaisons des excitons sont faibles par rapport aux hétérostructures type-I [LED 95]. La séparation spatiale des électrons et des trous peut même empêcher la formation des excitons et le rapport de population : exciton/porteurs libres, devient négligeable [ROB 95]. Si les paires électrons-trous ne sont plus liées, il faut introduire à la fois la densité d'électrons et la densité de trous (correspondant à la probabilité qu'un électron rencontre un trou) dans l'équation différentielle qui décrit la recombinaison des porteurs de charges. On aura alors une équation différentielle de la forme suivante :

$$\frac{dn}{dt} = \alpha P - \gamma np$$

où n et p sont respectivement les densités par unité de surface des électrons et des trous. P est le terme de génération des porteurs de charge, α est un coefficient d'absorption effectif et γ est le taux de recombinaison d'un électron (respectivement un trou) avec un trou (respectivement un électron) donné.

En plus, grâce à la conservation de la charge au cours de temps, on a n = p. Par suite, l'équation ci-dessus sera de la forme :

$$\frac{dn}{dt} = \alpha P - \gamma n^2 \tag{4.2}$$

Une équation différentielle non-linéaire, totalement différente de ce qui est connu pour le phénomène de recombinaison type-I, décrira donc la dynamique de recombinaison dans les hétérostructures type-II.
En effet, dans une structure de type-I, le potentiel du puits quantique va forcer l'électron à se rapprocher du trou ce qui va augmenter d'une part l'énergie de liaison de l'exciton par rapport à sa valeur dans le matériau massif et d'autre part la force d'oscillateur des transitions excitoniques directes dans l'espace réel. Dans ce cas, l'équation différentielle de la recombinaison des porteurs de charge est présentée suivant la forme :

$$\frac{dN}{dt} = \alpha P - \Gamma_{excitons} N \tag{4.3}$$

où N est la densité par unité de surface des excitons et $\Gamma_{excitons}$ est le taux de recombinaison des excitons.

Afin de mettre en évidence la grande différence de dynamique de recombinaison dans les deux types d'alignement de structure de bande, nous présenterons l'évolution des équations(4.2) et (4.3). Nous envisagerons les deux cas de figures suivants : génération continuelle de porteurs de charge d'un réservoir pré-défini (excitation continue avec un laser) et recombinaison spontanée des porteurs de charge (après une excitation pulsée).

1. Excitation continue :

Dans le cas d'une excitation continue, la variation de la densité de porteurs de charge au cours du temps est constante. Donc, dans le cas d'une structure :

Type-I :

Le terme $\frac{dN}{dt}$ est nul. L'équation(4.3) implique

$$\frac{dN}{dt} = \alpha P - \Gamma_{excitons} N = 0 \Rightarrow N = \frac{\alpha P}{\Gamma_{excitons}}$$

$$\Rightarrow N \propto P \tag{4.4}$$

Par suite, on attend une variation **linéaire** de la densité surfacique de charge en fonction de la densité d'excitation (le terme de génération des porteurs de charge).

Type-II :

Le terme $\frac{dn}{dt}$ est nul. L'équation(4.2) implique

$$\frac{dn}{dt} = \alpha P - \gamma n^2 = 0 \Rightarrow n^2 = \frac{\alpha P}{\gamma}$$

$$\Rightarrow n \propto \sqrt{P} \tag{4.5}$$

La densité surfacique de charge varie donc comme la racine carrée de la densité d'excitation.

Etant dans un puits de type-II, les électrons et les trous sont totalement séparés. Le plan de charges positives bien confinées dans ZnTe crée un champ électrique, qui va introduire un gradient de potentiel q$\vec{E}$ dans le confinement (q = charges électroniques) pour les électrons dans les barrières. Les électrons se trouvent donc confinés dans un potentiel triangulaire à l'interface du puits (figure(4.7)).

La résolution de l'équation de Schrödinger d'une particule de masse m dans un potentiel triangulaire [STE 72] [WAY 86] induit pour le niveau fondamental une énergie de confinement :

$$E_c \approx (\frac{\hbar^2}{2m})^{\frac{1}{3}} [\frac{3}{2}\pi q E (\frac{3}{4})]^{\frac{2}{3}}$$

D'où

$$E_{confinement} \propto \left\| \vec{E} \right\|^{\frac{2}{3}} \tag{4.6}$$

Or suivant le théorème de Gauss, le flux de champs électrique $\vec{E}$ à travers une surface fermée " S " est exprimé en fonction de la somme des charges " q " contenues dans le volume délimité par cette surface divisé par ϵ_0 (la permittivité du vide).

$$\int\int_{surface} \vec{E}\, d\,\vec{S} = \frac{\Sigma_{volume} q}{\epsilon_0}$$

Par exemple, dans le cas d'une symétrie cylindrique (figure(4.10)),

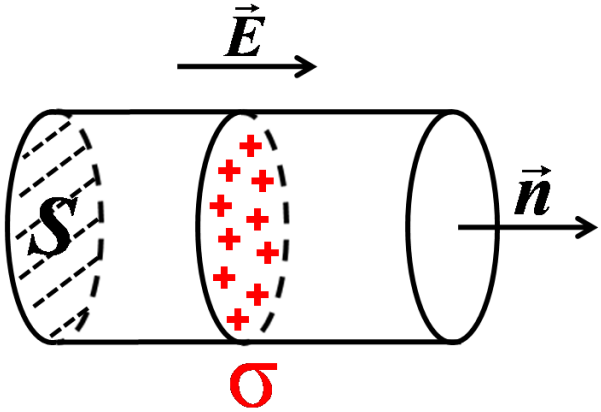


FIG. 4.10 – *Distribution cylindrique, expression de champ électrique* $\vec{E}$.

$$2S\left\|\vec{E}\right\| = \frac{S \times \sigma}{\epsilon_0}$$

où σ est la densité surfacique des charges.

$$\Rightarrow \left\|\vec{E}\right\| \propto \sigma \tag{4.7}$$

L'équation(4.5), en prenant compte que $\sigma = n \times q$, q = charge de l'électron, l'équation(4.6) et l'équation(4.7) impliquent une énergie de confinement (Ec) proportionnelle à la puissance un tiers de la densité d'excitation.

$$Ec \propto \|P\|^{\frac{1}{3}} \tag{4.8}$$

Ce modèle est en très bon accord avec nos résultats expérimentaux. En effet, comme nous l'avons détaillé dans ce paragraphe, l'évolution du maximum de la raie de luminescence portée sur la figure(4.8), présente un décalage vers les hautes énergies (blue shift) proportionnel à la puissance un tiers de la densité d'excitation. Le décalage observé expérimentalement est du à l'augmentation du niveau de confinement des électrons dans le potentiel triangulaire à proximité de l'interface ZnTe/ZnSe en augmentant la puissance

d'excitation (voir la figure(4.7) - (a) pour une puissance d'excitation P et (b) pour une puissance d'excitation P' > P). Nous avons mentionné précédemment que cet effet en $P^{\frac{1}{3}}$ pour la luminescence de puits quantiques de type-II a déjà été publié pour d'autres matériaux de type-II [LED 95][HAT 98][GLA 96]. Par contre, à notre connaissance, les conséquences du même phénomène sur le déclin de luminescence n'ont jamais été prises en compte. C'est ce que nous allons développer par la suite.

Excitation pulsée :

Dans le cas des expériences en excitation pulsée, le terme de génération des porteurs est maintenant nul. Cela provient du fait que l'excitation est coupée .

Type-I :

L'équation différentielle quadratique(4.3) est dorénavant

$$\frac{dN}{dt} = -\Gamma N \Rightarrow N(t) = N_0 e^{-\Gamma t}$$

où N_0 est la concentration des porteurs à l'origine de temps (t = t_0).
D'où une évolution temporelle de la photoluminescence qui suit un phénomène exponentiel.

Type-II :

L'équation différentielle quadratique(4.2) est dorénavant

$$\frac{dn}{dt} = -\gamma n^2 \Rightarrow n(t) = \frac{n_0}{1 + \gamma n_0 (t - t_0)}$$

où n_0 est la concentration des porteurs à l'origine de temps (t = t_0).

Cette solution décrit le déclin du nombre d'électrons (respectivement des trous). De plus, l'intensité de la photoluminescence est donnée par le nombre d'évènements radiatifs par unité de temps, donc $I(t) \propto \gamma n^2(t)$:

$$I(t) \propto \frac{\gamma n_0^2}{(1 + \gamma n_0 (t - t_0))^2} \tag{4.9}$$

La dynamique de recombinaison, dans un puits type-II est donc représentée par une fonction hyperbolique au carré, avec comme unique paramètre γn_0, paramètre de courbure.

4.5 Photoluminescence résolue en temps dans les hétérostructures de type-II

Pour remonter à la dynamique de recombinaison des porteurs de charge de différents type d'hétérostructures de type-II, des études du comportement temporel de la luminescence de puits quantiques (échantillons A_1 et A_2) et boîtes (échantillon B) sont présentées dans cette section. Ces mesures de photoluminescence résolue en temps ont été réalisées suivant deux modes adaptés aux caractéristiques des temps mesurés : temps de vie longs (puits quantiques) et courts (boîtes quantiques).

Dans le cas des mesures d'évolution temporelle de la luminescence des puits quantiques, l'excitation est obtenue par une diode laser continue de longueur d'onde 405 nm modulée à l'aide d'un modulateur acousto-optique (MAO). Le temps que prend un MAO pour modifier le rayon sortant est limité par le temps de transit de l'onde sonore à travers le rayon qui est de l'ordre de 10 ns. Ensuite, la luminescence est recueillie par une photodiode à avalanche dans le mode de comptage de photons. Ce dispositif optique, nous permettra d'avoir un long espacement entre les impulsions vu qu'on a à faire à des temps de vie très long.

Dans le cas des boîtes quantiques, une excitation pulsée à une longueur d'onde de 400 nm est obtenue en utilisant un laser Ti:Sapphire doublé. La résolution temporelle est de l'ordre de 40 picosecondes contrôlée par une photodiode à avalanche rapide. L'intervalle de temps entre deux impulsions successives est de l'ordre 13 ns.

La figure(4.11) montre comment, à partir des courbes expérimentales, les paramètres utilisés dans notre modèle peuvent être extraits. Effectivement, on observe que l'évolution temporelle de la photoluminescence de l'échantillon A_1, puits quantique de type-II, excité par un laser pulsé, n'est pas exponentielle. Les données peuvent être ajustées par un comportement hyperbolique carré, avec une courbure γn_0, qui est tout simplement proportionnelle à la densité des porteurs de charge dans le plan à l'origine des temps (t = t_0). La courbe expérimentale de la figure((4.11) - tiret pointillé) est parfaitement ajustée avec une fonction hyperbolique carré ayant une valeur $\gamma n_0 = 0.012$ ns^{-1}. Notons que dans la littérature, les déclins non-exponentiels sont généralement représentés mathématiquement

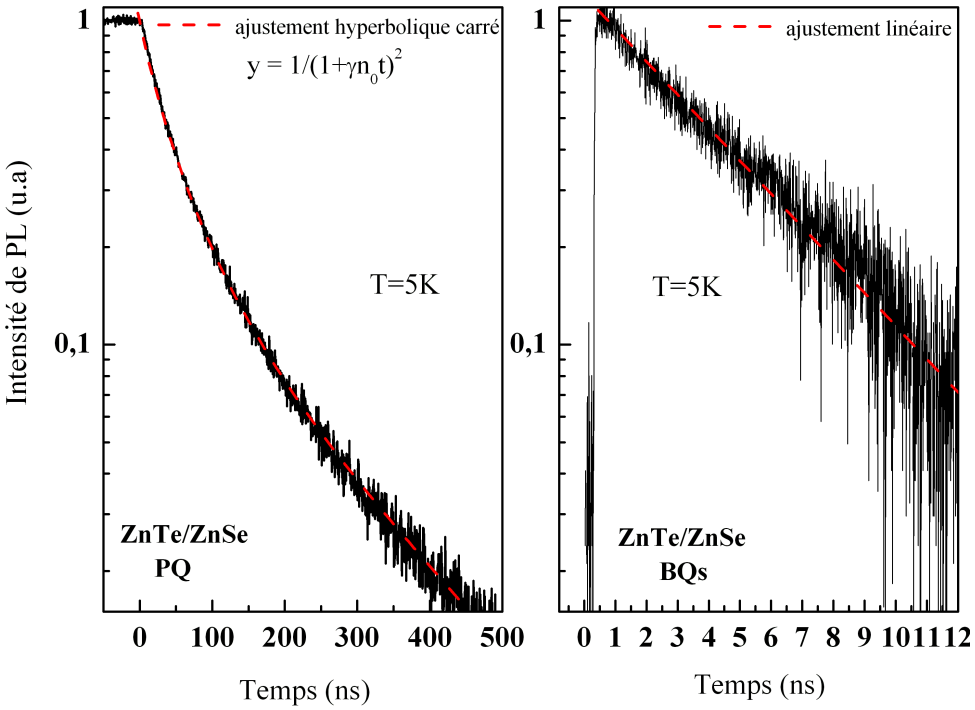


FIG. 4.11 – *Evolution temporelle de la photoluminescence provenant des deux échantillons A_1 et B. Le déclin d'un plan des boîtes quantiques est exponentiel. Le déclin d'un puits quantique n'est pas exponentiel mais hyperbolique.*

par une somme d'exponentielles :

$$I(t) \propto A_1 exp\frac{-t}{\tau_{long}} + A_2 exp\frac{-t}{\tau_{court}} + B \tag{4.10}$$

en jouant sur 5 paramètres ajustables qui n'auraient pas dans notre cas de justifications physiques.

Nous observons, figure((4.11), gauche) un déclin lent correspondant à un temps caractéristique de l'ordre de 100 ns ($1/\gamma n_0$) typique d'une structure de type-II (voir les films minces type-II CdTe/CdSe [JON 08]). Ce temps de déclin est beaucoup plus long que celui typique des puits de type-I, qui est souvent de l'ordre de quelques centaines de picosecondes (par exemple, 336 ps pour des puits quantiques InGaAs/GaAs à 1.4K [WAN 94]). L'origine de ces temps longs est le faible taux de recouvrement des fonctions d'onde électrons-trous et la séparation spatiale des porteurs libres dans les structures de bande de type-II.

Dans le cas des boîtes quantiques de type-II, où malgré le désaccord de bande rejetant l'électron dans le plan au voisinage de l'interface ZnTe/ZnSe, la localisation 0D maintient

un lien de paires entre les porteurs qui se manifeste par un déclin exponentiel avec une composante rapide de l'ordre de 5 ns, comme le montre la figure((4.11), droite). Cette forme de déclin même si elle est la signature d'une recombinaison de type excitonique, a un temps long (5 ns) par rapport au temps de déclin observé dans les boîtes quantiques de type-I (240 ps pour des boîtes quantiques CdTe/ZnTe [SUF 06], 1-1.5 ns pour des boîtes quantiques InGaAs/GaAs [WAN 94] - InAs/GaAs [GER 96]) : ceci traduit là aussi le faible taux de recouvrement des fonctions d'onde dans ces boîtes de type-II.

4.6 Photoluminescence résolue en temps en fonction de la puissance d'excitation

La dépendance du déclin de la luminescence des boîtes et puits quantiques ZnTe/ZnSe, en fonction de la puissance d'excitation, a été étudiée en détail à basse température.

4.6.1 Plan de boîtes quantiques ZnTe/ZnSe

Le spectre de photoluminescence résolue en temps, figure(4.12), d'un plan de boîtes quantiques ZnTe/ZnSe (échantillon B), montre la présence de deux modes de comportement :

1. à faibles puissances d'excitation : un temps de vie constant, ce qui est typique des recombinaisons excitoniques dans des boîtes quantiques.
2. pour les puissances d'excitation les plus élevées, une composante rapide apparaît aux temps courts en plus du temps constant mentionné précédemment.

Ces résultats confirment la nature excitonique du mécanisme de recombinaison.

4.6.2 Puits quantiques ZnTe/ZnSe

Pour les mesures de photoluminescence résolue en temps avec une densité d'excitation qui varie de trois ordres de grandeur, les résultats obtenus avec les échantillons A_1 et A_2 sont présentés sur la figure(4.13). Nous voyons que le déclin hyperbolique décrit précédemment est fortement affecté par la densité d'excitation. Ceci n'est pas surprenant puisque nous avons vu que la courbure était directement proportionnelle à la densité de porteurs. Notons ici qu'une biexponentielle pourrait reproduire l'apparence des asymptotes de l'hyperbole. Les spectres de photoluminescences des échantillons A_1 et A_2 sont qualitativement similaires. Cependant pour le puits quantique de type-II le plus large, nous obtenons un déclin plus lent.

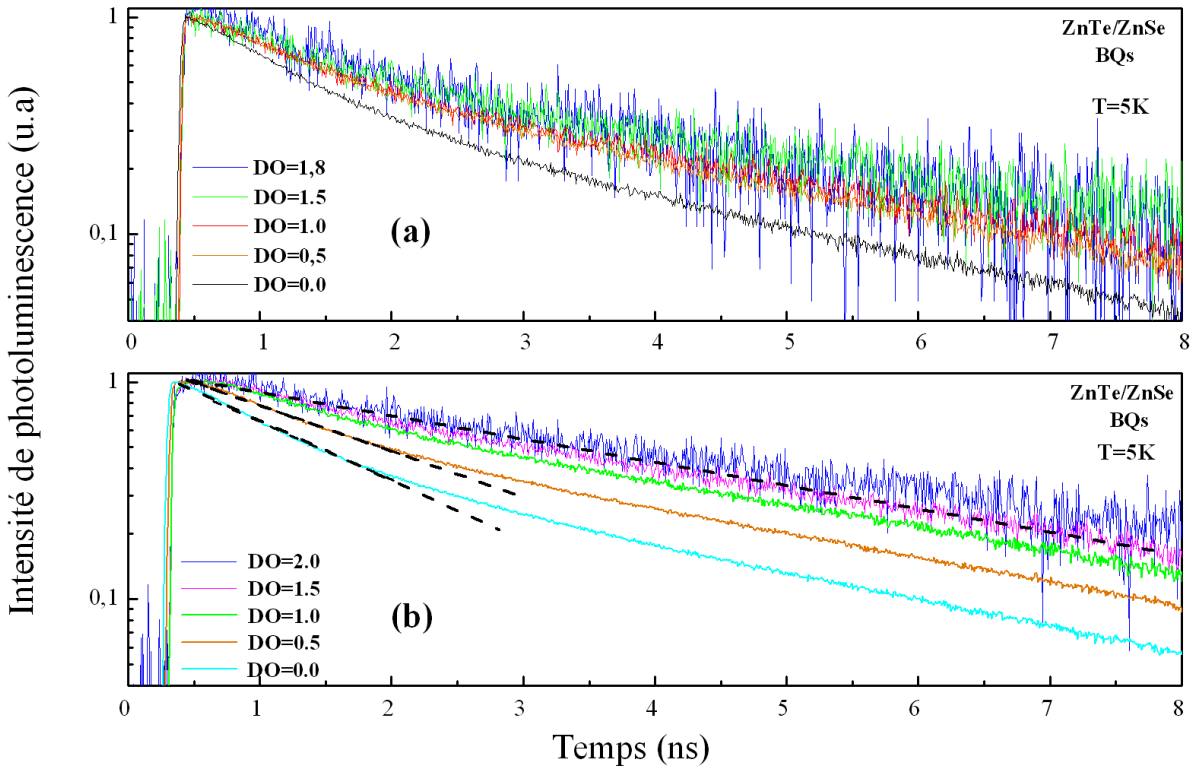


FIG. 4.12 – *Evolution du déclin de la photoluminescence provenant d'un plan de boîtes quantiques de deux échantillons (a) et (b). Le déclin est peu sensible à la puissance d'excitation, si ce n'est l'apparition d'une composante rapide aux temps courts surtout dans le cas (b).*

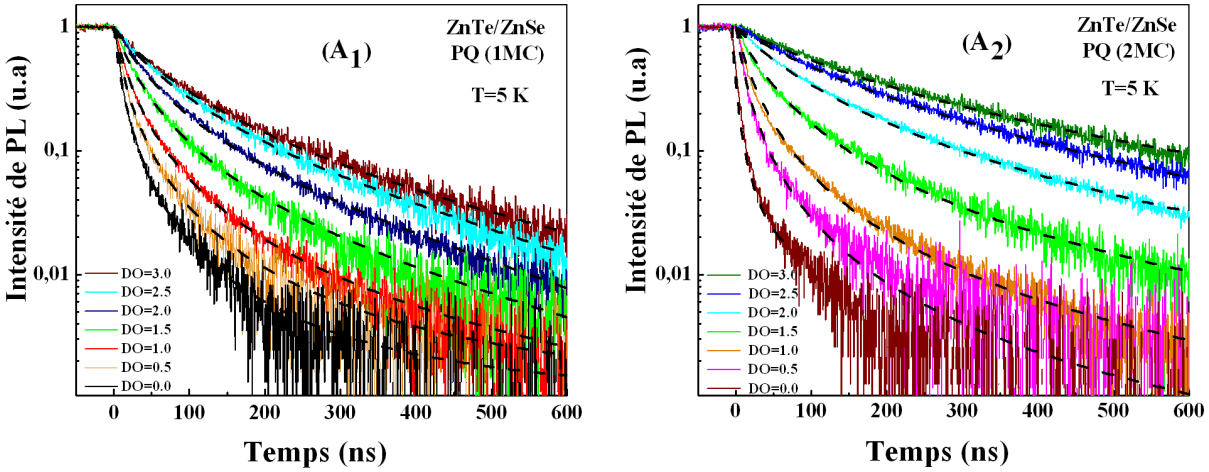


FIG. 4.13 – *Evolution du déclin de la photoluminescence provenant de deux puits quantiques d'épaisseur 1 MC (A_1) et 2 MC (A_2). Le déclin est fortement sensible à la puissance d'excitation. Un déclin plus long est obtenu pour le puits plus épais ou pour une puissance d'excitation plus élevée.*

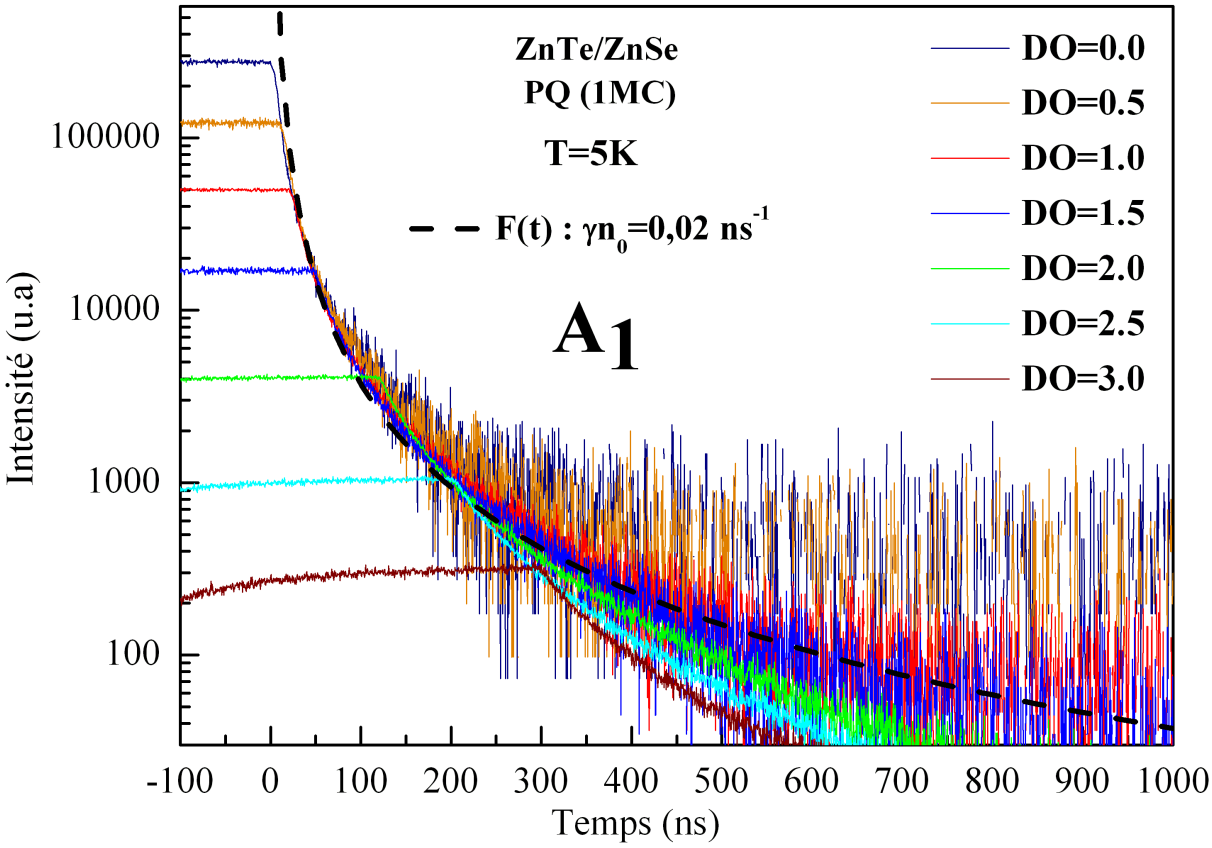
Puissance d'excitation D.O.	A_1 γn_0 (ns^{-1})	A_2 γn_0 (ns^{-1})
3.0	0.008	0.0042
2.5	0.009	0.007
2.0	0.01255	0.0145
1.5	0.019	0.029
1.0	0.031	0.035
0.5	0.044	0.049
0.0	0.065	0.135

TAB. 4.1 – *Les valeurs du paramètre d'ajustement γn_0 des courbes de déclin de la luminescence en fonction de la puissance d'excitation des deux puits quantiques ZnTe A_1 (1 MC) et A_2 (2 MC).*

Comme attendu pour un puits plus épais : en effet, le recouvrement des fonctions enveloppes d'électron-trou devient plus faible avec l'élargissement du puits quantiques, (figure(4.7) - b, c).
Pour les deux échantillons A_1 et A_2, les paramètres d'ajustement hyperboliques sont récapitulés dans le tableau[4.1].

La figure(4.14) montre les mêmes résultats expérimentaux que la figure(4.13), mais sous une autre forme de présentation. Dans la figure(4.14), les intensités ne sont pas normalisées, mais l'origine de temps est décalée afin de superposer les différents déclins mesurés à différentes puissances d'excitation. La plus haute puissance d'excitation induit une grande densité de porteurs de charge initiale et donc un fort paramètre de courbure du déclin γn_0. Nous prouvons ainsi avec cette représentation, que sur trois à quatre décades de puissance d'excitation, le déclin est contrôlé uniquement par la concentration instantanée des porteurs créés sans aucun effet de mémoire. Autrement dit, diminuer l'excitation initiale, ou bien regarder le déclin plus tardivement après un pulse intense, revient à observer le même type de déclin. Ces courbes sont ajustées avec notre modèle type-II (équation(4.9)), ce qui nous permet de déduire une valeur γn_0 et donc une valeur du temps caractéristique de déclin, pour le puits quantique A_1 (figure(4.14) - a), $\gamma n_0 = 0.02$ ns^{-1} alors que dans le puits quantique A_2 (figure(4.14) - b), $\gamma n_0 = 0.0091$ ns^{-1}. Cette augmentation de τ avec l'épaisseur du puits est tout à fait en accord avec notre modèle de puits de type-II.

Le déclin d'une faible densité de porteurs de charge dûe à une faible puissance d'excitation, est totalement identique à un long déclin des porteurs générés par une forte puissance d'excitation. Autrement dit, le déclin est le même suivant les différentes puissances d'excitation. Mais il dépend tout simplement de la densité de porteurs qui détermine le point de démarrage du phénomène.



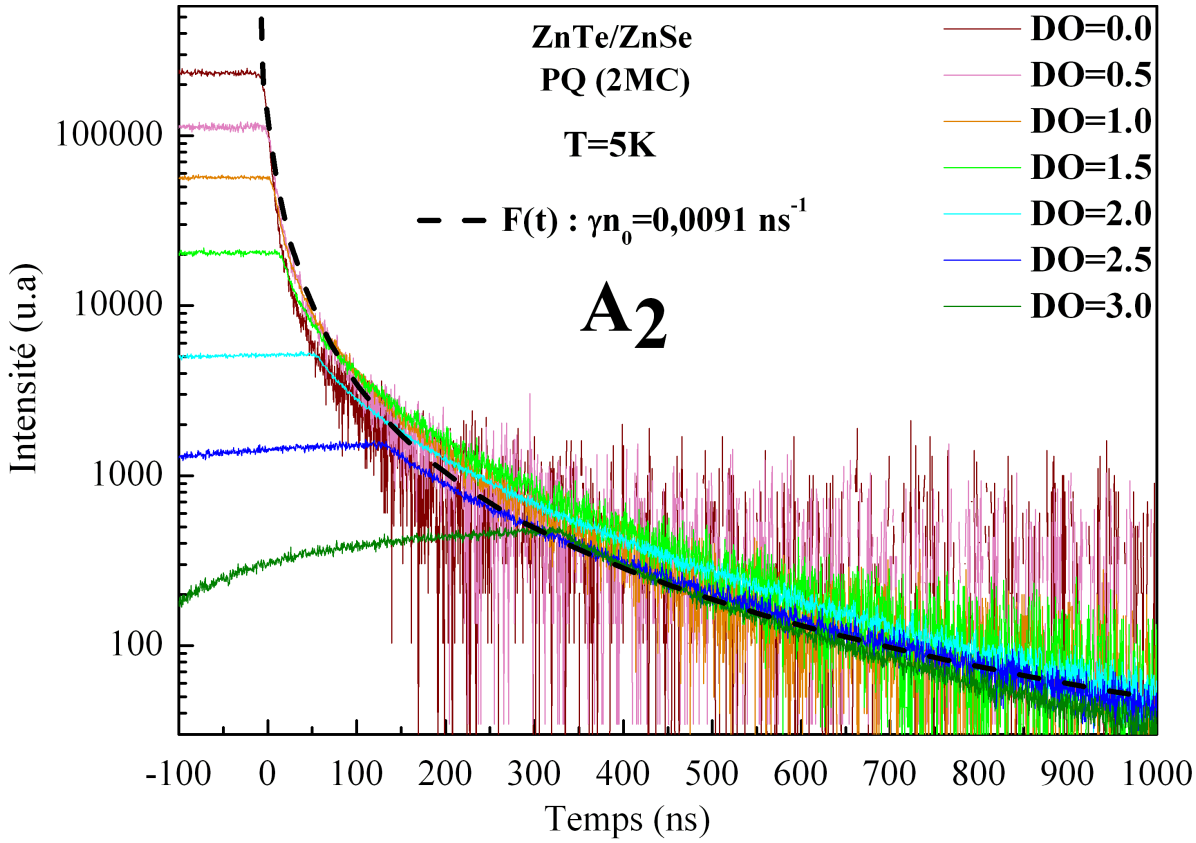


FIG. 4.14 – *Evolution du déclin de la photoluminescence provenant de deux puits quantiques d'épaisseur 1 MC (A_1) et 2 MC (A_1) en variant la densité d'excitation. Les mesures ne sont pas normalisées. Les origines de temps sont ajustées afin de superposer les différents déclins.*

Paramètre de courbure γ

En plus d'être un phénomène non-exponentiel, la physique de recombinaison peut être décrite suivant un seul paramètre γ, le taux de recombinaison électron-trou. Ce paramètre peut être dépendant de certains phénomènes et non plus strictement constant comme c'est le cas dans une hétérostructure type-I. Dans le cas de l'hétérostructure type-II : γ étant proportionnel au taux de recouvrement des fonctions d'onde des électrons-trous, il est alors directement lié à la forme exacte du potentiel triangulaire de confinement des électrons. Un changement de la puissance d'excitation induit un changement de la densité des trous (et des électrons). Une variation du champ électrique signifie une modification de la forme du potentiel triangulaire, donc des électrons plus ou moins confinés, une fonction d'onde plus ou moins étalés, et une variation du taux de recouvrement des fonctions d'onde électrons-trous (γ).

Ces résultats, présentés dans la figure(4.14), montrent que la variation de γ est négligeable et n'influe pas sur la dynamique de déclin qui est plutôt dominée par les effets statistiques à travers l'équation différentielle quadratique(4.2). Effectivement, nous observons que le déclin reste hyperbolique sur trois décades avec une constante de courbure pour des valeurs de γ pratiquement constantes. Pour montrer clairement ce résultat, par analogie avec une présentation semi-logarithmique qui met en évidence un phénomène exponentiel, la figure(4.15) présente les données de la figure(4.14) après un changement de variable de type I(t) $\longmapsto 1/\sqrt{I(t)}$. On transforme ainsi la fonction hyperbolique carrée en une droite, ce qui est plus évident pour l'œil du lecteur. Cette manière de présenter les résultats est adéquate pour les plus fortes puissances d'excitation mais dilate les incertitudes pour les faibles puissances (c'est pourquoi ces dernières ne sont pas représentées sur la figure(4.15)).

4.6.3 Temps de montée

Pendant une excitation par une impulsion laser, l'intensité de luminescence croît avec un temps caractéristique de la relaxation de l'état que l'on peuple, puis décroît avec un temps caractéristique de la durée de vie du niveau qui émet. La figure(4.16) présente un temps de montée fortement sensible à la puissance d'excitation d'une façon similaire au déclin. Ce comportement peut être compris avec le même modèle – de deux plans de charges séparés spatialement – que celui utilisé pour les temps de déclin.

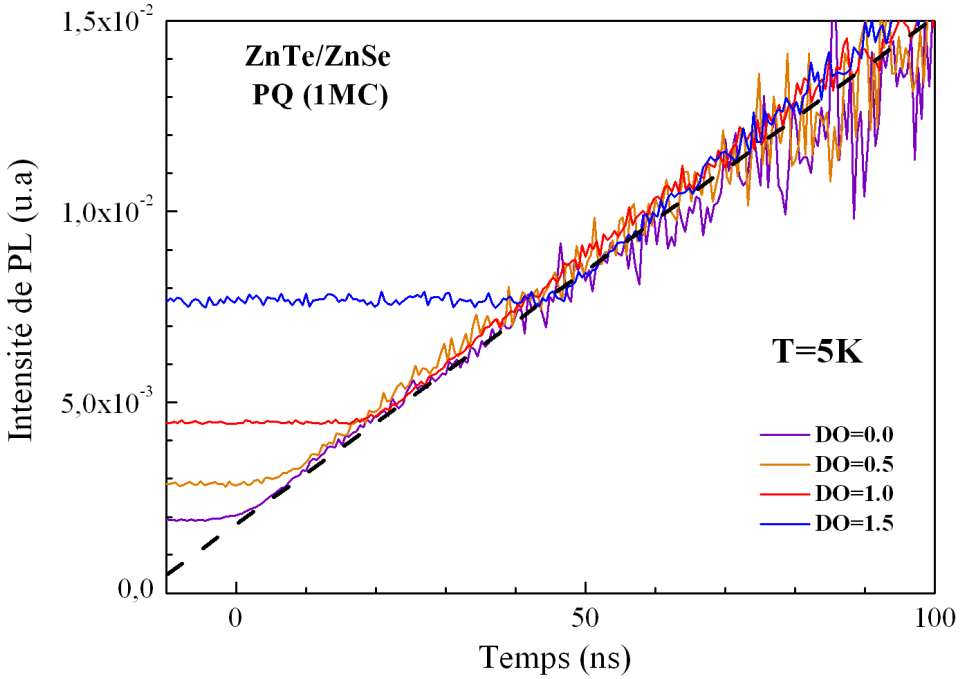


FIG. 4.15 – *Evolution du déclin de la photoluminescence provenant d'un puits quantique d'épaisseur 1 MC, en variant la densité d'excitation. Les mesures ne sont pas normalisées pour l'échelle* $1/\sqrt{I(t)}$. *Les origines de temps sont ajustées afin de superposer les différents déclins.*

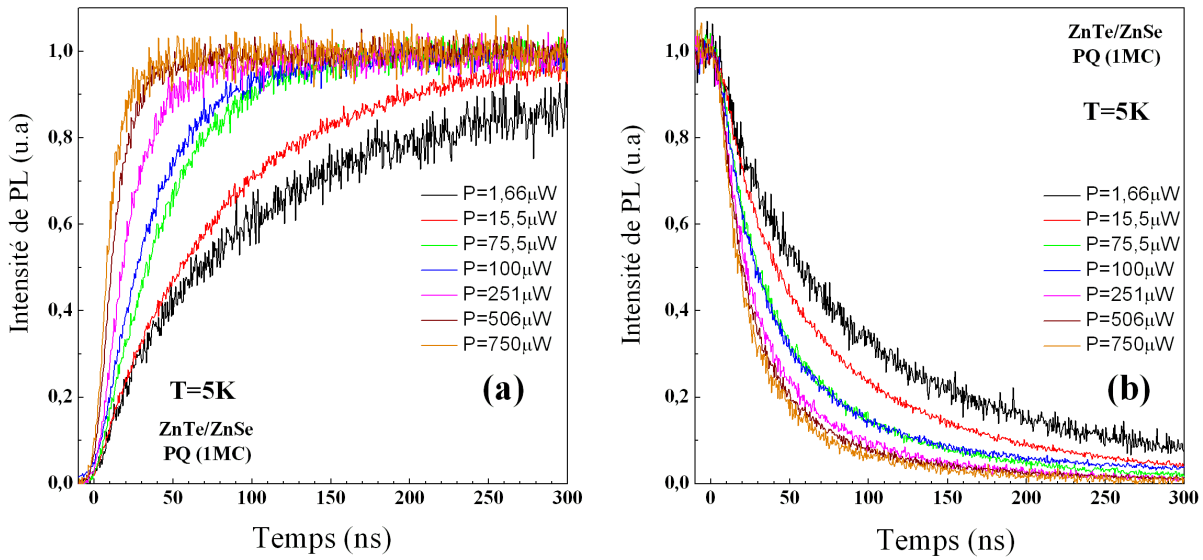


FIG. 4.16 – *Evolution temporelle d'un puits, mesurée à* $T = 5$ *K, en fonction de la puissance d'excitation: (a) temps de montée correspond au chargement du système lors de son excitation et (b) temps de déclin.*

Il s'agit de résoudre la même équation différentielle(4.2) $\frac{dn}{dt} = \alpha P$ - αn^2 avec $\alpha P \neq 0$ et une population initiale nulle. Les solutions sont de la forme suivante :

$$n = \sqrt{\frac{\alpha P}{\gamma}} tanh(\sqrt{\alpha P \gamma} t)$$

$$\Rightarrow I(t) \propto \alpha P[tanh(\sqrt{\alpha P \gamma} t)]^2$$

Cette fonction représente d'une façon adéquate les courbes expérimentales. En effet, la figure(4.17) présente une parfaite modélisation simultanée du temps de montée et du temps de déclin de la luminescence du puits quantique A_1, à l'aide de la même équation différentielle(4.2) et un seul paramètre ajustable γn_0. Dans ce cas, forte puissance d'excitation, D.O. = 0.0, γn_0 est égale à 0,07 ns^{-1}.

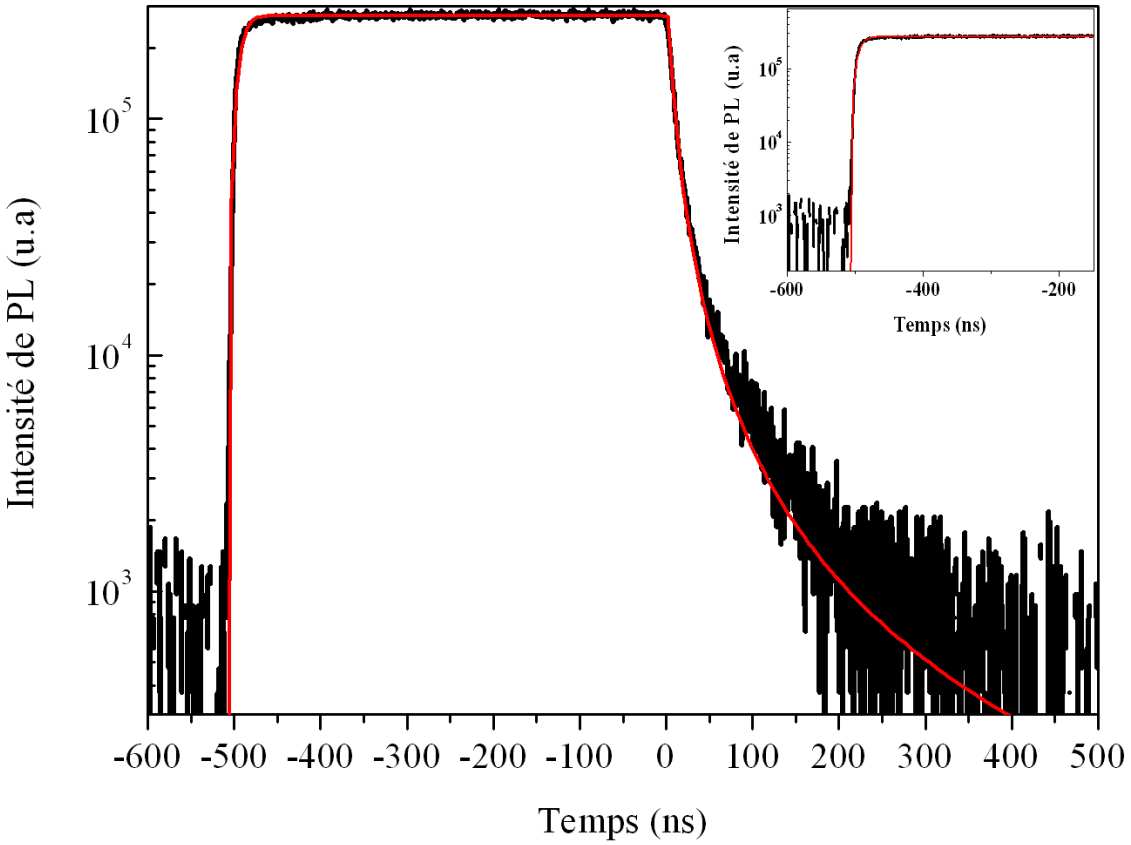


FIG. 4.17 – *Spectre de photoluminescence d'un puits quantique (1 MC) ZnTe/ZnSe, mesuré à T = 5 K. Le temps de montée et du déclin de la luminescence est modalisé par le même modèle hyperbolique carré avec un seul paramètre γn_0 = 0,07 ns^{-1}.*

L'interprétation simultanée des temps de descente et de montée montre la grande fiabilité du modèle.

4.7 Conclusion

L'analyse de la dépendance en puissance de la raie d'émission et du déclin des boîtes et puits quantiques ZnTe/ZnSe, a permis de mettre en évidence et de modéliser les différents mécanismes de recombinaisons dans les hétérostructures type-II. On a montré que dans un puits mince de type-II, la séparation spatiale des électrons et des trous est suffisamment grande pour négliger toutes forces d'attraction coulombienne entre les électrons et les trous. Le comportement non-excitonique des électrons et des trous dans ces hétérostructures est illustré par le comportement inhabituel du déclin, qui suit une fonction hyperbolique avec un seul paramètre de courbure. Ceci a été prouvé par des mesures de photoluminescence et de photoluminescence résolue en temps, toutes deux en fonction de la puissance d'excitation. Les caractéristiques suivantes ont été observées :

1. Un décalage de la raie de luminescence vers les hautes énergies variant en puissance un tiers de la densité d'excitation.
2. Le déclin n'est ni exponentiel, ni bi-exponentiel, il est très bien décrit par comportement hyperbolique qui met en évidence un temps caractéristique dépendant de la densité de porteurs à l'instant initial et du taux de recombinaison γn_0.
3. Ce temps de vie est très long de quelques dizaines de nanosecondes et profondément modifié par l'intensité des pulses d'excitation.

Une extension de ce travail pour les puits de type-II serait d'étudier le comportement en fonction de la température pour élucider par exemple l'influence des phénomènes non radiatifs à l'interface.

En revanche, l'évolution temporelle de la photoluminescence d'un plan des boîtes quantiques ZnTe/ZnSe, type-II, est rapide par rapport à celle des puits, de l'ordre de quelques nanosecondes avec un déclin exponentiel typique d'une recombinaison excitonique : En fait, le confinement zéro-dimensionnel des trous aide à maintenir les liaisons électron - trous malgré l'alignement de structure de bande type-II.

Le point clé de ce travail a été de montrer que le déclin dans les puits quantiques ZnTe/ZnSe type-II n'est pas multi-exponentiel comme généralement interprété. Le traitement du phénomène comme étant la succession de deux dynamiques de recombinaison long et court peut être trompeur. Au contraire un comportement hyperbolique rend parfaitement compte du phénomène et correspond à un modèle physique clair. La conclusion qui ressort de cette étude, est qu'il faut envisager ce modèle de déclin pour les hétérostructures présentant de forts champ électriques internes ou montrant des décalages de l'énergie en $P^{1/3}$ sous forte densité d'excitation en régime continu.

Chapitre 5

Centre Isoélectronique Se dans CdTe

"Toute chose est pure jusqu'à ce que tu saches son impureté "

Les études des entités isolées et spatialement séparées permettent d'étudier leurs propriétés intrinsèques et particulières, qui sont souvent cachées par celles du système global qui les entoure. De tels travaux ont abouti à un progrès remarquable dans la compréhension des atomes [KIM 77][BER 86], des molécules [MOE 89][WEI 99], des défauts [GRU 97] ou des boîtes quantiques [NIR 96][BAY 00]. Egalement, des observations des impuretés et des défauts uniques ont été réalisées dans des polymères [MOE 89] et dans des isolants [GRU 97]. Récemment, les centres d'impuretés isolés dans un semiconducteur ont attiré l'attention pour les études d'optique quantique. Dans ce type de semiconducteurs, les propriétés fondamentales sont modifiées par la substitution d'une très faible fraction des atomes hôtes par un élément représentant un type d'impuretés particulières. Il s'agit d'impuretés neutres ayant la même structure électronique externe que l'atome qu'elles remplacent (d'où leur nom d'impuretés isoélectroniques) mais ayant une valeur différente d'électronégativité. Donc ces impuretés isoélectroniques incorporées dans un composé binaire introduisent un centre de piégeage potentiel dû à la différence d'électronégativité. Dans les alliages III-V et II-VI, ce sont les éléments du groupe V et du groupe VI, les anions, qui sont remplacés avec des isovalents N [KIT 06], Te [MUL 06], O [YU 02]... Si l'impureté est plus électronégative que l'atome hôte qu'elle remplace, par exemple l'oxygène dans ZnTe [MER 68], un électron est localisé par l'impureté. Un

trou est ensuite attiré par l'effet d'attraction coulombienne. Et si l'impureté est moins électronégative, par exemple Te dans ZnSe [ISE 70], le potentiel local lie un trou qui est localisé sur le site, et par la suite un électron est attiré. C'est ainsi qu'un exciton localisé est formé. Grâce à ce phénomène de localisation des porteurs très rapide ainsi qu'une absence de recombinaisons Auger non-radiatives, la recombinaison radiative de ces excitons peut être très efficace et montre que ces états d'impuretés isoélectroniques peuvent être de bons émetteurs quantiques.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à des centres isoélectroniques de sélénium dans le semiconducteur tellurure de cadmium. L'originalité de ce système CdTe:Se sera illustrée par des mesures de photoluminescence, photoluminescence résolue en temps, d'anisotropie et de corrélation. Nous présenterons tout d'abord, une étude sur les limites quant à la possibilité de réaliser un tel système, une discussion montrant que le sélénium est bien la principale cause des effets de localisation, puis une synthèse des observations des transitions optiques liées à ces impuretés.

5.1 Dopage isoélectronique et alliage ternaire

Un semiconducteur intentionnellement dopé, est un semiconducteur ultra-purifié dans lequel on introduit volontairement des impuretés. Les atomes introduits viennent se placer en substitution dans le réseau en phase diluée : leur concentration reste négligeable devant celle des atomes du matériau initial. Les effets provoqués par ces atomes dépendent de la colonne qu'ils occupent dans la classification périodique de Mendeleïev par rapport à la colonne de l'atome qu'ils remplacent :

- Isoélectroniques : si l'atome dopant appartient à la même colonne que l'atome qu'il remplace.
- Dopage P : si l'atome dopant appartient à la colonne précédente. L'atome inséré est dit accepteur car il est capable de recevoir un e^- supplémentaire.
- Dopage N : si l'atome dopant appartient à la colonne suivante. L'atome inséré est dit donneur car il possède un e^- supplémentaire par rapport à l'atome initial.

Dans ce paragraphe, on s'intéresse aux effets provoqués par un dopage isoélectronique et la modification qu'il introduit dans la structure de bandes d'énergie du matériau dopé. Ces modifications des propriétés des semiconducteurs dopés sont en grande partie régies par la quantité de dopants qu'ils contiennent. Dans la limite d'un dopage dilué par des atomes isovalents dans un composé binaire, ces atomes peuvent être traités comme des impuretés. Ces atomes en concentration plus élevée peuvent être vus comme composants

d'un alliage ternaire. On présente dans ce paragraphe les différents effets que peut subir un semiconducteur lors d'un faible et d'un fort dopage.

5.1.1 Cas des faibles dopages

La formation des bandes interdites étant due à la périodicité de la structure cristalline, toute perturbation de celle-ci, qu'elle soit causée par un défaut dans la structure du cristal ou par une impureté chimique, tend à rendre perméable le gap en y créant des états accessibles. Cette perturbation est caractéristique de la nature du matériau dopé et de son dopant.

Soit "**M**" un élément de la matrice d'un semiconducteur peu dopé (densité de dopant inférieure à 10^{-19} $atomes/cm^3$) et "**D**" l'élément dopant. Le dopage provoque l'apparition de niveaux discrets dans la structure de bandes d'énergies. Ces niveaux d'énergie sont attribués à des excitons liés à des paires $D - D_i$, ($i^{ème}$ voisins), (i = 1, 2, 3...). Plus la distance entre les deux atomes dopants considérés est grande, plus l'énergie de liaison de l'exciton est petite. La présence de "**D**" donne donc naissance à une série de pièges isoélectroniques ayant différentes énergies de liaison, une série qui converge vers le niveau de l'exciton lié à l'atome "**D**" isolé qui correspond à la paire $D - D_\infty$. Cette série de niveaux d'énergies qui apparaissent dans le gap du semiconducteur dopé a été observée expérimentalement avec deux cas de figure suivant le système étudié.

a- Le niveau dû aux centres isoélectroniques isolés $D - D_\infty$ est en résonnance avec la bande de conduction de la matrice hôte (figure(5.1) - a). Ce comportement a été observé, par exemple, pour les systèmes GaAs:N [HOP 66][LIU 90], $ZnSe_xTe_{1-x}$ et ZnS_xTe_{1-x} [WAL 00-b].

b- Le niveau dû aux centres isoélectroniques isolés $D - D_\infty$ est dans le gap de la matrice hôte (figure(5.1) - b), c'est le cas des systèmes GaP:N [THO 65][THO 66][ZHA 00], ZnTe:O [HUA 00][SEO 98] et $ZnSe_{1-x}Te_x$[LEE 87].

5.1.2 Cas des forts dopages : alliage à plus petit gap

Plusieurs études ont pu montrer que dans certains cas, une diminution de l'énergie de la bande interdite a lieu au cours d'un passage progressif d'un dopage à un alliage ternaire. Ce phénomène a été expliqué dans la littérature suivant deux modèles physiques :

- Modèle d'anti-croisement de bande
- Modèle d'élargissement des raies discrètes

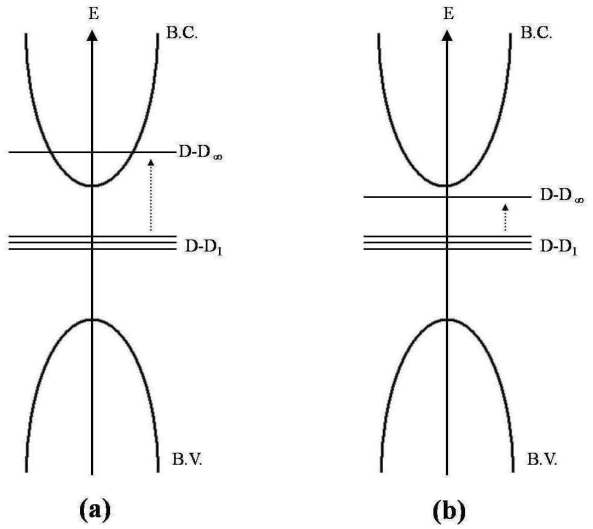


FIG. 5.1 – *Diagramme E(k) montrant les niveaux discrets introduits par la présence des impuretés isoélectronique (a) en résonnance avec la bande de conduction du semiconducteur dopé (b) dans la bande du semi conducteur dopé.*

Modèle d'anti-croisement de bande

Le modèle d'anticroisement de bande ou **BAC** (Band Anticrossing Model) explique la diminution de l'énergie de la bande interdite du semiconducteur dopé par une répulsion entre le niveau d'énergie induit par l'atome dopant "**D**" isolé avec la bande de conduction de la matrice "**M**". En effet, lorsqu'on substitue un élément "**D**" en faible quantité dans une matrice "**M**", pour un dopant de caractère très électronégatif par rapport à son hôte "**H**", l'atome "**D**" introduit un niveau de type accepteur, c'est-à-dire un piège (puits de potentiel) local pour les électrons. Ce niveau est appelé niveau isoélectronique car la valence de l'atome de "**D**" est identique à celle de l'atome hôte "**H**". Dans la matrice dopée ainsi créée, ce niveau d'impureté est résonnant avec la bande de conduction : il se situe au dessus du bas de la bande de conduction, par analogie à ce qui a été vu pour le système GaAs:N [LIU 90]. Ce niveau, très localisé dans l'espace réel, est donc très délocalisé dans l'espace des K (espace réciproque), d'après la relation d'Heisenberg $\Delta x.\Delta K \geq \hbar$. Le modèle **BAC** propose un couplage entre les états localisés dus aux atomes "**D**" isolés dans la matrice avec les états délocalisés (ou étendus) du minimum Γ de la bande de conduction de la matrice. Cette interaction induit un éclatement de la bande de conduction en deux sous-bandes avec une relation de dispersion donnée par SHAN et al. [SHA 99] :

$$E_{\pm}(K) = \frac{[E_M(K) + E_L] \pm \sqrt{[E_M(K) - E_L]^2 + 4xC_{LM}^2}}{2}$$

Où E_L est l'énergie du niveau de l'atome dopant "**D**" isolé, E_M(K) est l'énergie de la bande

de conduction Γ du massif, x est la fraction de "**D**" et C_{LM} décrit l'interaction entre ces deux types d'états. Cette interaction est d'autant plus forte que le nombre d'atomes "**D**" isolés dans la matrice "**M**", est élevé.

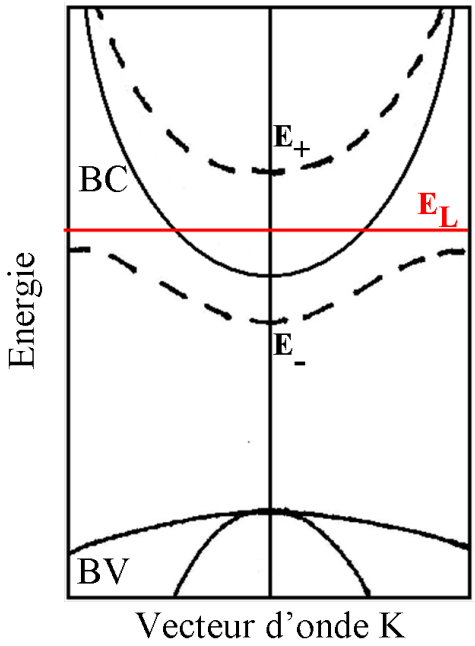


FIG. 5.2 – *Diagramme E(K) montrant les deux sous bandes (pointillées) créés par l'interaction de l'énergie de la matrice hôte et l'énergie due au dopant.*

Ainsi, le couplage de E_M(K)avec E_L donne naissance à deux sous-bandes non paraboliques E_-(K) et $E_+(K)$ dont l'énergie dépend de la concentration du dopant, comme montré à la figure(5.2). Plus la concentration du dopant augmente, plus ces deux sous-niveaux se repoussent et donc plus le minimum de la bande de conduction $E_-(0)$ de l'alliage formé diminue. D'après le modèle d'anticroisement de bande, c'est donc la répulsion de $E_M(K)$ et E_L qui serait à l'origine de la réduction de l'énergie de bande interdite avec l'incorporation de l'élément dopant et donc du fort paramètre de courbure dans le cas d'un l'alliage.

Modèle d'élargissement des raies discrètes

Un autre modèle expliquant la diminution du gap du matériau "**M**" lors de son dopage, qui prend en compte à la fois le couplage entre les différentes bandes, et la distribution statistique des différents agrégats de "**D**" a été proposé par le travail de Henri Mariette dans le cadre de sa thèse [MAR 81] et plus récemment par Kent et al. [KEN 01]. Ces travaux portant sur l'étude de la structure électronique des matrices GaP et GaAs dopées azote, montrent que lorsque le dopage GaP:N (GaAs:N), augmente, des raies fines

apparaissent progressivement sous la bande de conduction du GaP (GaAs). Cet ensemble de raies, observé à basse température, est attribué à la recombinaison d'excitons liés à des paires $D - D_i$ et à des agrégats de "**D**". A basse concentration, ces états discrets sont de plus en plus nombreux mais n'interagissent pas suffisamment pour former une bande d'impuretés. A plus haute concentration, ces états discrets perturbés s'élargissent pour finalement ne plus former qu'une seule bande en continuité avec la bande de conduction, un tel modèle a été proposé pour la première fois dans le cas de GaP:N [MAR 81]. Ainsi le bas de la bande de conduction présentera un mélange d'états localisés spatialement dus aux agrégats "**D**" et d'états plus étendus, les états hôtes perturbés. Kent et Zunger prédisent que les états localisés constituent principalement une queue à basse énergie, tandis que les niveaux à plus haute énergie proviennent préférentiellement d'états étendus (figure(5.3)).

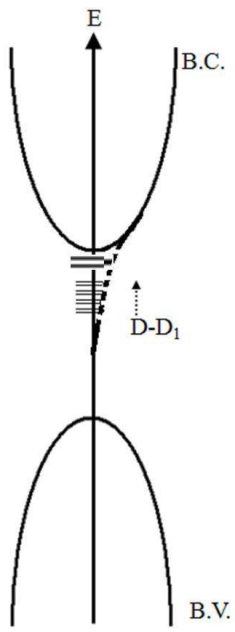


FIG. 5.3 – *Diagramme E(K) montrant l'élargissement des raies discrètes introduisant une queue à basse énergie.*

5.1.3 Notre But

Dans ce chapitre, nous avons cherché à voir les différents effets d'un très faible dopage isoélectronique par le sélénium dans une matrice de tellurure de cadmium afin de pouvoir ensuite isoler un et un seul centre isoélectronique de Se. Mais pour mettre en évidence des niveaux d'énergie discrets et séparés spatialement dus à la présence du sélénium, il est indispensable de s'assurer de la pureté de la matrice hôte et de connaître la nature de ces

impuretés résiduelles émettrices. Il est donc nécessaire que la concentration des impuretés résiduelles soit nettement inférieure à celle des atomes introduits, pour mettre en valeur les effets dus à la présence du dopant Se. Ces différents points seront discutés dans ce qui suit.

5.2 Dopage CdTe:Se

Le dopage d'un semiconducteur consiste à remplacer un élément de la matrice par une impureté ne possédant éventuellement pas le même nombre d'électrons de valence. On peut alors avoir un surplus de charges (électrons ou trous) dans le matériau. Il y a deux types de dopage : un dopage résiduel et un dopage intentionnel (uniforme et planaire).

5.2.1 Dopage résiduel

L'une des grandes limitations de la maîtrise du dopage dans les semiconducteurs II-VI, est la difficulté d'obtenir des matériaux de haute pureté. D'où la notion de dopage involontaire, un dopage dû à des impuretés résiduelles provenant de la source du matériau et/ou d'une pollution due à l'environnement pendant l'élaboration de l'échantillon.

Pression résiduelle dans l'enceinte d'épitaxie

Le travail en ultra vide à une pression inférieure à 10^{-10} Torr, nécessite des précautions importantes en ce qui concerne les pollutions (carbone, hydrocarbures, oxydation, humidité ...). Il est donc nécessaire d'assurer de bonnes conditions de croissance par un suivi permanent des variations de concentration des composants de la pression résiduelle dans la chambre d'épitaxie à l'aide d'un spectromètre de masse. Pour réduire au maximum la présence d'impuretés résiduelles, suite à une ouverture à l'air de la chambre d'épitaxie, nous avons eu recours à la procédure suivante :

Nous avons diminué le pourcentage des différents éléments du gaz résiduel en rinçant à plusieurs reprises la chambre d'épitaxie avec de l'azote gazeux pendant la période d'étuvage, suivi par un pompage continu. Cette étape, incluse à un étuvage de deux semaines et suivie d'un dégazage des cellules pour assurer la pureté des surfaces des matériaux sources, a conduit à une impressionnante chute de plus d'une décade des proportions des composants de la pression résiduelle surtout pour l'O_2 et l'H_2O comme le montre l'histogramme (figure(5.4), flèche pointillée) ci-dessous. En revanche, sur ce même histogramme on remarque que les conditions de croissance après une ouverture ne subissant pas cette procédure (flèche solide) ne sont pas optimales à cause de la nette aug-

mentation des concentrations d'O_2 et d'H_2O dans l'environnement avec une amélioration assez lente au cours du temps, exprimée en numéros d'échantillons.

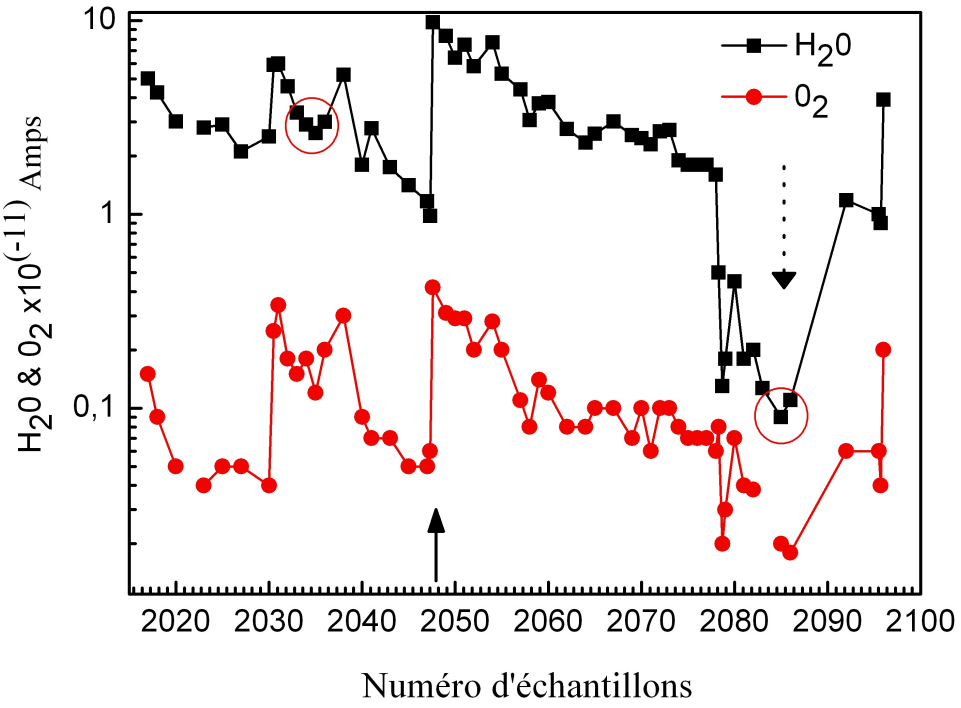


FIG. 5.4 – *Variation relative de la quantité d'eau et d'oxygène dans la chambre d'épitaxie au cours du temps (numéro croissant d'échantillons), les flèches continues (pointillées) correspondent aux ouvertures de la machine sans (respectivement avec) la procédure de dégazage décrite dans le texte, les cercles désignent les échantillons M2034 et M2083 étudiés dans la figure(5.5).*

Une comparaison entre deux spectres de luminescence de deux échantillons (*M2034 et M2083*) parfaitement identiques en structure mais élaborés à deux périodes différentes (avant et après le traitement), met en évidence l'efficacité de cette procédure (figure(5.5)). L'échantillon *M2034* est élaboré sans l'application de cette méthode spéciale d'amélioration du vide, alors que *M2083* est élaboré après son utilisation. Le spectre de photoluminescence de l'échantillon *M2083* par rapport à l'échantillon *M2034* montre une amélioration de la qualité de nos échantillons signalée par :

- un affinement de la raie d'émission des excitons qui permet de résoudre l'exciton libre FX (Free Exciton)
- cela est dû à une diminution importante de l'intensité provenant des excitons liés à des impuretés (D_X^0, A_X^0). Une disparition totale de la large bande spectrale à plus basse énergie attribuée à des défauts profonds.

Donc on peut conclure à une disparition des effets attribués à la présence des impuretés résiduelles. On obtient ainsi un environnement offrant des conditions optimales pour élaborer des couches épitaxiées ultra pures.

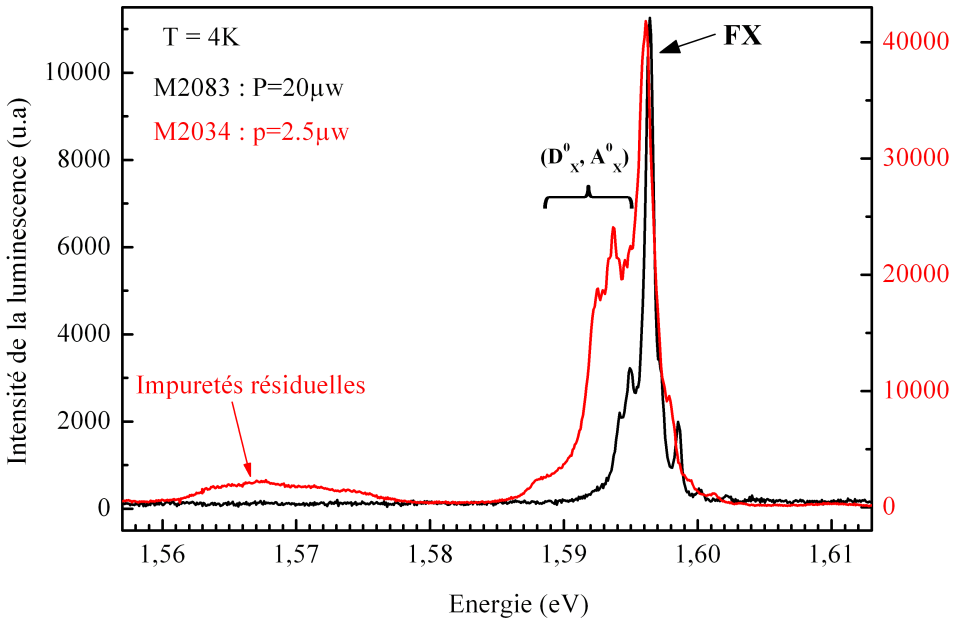


FIG. 5.5 – *Spectre de photoluminescence, à T = 4 K, d'une couche de CdTe d'épaisseur 50 nm encapsulée par* $CdZn_{0.04}Te$.

Impuretés dans le matériau source CdTe

Le matériau CdTe a fait l'objet de nombreuses études approfondies, ce qui a permis, de faire progresser la qualité et la pureté de fabrication de ce matériau. D'après les travaux antérieurs, les spectres de luminescence de CdTe, obtenus par dépôt en phase vapeur, sont toujours dominés par les raies dues aux excitons liés à des impuretés et leurs répliques associées aux phonons optiques, et/ou à des transitions dues à des paires donneur-accepteur. La raie de l'exciton libre est observée à 1.596 eV (énergie gap de CdTe égale à 1.606 eV à 1.8 K [LAN 82]), soit avec une énergie de localisation de 10 meV. La raie de l'exciton lié au donneur est observée à 3 meV plus bas. Les raies d'excitons liées aux accepteurs indiquent une énergie de liaison d'environ 6 meV. L'analyse fine des raies excitoniques et de leurs différentes répliques, s'est révélée un moyen très puissant pour la caractérisation [FRA 72] des niveaux d'énergie associés aux donneurs et aux accepteurs dans ce matériau et, par suite, pour l'identification des impuretés présentes . Ces impuretés et leurs niveaux d'énergie introduits dans la bande interdite de CdTe sont récapitulés dans le tableau[5.1]. Selon la nature de l'impureté et le site qu'elle occupe, celle-ci pourra être donneuse [FRA

90] ou acceptrice [MOL 83]. Ces résultats constituent une base solide pour interpréter les spectres de luminescence des couches épitaxiées. Ils vont nous permettre de déterminer la qualité de nos échantillons.
Malgré ces connaissances, la réalisation d'un très faible dopage intentionnel reste un vrai défi, vu qu' il existe toujours un dopage résiduel non-intentionnel.

Accepteurs A°,X (eV)	position de la raie	Donneurs D°,X (eV)	position de la raie
Li	1.58923	F*	1.59314
Na	1.58916	Ga	1.59309
Cu	1.58956	Al*	1.59305
Ag	1.58848	In	1.59302
Au	1.57606	Cl	1.59296
N	1.5892		
P	1.58897		
As	1.58970		

TAB. 5.1 – *Energie des Impuretés donatrices et acceptrices contenues dans un matériau CdTe*

Ecart stœchiométrique : défauts natifs

L'apparition des défauts dus à des écarts à la stœchiométrie, tels les lacunes de cadmium dans la structure du matériau, complexifie les possibilités de positionnement pour le dopant et du même coup les variations de propriétés. Mais les études d'Aven et al. [AVE 67] ont montré que l'effet de ces défauts ne jouait pas le rôle fondamental qu'on pouvait leur attribuer et les impuretés résiduelles dans le matériau ont donc un rôle prépondérant.

Conclusion

Pour pouvoir déterminer si les effets de localisation étaient induits par le sélénium ou par des conditions de croissance non optimales pour l'incorporation du Se dans le semiconducteur CdTe, il a été nécessaire d'avoir une connaissance approfondie du semiconducteur à doper. Ainsi on pourra identifier les résultats de caractérisation et on aura la certitude que les effets observés ne sont pas liés à un dopage résiduel dû à des anomalies de nos conditions de croissance où à une pollution.

5.2.2 Dopage planaire

Un dopage planaire nommé aussi dopage delta, consiste à localiser les atomes dopants sur un seul plan atomique [WOO 80-b] par une interruption de la croissance MBE durant laquelle on dépose le dopant. Dans ce qui suit, on va mettre en œuvre ce type de dopage mais sans arrêt de croissance pour éviter la contamination par d'autres impuretés (possible lorsque la surface est laissée sous vide dans la chambre d'épitaxie). Nous réalisons ceci grâce à la possibilité de programmer une ouverture et une fermeture séquentielles du cache de la cellule d'effusion de sélénium pour un temps très court (typiquement deux secondes). Pour un vrai contrôle de la densité du dopant, il faut prendre en compte l'homogénéité d'occupation des sites du plan dopé, qui dépend fortement du coefficient de collage des atomes de dopant. Celui-ci est contrôlé par plusieurs phénomènes physiques.

Coefficient de collage du dopant

C'est un paramètre particulièrement important car il traduit la capacité du dopant à s'incorporer dans la couche en croissance. Les obstacles à l'incorporation du sélénium dans la couche de CdTe peuvent être de différentes natures : soit une réévaporation en surface, soit une incorporation suivie d'une ségrégation du dopant vers la surface... Lors de la croissance d'un alliage $CdSe_xTe_{1-x}$, il y a une concurrence entre les atomes de sélénium et de tellure pour occuper les sites d'éléments VI avec des coefficients de collage inconnus. Chen et al. [CHE 03] ont montré d'après leurs travaux expérimentaux comparés à des calculs par des modèles théoriques que la quantité de Se incorporée durant la croissance d'un alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ est inférieure à celle estimée au départ. La figure (5.6) montre la variation de la différence entre le pourcentage de Se incorporé dans l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ calculé x(cal) et celui expérimental x(exp) en fonction de la température de croissance. La composition d'alliage x(cal) correspond à des coefficients de collage identiques du Se et Te, soit x(cal) = $\frac{\phi_{Se}}{\phi_{Se}+\phi_{Te}}$. ϕ_{Se} et ϕ_{Te} sont les flux mesurés pour les cellules élémentaires Se et Te. On constate que le coefficient de collage de Se est plus petit que celui de Te puisque x_{cal} - x_{exp} est positif. Cependant lorsque la température de croissance augmente le coefficient de collage de Se tend à augmenter. Ces résultats sont probablement dus au fait que, la longueur de liaison CdSe étant plus courte que celle de CdTe (Cd–Te = 2,8059 $\AA$ et Cd–Se = 2,1697 $\AA$) pour un alliage $CdSe_{0.5}Te_{0.5}$ [POO 95], l'énergie de liaison de CdSe est en conséquence plus grande que celle de CdTe. En plus, les énergies de formation et d'atomisation de CdSe sont environ 32.5 et 57 $Kcal^{-1}gatom^{-1}$, et celles de CdTe sont 23.8 et 48 $Kcal^{-1}gatom^{-1}$.

Enfin, CdSe est plus stable que CdTe à haute température, ce qui explique l'augmentation du taux d'incorporation de Se par rapport à celui de Te en fonction de la température.

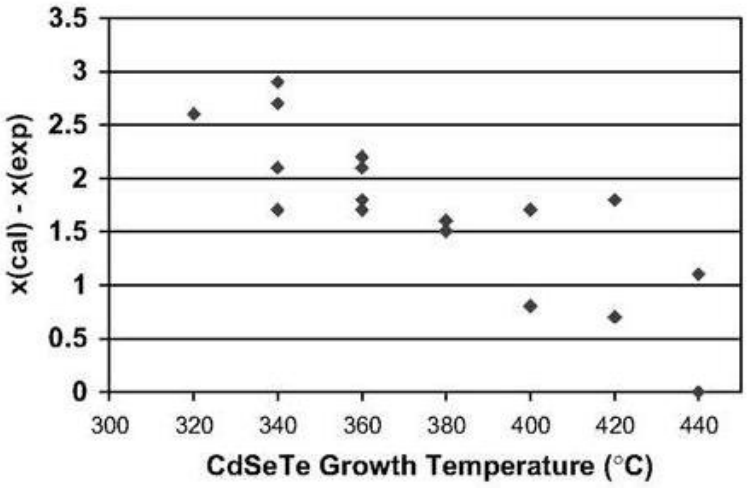


FIG. 5.6 – *Différence entre x (en %) calculé et mesuré d'un alliage* $CdSe_xTe_{1-x}$ *en fonction de la température de croissance, résultat expérimental [CHE 03].*

5.3 Croissance

Les hétérostructures étudiées dans ce chapitre ont été épitaxiées sur des substrats $CdZn_xTe_{1-x}$ orientés $< 100 >$, dont la teneur en Zn ($x \approx 4\%$), permet de réaliser l'accord de maille avec les couches à déposer. La zone active est constituée d'un puits de CdTe (50 nm) entouré de barrières $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$. Les conditions de croissance CdTe/CdZnTe sont quasiment idéales puisqu'on a presqu'une homoépitaxie. Le désaccord de paramètre de maille relativement faible de l'ordre de 2.10^{-3} pour CdTe épitaxié sur $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ permet une croissance de couche épaisse de CdTe de très bonne qualité. L'alliage $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ est réalisé à une température de 280°C et à partir des flux provenant des cellules solides de CdTe, ZnTe et Cd. L'évaporation de CdTe est congruente : on utilise comme source une cellule de CdTe avec, éventuellement, une cellule supplémentaire de Cadmium. Ce sont les conditions typiques d'une croissance de CdTe/CdZnTe, pour éviter la formation de lacunes de cadmium et obtenir des caractéristiques radiatives des matériaux et puits quantiques CdTe optimales [MAG 82]. Durant la croissance de la couche de CdTe, le flux utilisé est de l'ordre de 4.10^{-7} Torr (BEP) ce qui correspond à une vitesse de croissance de l'ordre 0.5 MC/s assez rapide pour éviter la contamination de la couche épitaxiée par l'environnement de la chambre d'épitaxie.

La couche tampon $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ permet d'améliorer l'état de surface du substrat tout en formant la première barrière de l'hétérostructure. L'épaisseur de cette couche tampon, réalisée à 340°C, est de l'ordre de 250 nm. La barrière supérieure est de même nature : $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ avec une épaisseur de 50 nm. Les barrières $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ vont également permettre d'éviter la recombinaison des porteurs, loin de la zone dopée, à l'extérieur de la couche CdTe. Ces échantillons nous servent de référence dans la suite du chapitre. Pour les échantillons dopés, l'élément dopant est le sélénium. La structure, est la même que celle décrite auparavant, mais au milieu de la croissance de la couche de CdTe, un flash de flux de sélénium de l'ordre de 7.10^{-9} Torr (BEP) est envoyé sur la surface de croissance (figure(5.9)). La durée d'exposition sous Se est de l'ordre de deux secondes, temps correspondant à une ouverture et une fermeture séquentielles du cache de la cellule d'effusion. Voici comment nous avons cherché à établir la valeur du flux de sélénium à employer :

1. Densité du dopant

Le matériau CdTe cristallise dans le réseau cubique blende de Zinc. Ainsi chaque atome de tellure (respectivement Cd) possède un environnement tétraédrique formé de quatre 1er voisins cadmium (respectivement Te). Les deux réseaux cubiques à faces centrées formés par le cadmium et le tellure sont translatés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la grande diagonale du cube.

Le choix du flux de sélénium a été basé sur l'hypothèse d'avoir un faible dopage planaire pour que les atomes de sélénium ou les paires de sélénium premiers voisins $Se-Se_1$ soient suffisamment espacés pour être isolés. En supposant un coefficient de collage égal à 1, nous avons estimé la valeur du flux de sélénium nécessaire pour avoir un espace libre de 10 nm en moyenne autour de chaque dopant.

Le nombre de sites occupés par un atome de tellure dans une surface d'un centimètre carré est donné par $N = \frac{2}{a^2}\ at/cm^2$, (figure(5.7)), soit d'environ 5.10^{14} atomes/cm^2, avec a, paramètre de maille de CdTe, qui est égal à 6.482 $\AA$. Dans l'hypothèse où la probabilité serait p = 5.10^{-4} pour qu'un atome de Te soit remplacé par du Se, on obtiendrait 2,5.10^{11} sites de Se par cm^2. Cela signifie l'incorporation de 5.10^{-4} atomes de Se en 2 secondes, soit un flux d'eviron 2.10^{-10} Torr (BEP). La distance moyenne entre atomes de Se est alors de 20 nm. Si l'on s'intéresse à la probabilité d'obtenir une paire de Se premiers voisins, il faut prendre en compte le fait qu'un premier atome Se soit rejoint dans le cas de premiers sites voisins dans le plan par un autre Se. La probabilité d'un tel événement est alors p' = p $\times$ (4p). Dans l'exemple précédent p' = 10^{-6} et la densité de paires 5.10^8 par cm^2, soit 5 par μm^2.

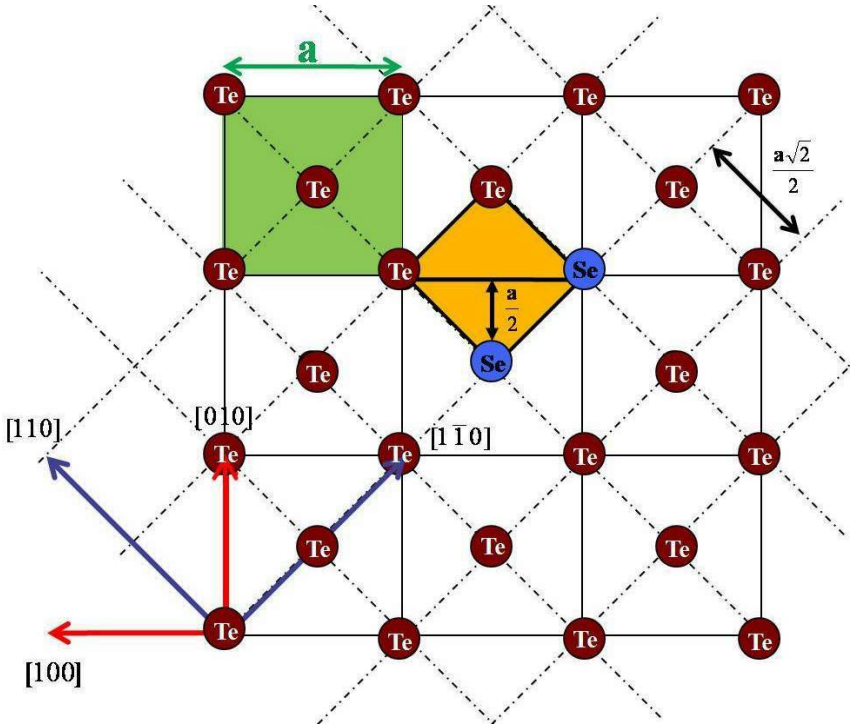


FIG. 5.7 – *Schéma représentatif d'un plan d'atomes d'une structure cubique face centrée.*

2. Contrôle des flux :

En fait, un dopage d'aussi faible concentration nécessite la maîtrise d'un très faible flux émis par la source de Se ($\approx 2.10^{10}$ Torr). Ce dernier est impossible à mesurer avec la jauge de pression car il est trop proche de la pression résiduelle de la chambre d'épitaxie. Pour calibrer le flux en se basant sur une méthode précise, nous avons fait croître du CdSe (sources élémentaires Cd et Se) en excès de Cd sur une couche de ZnTe (sources solides ZnTe et Zn). Ces deux matériaux, ayant un paramètre de maille voisin, il est possible d'effectuer des dépôts de couches épaisses et de mesurer précisément la vitesse de croissance, limitée par l'apport de Se, par oscillation de RHEED. On se place dans une zone facilement mesurable avec précision ($\approx$ 0,5 MC/s). Par la suite, nous extrapolerons la température nécessaire pour avoir le flux désiré (2,5 10^{-4} MC/s)en utilisant la loi d'Arrhenius.

$$v = v_0 \exp \frac{-kTa}{kT_0} \tag{5.1}$$

où Ta, la température d'activation de sélénium, est égale à 12300 K déterminée par des variations de flux avec la température à forts flux.

Lors d'une première campagne d'essais, basée sur les considérations précédentes, nous n'observions aucune différence entre la luminescence des échantillons dopés ou non - dopés.

C'est pourquoi nous avons augmenté le flux de sélénium progressivement de 2.10^{-10} à 7.10^{-9} Torr (BEP), ce qui correspond à une vitesse de croissance de l'ordre de 0.01 MC/s. Donc le dopage de deux secondes de sélénium dans l'échantillon étudié correspond à **0.02 MC** au milieu de 154 MC de CdTe. Nous avons alors pu observer l'influence du dopage planaire sélénium sur la luminescence.

Les figures(5.8 a et b) présentent l'imagerie spatiale de la photoluminescence sur une surface d'environ 5 μm × 5 μm pour les échantillons non dopé (a) et dopé (b) dans la bande spectrale d'énergie de 1558 à 1564 meV. Ces images montrent l'apparition d'une forte luminescence correspondant à une faible densité d'émetteurs individuels (de l'ordre d'une dizaine) dans le cas de l'échantillon dopé. Il existe un facteur 5 dans l'échelle Z de l'intensité de luminescence entre les deux mesures prouvant l'absence de source de luminescence dans cette région dans le cas de l'échantillon non dopé. On observe donc environ un peu moins de centre d'émetteur par μm^2, ce qui est bien inférieur à nos prévisions initiales, malgré l'augmentation marquée du flux.

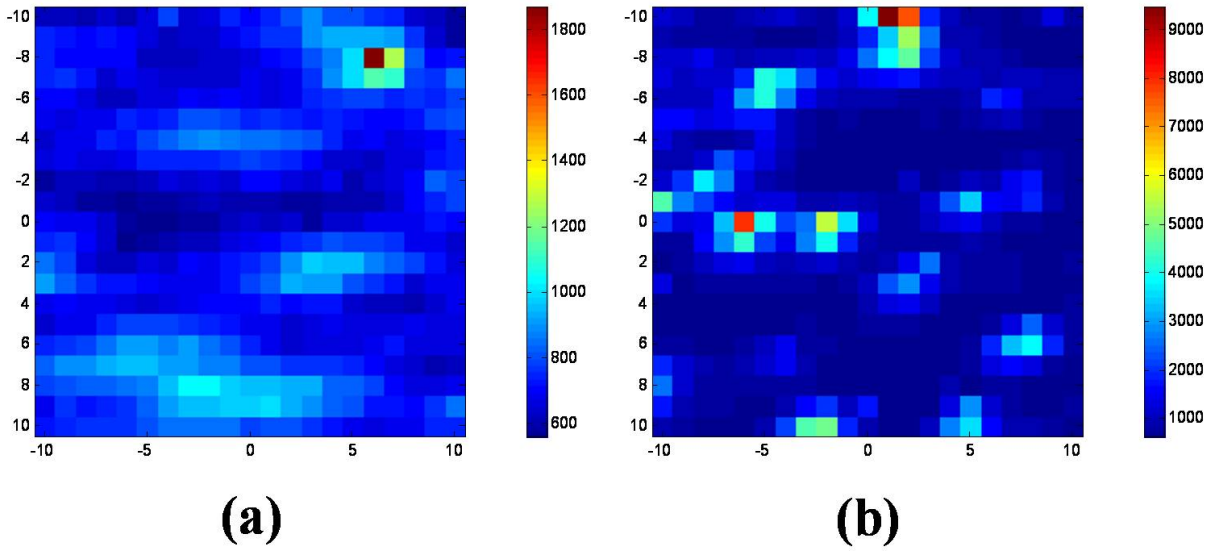


FIG. 5.8 – *Carthographies de la photoluminescence dans les zones d'énergie (1558-1564 meV), mesurées à T = 1.5 K, d'un échantillon CdTe (a) non dopé et d'un autre (b) dopé. Une apparition marquée de la luminescence dans le cas (b) est due à des centres isoélectroniques isolés Se.*

Les hypothèses qui peuvent expliquer un tel désaccord sont les suivantes :

– Un très faible coefficient de collage du sélénium, alors que nous avons fait l'hypothèse qu'il était égal à 1 et égal à celui du tellure, tendance qui semble pourtant confirmée par la littérature.

- Un mécanisme d'incorporation défavorable à la formation de paires et rendrait leur occurrence plus rare que prévu par une simple statistique ...
- Une forte imprécision sur l'énergie d'activation du sélénium qui rend la loi d'Arrhenius insuffisamment fiable pour extrapoler le flux sur 3 décades. Cette hypothèse nous paraît la plus plausible, en particulier parce que la cellule d'effusion du sélénium fonctionne à très basse température (120 - 140°C) et est difficile à stabiliser et donc à étalonner.

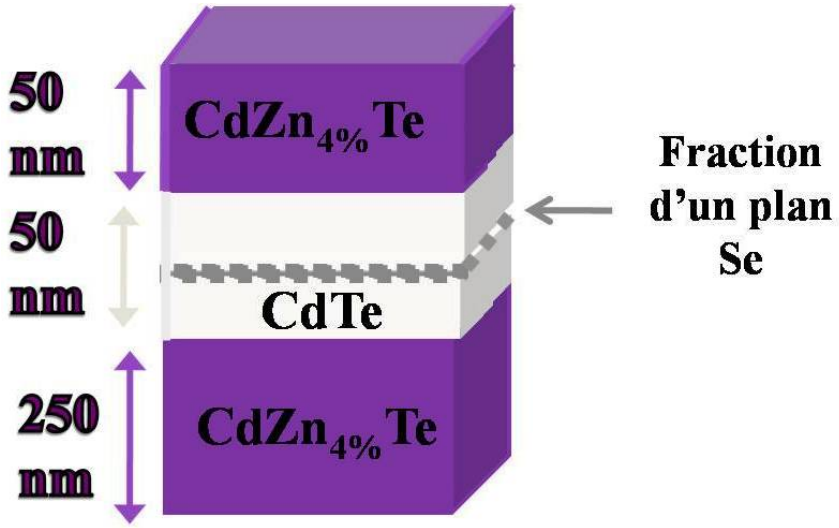


FIG. 5.9 – *Schéma d'une hétérostructure $CdZn_{4\%}Te/CdTe/CdZn_{4\%}Te$ dopée d'une fraction de plan sélénium au milieu de la couche CdTe.*

5.4 Propriétés optiques

L'incorporation de sélénium dans CdTe induit une forte localisation des porteurs à basse température sur des niveaux discrets, dont la distribution énergétique se trouve dans la bande interdite du CdTe. Ces niveaux, même en faible quantité sont extrêmement radiatifs. Dans ce cadre, nous présenterons quelques résultats marquants obtenus par des mesures de photoluminescence, de réflectivité et d'anisotropie de polarisation. De plus, des mesures sous champ magnétique et des mesures de corrélation ont été faites, l'ensemble global des résultats permettant de mettre en évidence l'originalité de ce système.
Pour identifier le rôle que joue le sélénium sur les propriétés optiques de CdTe, son homologue sans Se est étudié en parallèle afin d'avoir une référence.

5.4.1 Photoluminescence et photoréflectivité

Pour confirmer que le sélénium est bien la principale cause des effets de localisation, nous comparons dans un premier temps les spectres de réflectivité et ceux de photoluminescence. En effet, les premiers qui sont sensibles à la densité d'états, doivent être dominés par les transitions intrinsèques (bande à bande, excitons libres), la densité d'états liée au sélénium étant trop faible. Au contraire, les spectres de photoluminescence qui sont sensibles à l'occupation des niveaux, doivent permettre de révéler ces derniers même s'ils sont en faible densité : en effet, si les niveaux liés au Se sont à plus basse énergie que les niveaux intrinsèques, ils sont peuplés à basse température et apparaissent dans les spectres de photoluminescence. Ceci est illustré sur la figure(5.15) où des structures spécifiques apparaissent dans les spectres de photoluminescence à basse énergie (1.50 - 1.58 eV) et peuvent être attribuées à la présence de Se. La raie de luminescence à haute énergie est au voisinage du bas de la première sous bande en réflectivité, et est décalée par rapport à celle-ci d'une quantité inférieure à la largeur de raie (Stockes-shift) [YAN 93].

Echantillon non Dopé

La figure(5.10) présente la partie haute énergie des spectres de photoluminescence (trait solide) et de réflectivité (trait pointillé) d'un puits de CdTe encapsulé entre deux barrières de $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$. Le spectre de photoluminescence présente une raie assez large correspondant à la superposition de plusieurs raies. Les deux contributions principales nommées FX et Y, sont associées d'une part à la recombinaison d'excitons libres (raie FX), sa nature est confirmée par sa présence dans le spectre de réflectivité et d'autre part à la recombinaison d'excitons extrinsèques piégés sur des impuretés (raie Y), sa nature extrinsèque est confirmée par son absence dans le spectre de réflectivité.

La figure(5.11) confirme de plus la nature de ces deux raies en montrant leurs comportements suivant la puissance d'excitation. Pour les faibles puissances, la raie Y domine la raie FX. Pour les fortes puissances d'excitation une saturation des niveaux peuplés par des excitons extrinsèques est observée par la domination de la raie FX par rapport à la raie Y. Afin de mieux visualiser ce phénomène, un agrandissement des courbes à basse puissance d'excitation est présenté dans l'encart.

Les raies du côté haute énergie de celle de l'exciton libre FX (figure(5.10)) sont identifiées comme niveaux de quantification du mouvement du centre de masse de l'exciton dans le puits. Cette identification a été confirmée en faisant la correspondance entre ces raies dans le spectre de photoluminescence et les oscillations observées dans le spectre de réflectivité. Ce phénomène a été étudié dans les hétérostructures $Cd_{1-x}Zn_xTe/CdTe/Cd_{1-x}Zn_xTe$

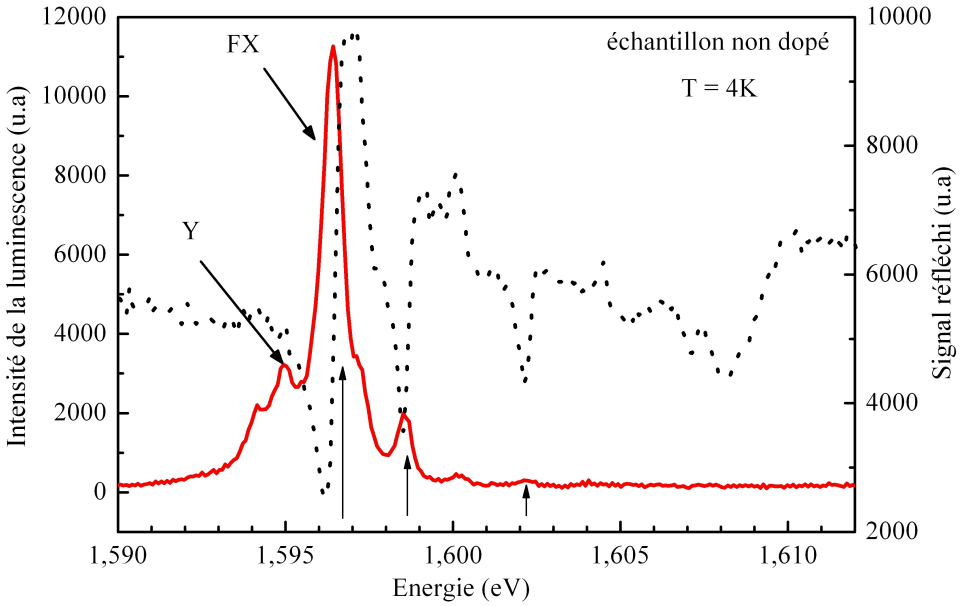


FIG. 5.10 – *Spectre de luminescence (trait plein) et de réflectivité (trait pointillé), mesurés à T = 4 K pour un puits de CdTe de 50nm d'épaisseur encapsulé par des barrières de* $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$*, FX et Y sont les raies excitoniques libre et lié, les flèches pointent des raies correspondant au mouvement de quantification du centre de masse de l'exciton.*

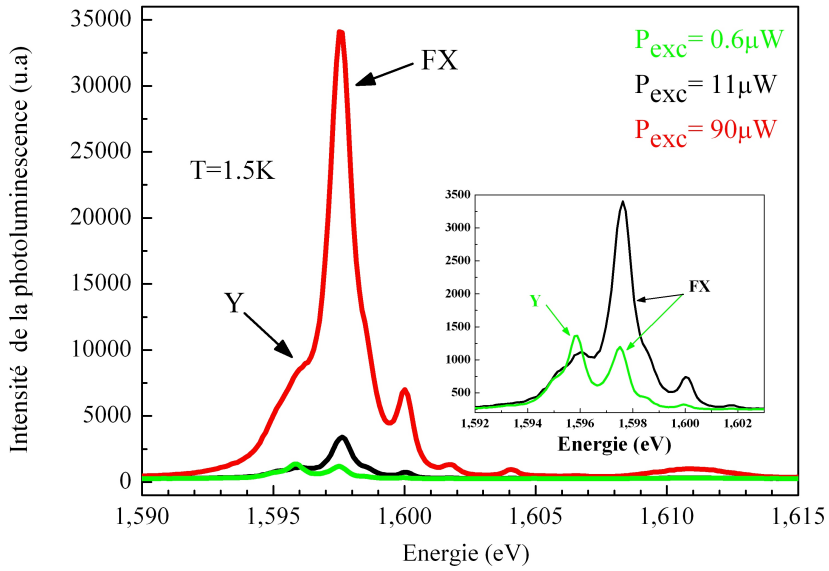


FIG. 5.11 – *Evolution du spectre de luminescence d'une couche de CdTe (50 nm), mesurés à T = 1.5 K en fonction de la puissance d'excitation , l'encart est un agrandissement des spectres à faibles puissances qui met en évidence la domination de la raie Y.*

avec des épaisseurs de puits supérieures à trois fois le rayon de Bohr (r=70 $\AA$) [TUF 88]. En effet, un exciton se propageant suivant l'axe de croissance dans le puits CdTe, sera réfléchi aux deux interfaces $CdTe/Cd_{1-x}Zn_xTe$. Par conséquent, il y aura des ondes excitoniques stationnaires lorsqu'il y a un nombre entier N de demi-longueur d'onde dans le puits. La courbe de dispersion

$$E(K) = E_X + \frac{\hbar^2 K^2}{2M}$$

d'un exciton libre se transforme, pour le puits, en une série d'états discrets correspondant à des valeurs données de K

$$K = \frac{N\pi}{L_Z}$$

Ce qui donne pour l'énergie de l'état N :

$$E(N) = E_X + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ML_Z^2} N^2$$

où l'énergie de l'exciton libre dans CdTe massif : $E_X = E_g - E_L = 1596$ meV, l'épaisseur de la couche CdTe: $L_Z = 500$ $\AA$) et $M = m_e^* + m_h^*$ ($m_e^* = 0.096$ m_0 et $m_h^* = 0.6$ m_0) [DAN 82]. La figure (5.12) montre une corrélation entre les valeurs d'énergie E(N) données par l'équation ci-dessus et les raies observées expérimentalement qui sont espacées effectivement suivant une loi quadratique en N.

Echantillon Dopé

Le spectre d'émission (figure(5.13)) présente une comparaison entre l'émission d'un échantillon dopé sélénium et celle d'un échantillon non dopé. Il apparaît sur cette figure que l'incorporation de sélénium s'accompagne en fait :

- d'un léger décalage en énergie de la bande interdite du puits CdTe vers les basses énergies.
- d'une apparition d'une raie d'émission, vers 1.555 eV, à plus basse énergie que la bande interdite du puits CdTe (voir flèche et cercle pointillé).

Dans ce qui suit nous discutons en détail de l'origine physique de ces modifications dans le spectre de luminescence du puits CdTe, qui sont associées au dopage planaire de sélénium.

- Décalage de la bande interdite de CdTe

Le décalage de la bande interdite vers les plus basses énergies est un phénomène observé dans le cas de fort dopage isoélectronique. Cela est dû à l'effet d'un " anticroisement de

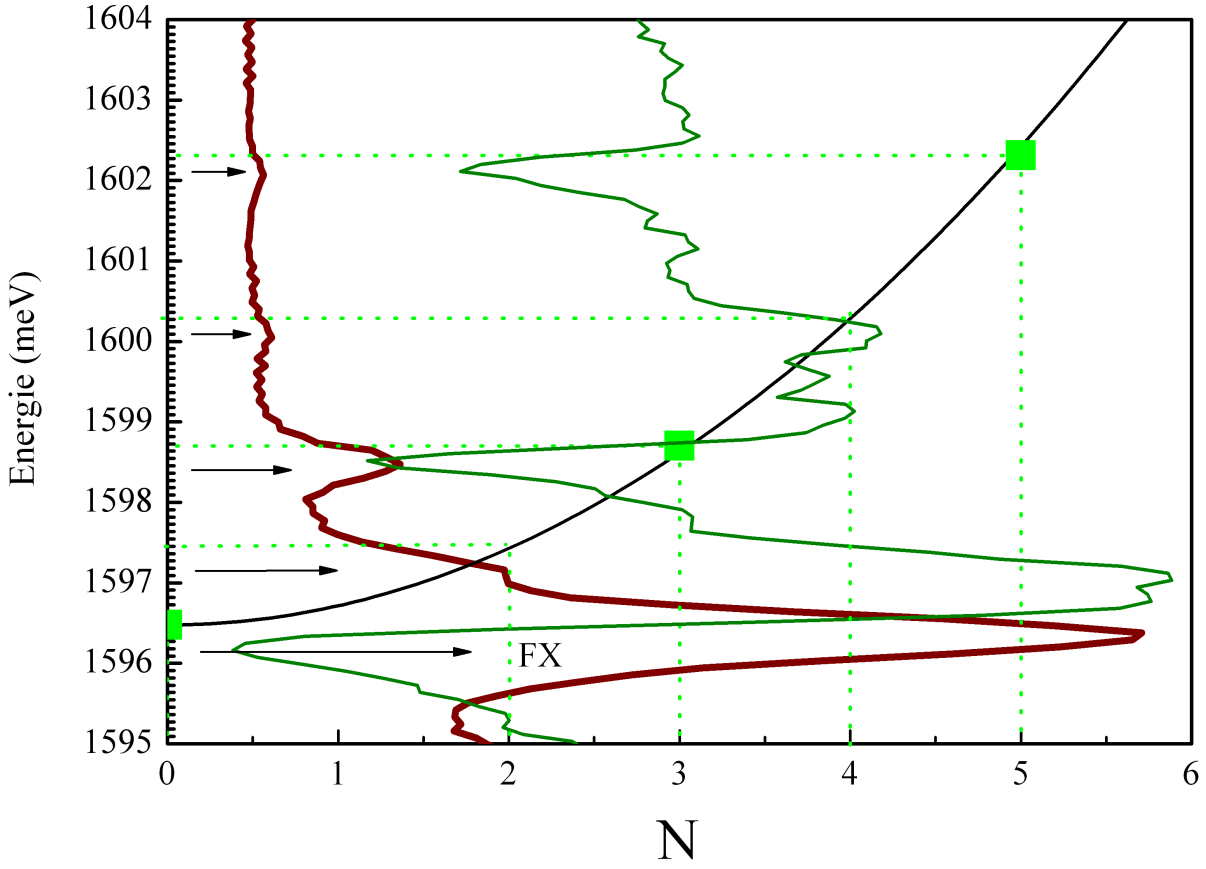


FIG. 5.12 – *Spectres de photoluminescence mesurés à 4 K, d'excitation de la luminescence (trait solide) et de réflectivité (trait pointillé), obtenus pour un puits CdTe d'épaisseur 50 nm, FX pointe l'état fondamental de l'exciton et du côté plus haute énergie, une série de raies satellites. La courbe de dispersion E(N) de l'exciton dans CdTe est superposée à ces spectres. Les points indiquent les états discrets correspondant aux états quantifiés. N est un nombre entier de demi-longueurs d'onde de l'exciton dans le puits. Les énergies relatives à ces états sont en bon accord avec les énergies des raies satellites observées sur le spectre.*

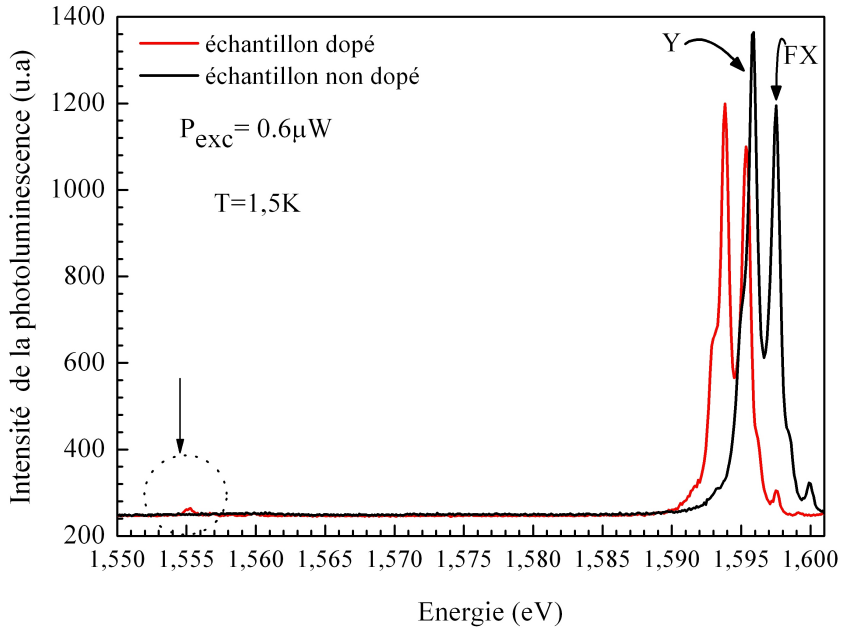


FIG. 5.13 – *Spectres de luminescence mesurés à 1.5 K, d'un puits CdTe non dopé (courbe à droite) et un puits CdTe dopé planairement avec du sélénium (courbe à gauche). La flèche pointe la zone de luminescence provenant des zones de dopage Se.*

bande " ou d'un " élargissement des raies discrètes " (voir paragraphe(5.1.2). Dans le cas d'un alliage ternaire CdSeTe (voir chapitre 1), la diminution de la bande interdite est interprétée en terme d'effet " bowing ". Mais cette observation dans notre cas, avec un dopage très faible d'une fraction d'une monocouche au milieu de 154 MC de CdTe, est un fait particulier.
Comment est - ce qu'un dopage si faible peut influer la bande interdite du matériau hôte?

En effet, malgré la faible densité de ces dopants "Se", le point clé est qu'ils sont localisés dans un seul plan au milieu de la couche. L'effet du sélénium sera alors plus marqué au niveau d'une forte perturbation locale. Pour évaluer cette hypothèse, nous proposons un modèle qui consiste à perturber le puits large de CdTe par un puits très mince placé au centre de ce dernier pour prendre en compte le plan dopé. Le calcul numérique présenté dans la figure(5.14) prend en compte l'influence de ce potentiel uniquement dans la bande de valence. On prend cette approximation en considérant que le sélénium localise les électrons qui vont eux même piéger les trous. Nous avons pris comme épaisseur typique a $\approx$ 0.6 nm et fait varier ce potentiel local de 0 à 60 meV. Cette approche simplifiée est en bon accord avec les résultats expérimentaux (décalage de 2 meV) pour un potentiel " perturbateur " de 42 meV. Il est intéressant de noter que la luminescence des centres isoélectroniques est justement observée à un peu plus de 40 meV en dessous du gap de

CdTe. Il nous semble que ce modèle est plus proche de la réalité des phénomènes qui ont lieu dans nos hétérostructures.

- Raies discrètes à basse énergie

Pour former des édifices plus stables que les atomes isolés, imaginons maintenant une localisation par deux atomes de Se (en positions substitutionnelles) dans la matrice CdTe. Si ces deux atomes sont infiniment éloignés l'un de l'autre, ils créent chacun un niveau isoélectronique situé à la même énergie que celui du Se isolé. En revanche, si les deux atomes de Se se rapprochent l'un de l'autre, il va y avoir une interaction des deux niveaux isoélectroniques pour former un niveau énergétiquement plus favorable pour l'exciton. L'exciton sera alors lié à une paire Se-Se. Les atomes de Se peuvent être en plus proches voisins, on parlera alors de paires Se-Se_1 ou bien le deuxième atome de Se peut être 2nd, 3ème, 4ème, ... $i^{ème}$ voisin. Chacune de ces configurations associée à une paire Se-Se_i crée un état excitonique dont l'énergie est caractéristique du type de paire considérée. Généralement, plus la distance entre deux atomes de sélénium est faible, plus l'exciton est lié fortement à cette paire, et plus l'énergie du niveau associé est profond dans le gap de CdTe.

Une mise en évidence de l'apparition de ces raies discrètes est présente dans les spectres de photoluminescence de l'échantillon CdTe:Se. Ces raies apparaissent clairement dans le spectre de photoluminescence, mais elles n'apparaissent pas dans le spectre de réflectivité, ce qui confirme leurs origines : excitons liés à des impuretés plus particulièrement à des atomes de sélénium.
Le spectre de luminescence (figure(5.16)) présente l'évolution de l'émission de ces centres isoélectroniques suivant la puissance d'excitation.

Une analyse menée sur l'émission des deux principaux centres isoélectroniques de ce spectre (E_1 = 1.5568 eV et E_2 = 1.5619 eV) est présentée sur la figure(5.17). D'après cette analyse, on constate qu'à partir d'une puissance d'excitation de l'ordre de 1500 nW, plusieurs phénomènes se manifestent par :

- Un début de saturation de l'intensité intégrée (figure(5.17) - a, a').
- Une variation de l'énergie du maximum de la raie d'émission $E_1 = 1556.8 \pm 0.1$ meV et $E_2 = 1561.9 \pm 0.01$ meV (figure(5.17) - b, b').
- Une variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la raie d'émission, $E_1 = 1556.8$ meV (respectivement $E_2 = 1561.9$ meV) qui est environ 0.67±0.11 meV(respectivement 0.41±0.06 meV) à faible puissance d'excitation et augmente de plus d'un facteur 2 à 2500 nW (figure(5.17) - c, c').

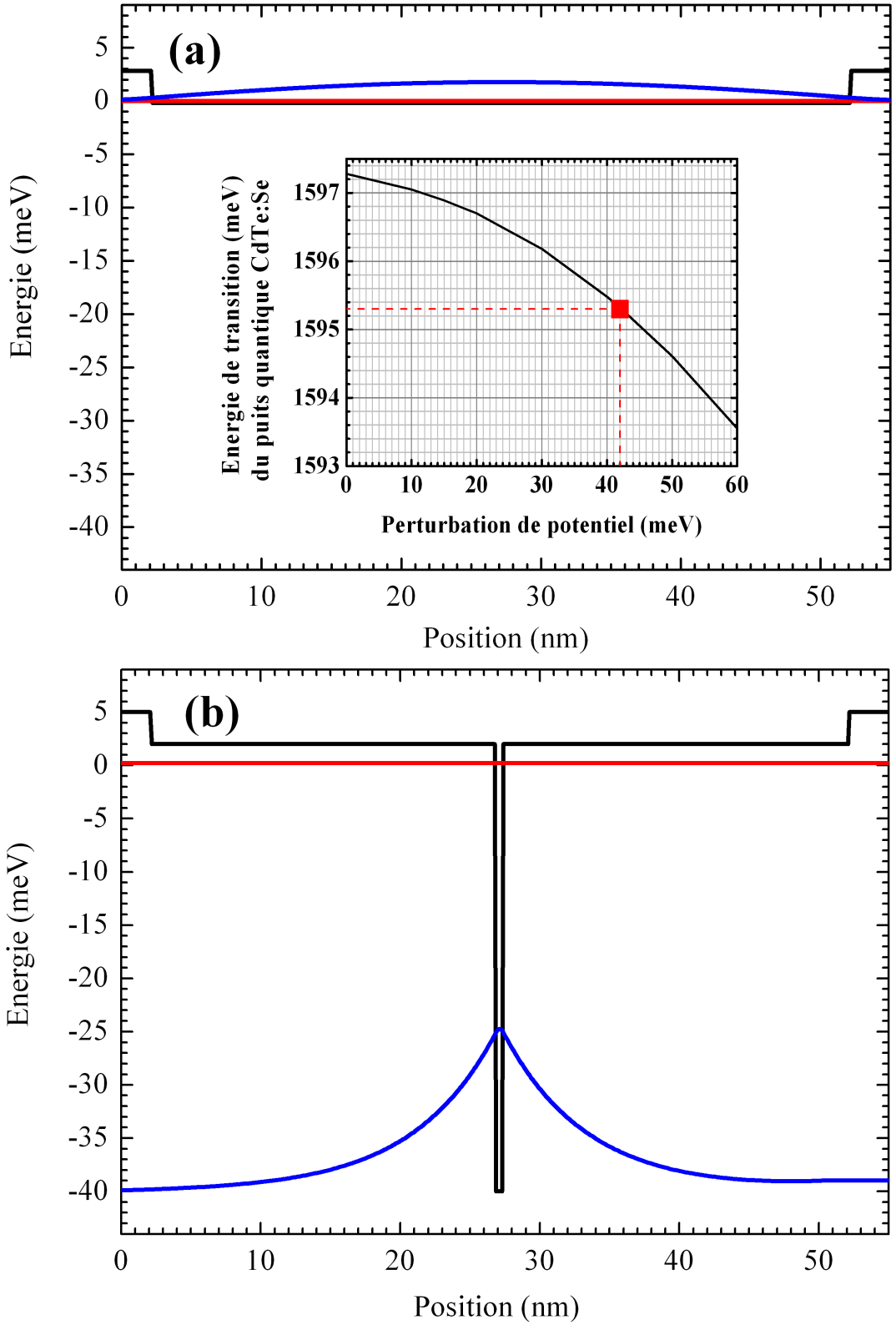


FIG. 5.14 – *Niveau d'énergie (trait rouge) et fonction d'onde (trait bleu) du trou dans l'état fondamental pour un puits de CdTe dans CdZnTe (a) non perturbé, et (b) perturbé ajustable dû à la présence de Se. L'encart dans la figure (a) présente la variation de l'énergie de la transition excitonique fondamentale dans le puits en fonction de la valeur du potentiel due au Se.*

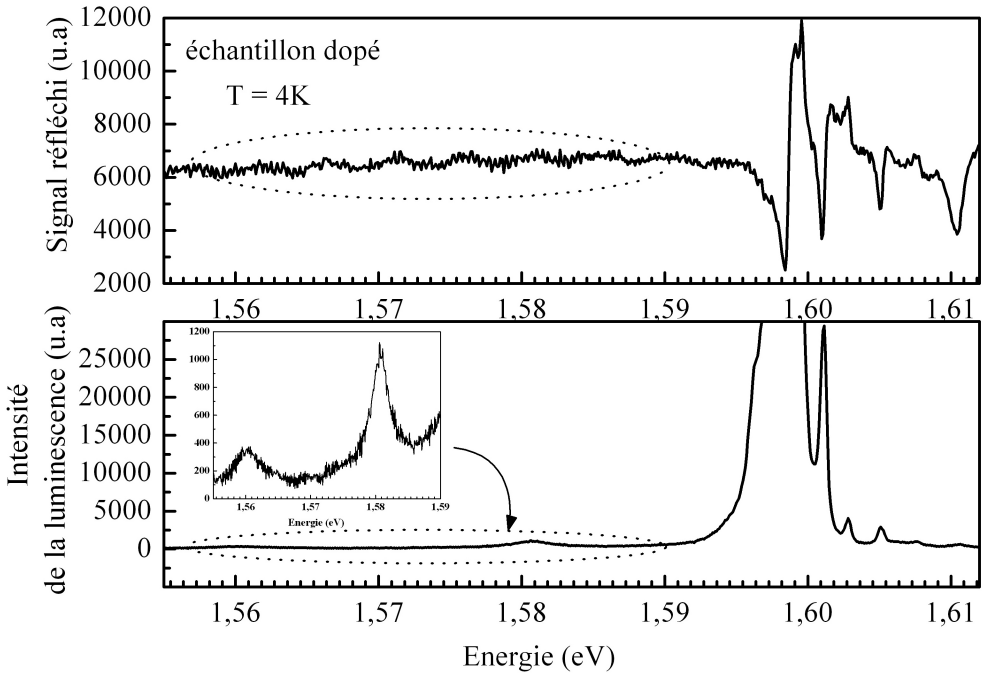


FIG. 5.15 – *Spectres de photoluminescence mesuré à $T = 4$ K, en haut : spectre de réflectivité et en bas : spectre d'excitation d'un puits CdTe dopé planairement avec de sélénium.*

Ces trois observations montrent qu'à partir d'une puissance d'excitation de l'ordre de 1500 nW, une occupation d'autres niveaux très proches en énergie de ces centres isoélectroniques $Se - Se_i$ aura lieu d'où le décalage du maximum de l'énergie émis vers les hautes énergies. Egalement, ces centres isoélectroniques commencent à être perturbés par leur environnement plus éloigné (l'influence des atomes de Se qui l'entourent : $Se - Se_i - Se_j$, $j > i$), d'où l'élargissement des raies d'émission.

5.4.2 Luminescence résolue en temps

Etudions à présent le comportement temporel des excitons localisés sur des atomes de sélénium. Pour remonter à la dynamique des excitons confinés, la luminescence d'un centre isoélectronique est excité par une impulsion laser Titane - Saphir femtoseconde "Mira Seed", pompé par un laser Argon continu. L'intervalle de temps entre les pulses de 13 ns. L'énergie de cette impulsion est d'environ 3 eV, permettant de générer des porteurs dans les barrières $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$. Après une excitation par une impulsion laser, l'intensité de luminescence décroît avec un temps caractéristique de la durée de vie du niveau qui émet. La figure(5.18) présente la dépendance du déclin de luminescence en fonction de la puissance d'excitation du centre isoélectronique émettant à l'énergie 1.5568 eV présentée

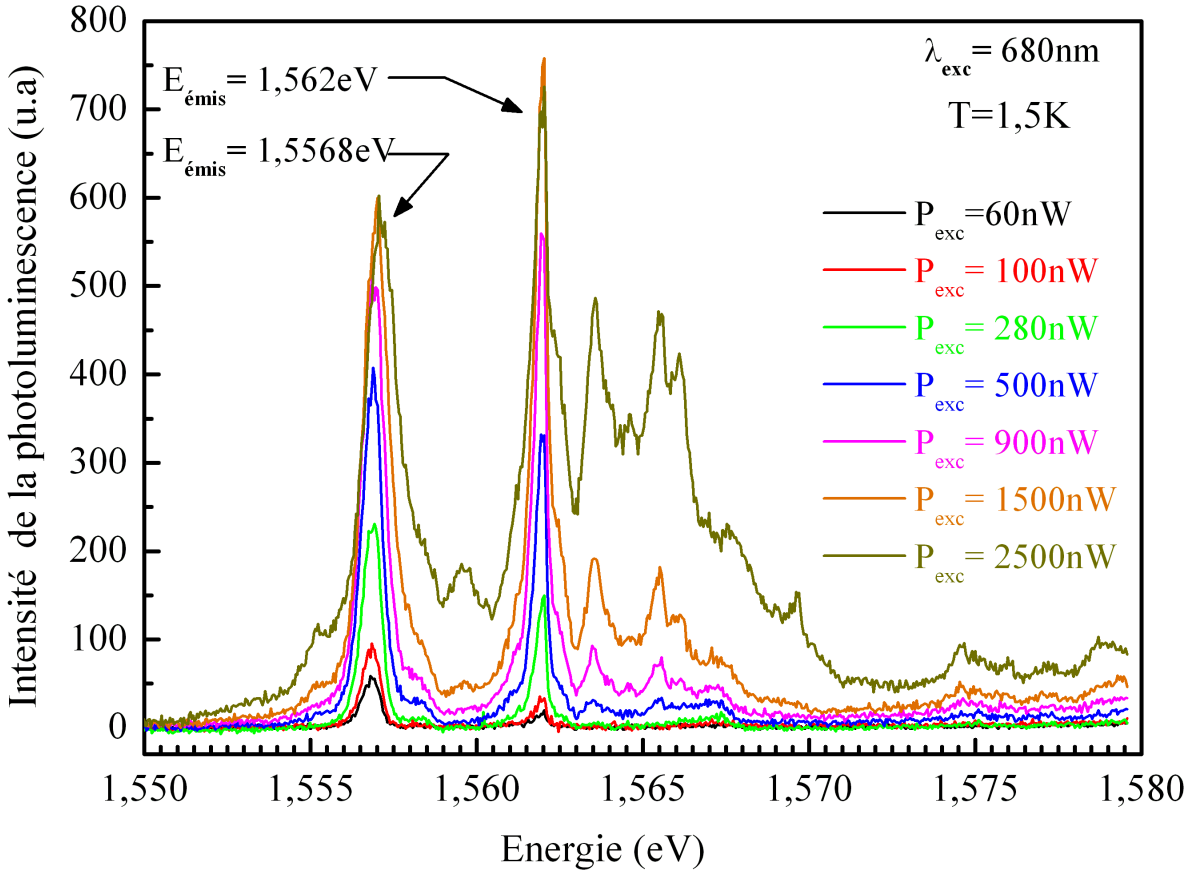


FIG. 5.16 – *Evolution des raies d'émission de plusieurs centres isoélectroniques en fonction de la puissance d'excitation.*

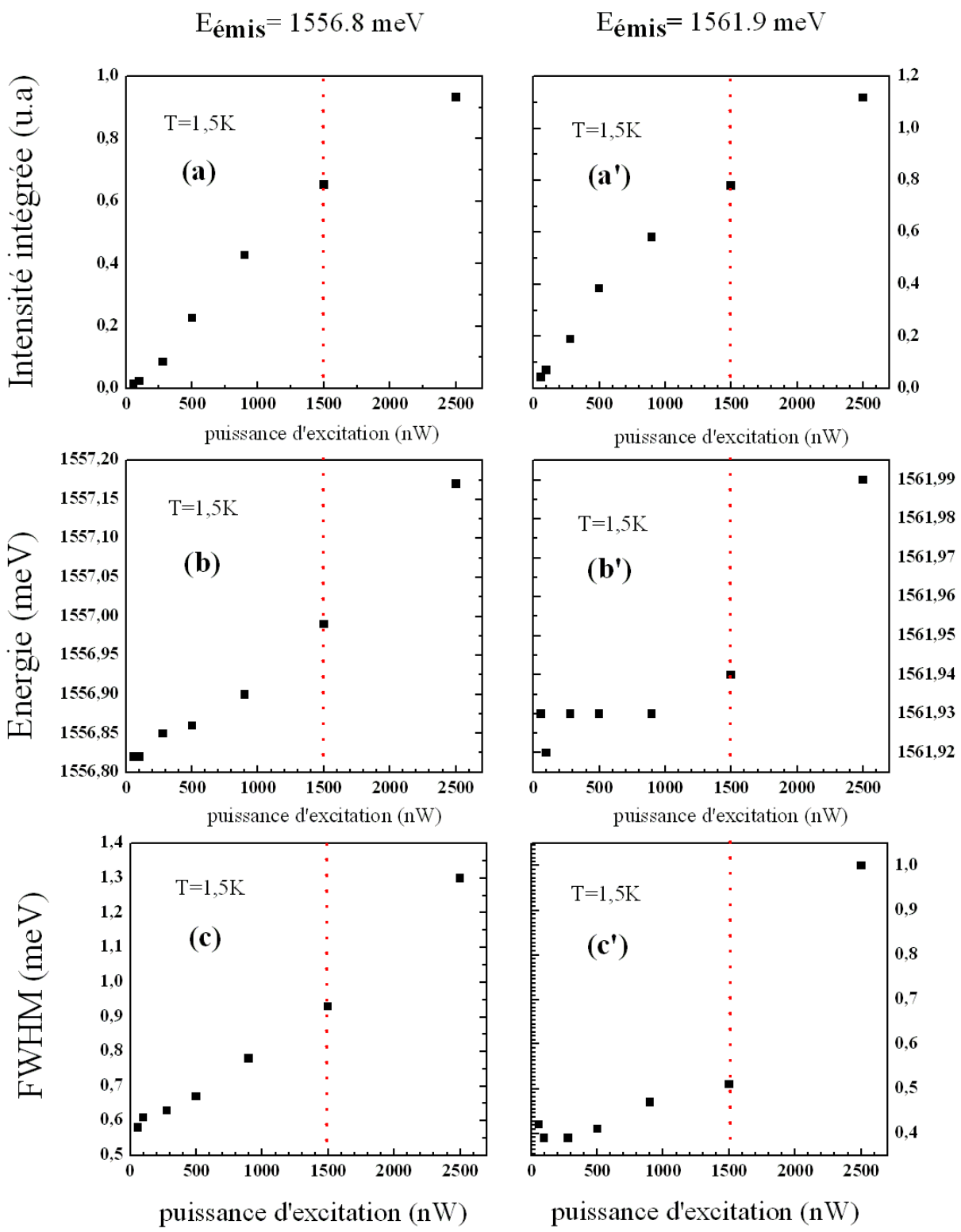


FIG. 5.17 – *Evolution de l'intensité intégrée, de l'énergie et de la largeur à mi-hauteur des deux principaux centres isoélectroniques (E_1 = 1556.8 meV et E_2 = 1561.9 meV) en fonction de la puissance d'excitation.*

sur la figure(5.16). Nous observons un temps de vie constant en fonction de la puissance d'excitation, un comportement attendu dans les confinements 0D. Pour déterminer ces temps caractéristiques, l'évolution temporelle de la luminescence est modélisée par une mono-exponentielle. L'ajustement nous permet d'extraire un temps caractéristique de déclin $\tau = 8$ ns.

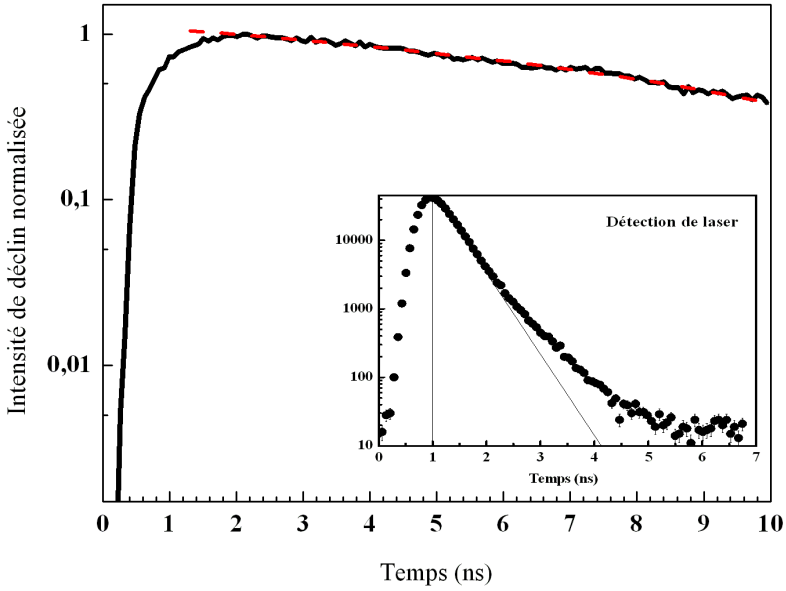


FIG. 5.18 – *Courbes de déclin mesurées pour la raie 1,5568 eV, à une puissance d'excitation 11 μW, l'insert présente la résolution de détection.*

La figure(5.19) présente un décalage du maximum de l'intensité de la luminescence vers des temps plus longs en augmentant la puissance d'excitation. Cette évolution du temps de montée correspond toujours au même déclin de la luminescence caractéristique du centre isoélectronique émettant à 1.5568 eV.
Cette étude montre que le transfert des états $Se - Se_n$ à $Se - Se_1$ augmente progressivement avec la puissance d'excitation. En effet, l'augmentation de la puissance d'excitation induit un peuplement de différents états excitoniques liés à différents types de centres isoélectroniques Se. Cette observation est probablement induite par une diffusion spatiale des excitons vers les états de basses énergies avec une dissipation d'énergie. Ce processus est attribué à un effet tunnel entre les différents états excitoniques, un phénomène connu sous le nom de " Variable Range Hopping ". A faible température, T = 1.5 K, l'exciton piégé par un centre isoélectronique Se donné, peut faire des sauts dans l'espace réel vers d'autres centres isoélectroniques (figure(5.20)) vérifiant les deux critères suivants :

- dans l'environnement près du centre isoélectronique en question
- de niveau d'énergie inférieur à celui du centre isoélectronique en question

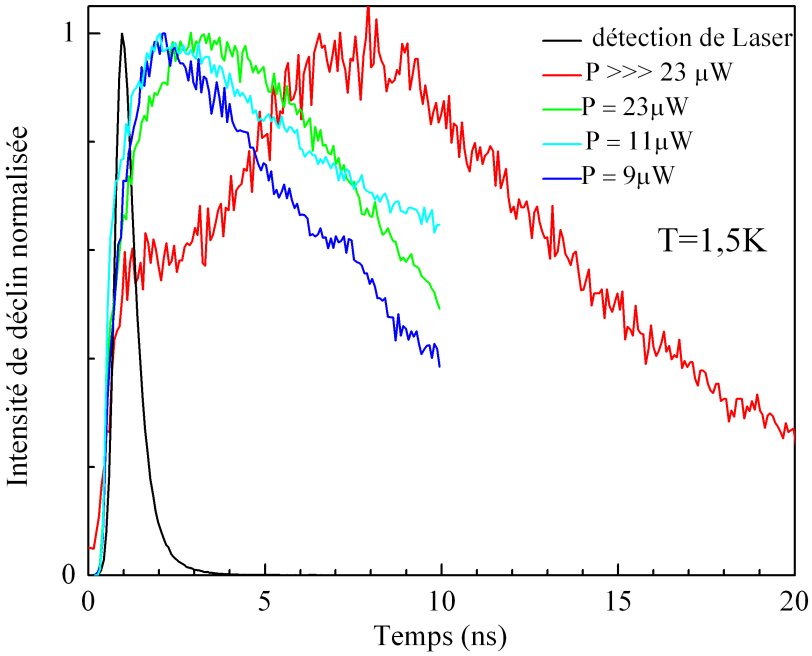


FIG. 5.19 – *Courbes de déclin mesurées pour la raie 1,5568 eV, à T = 1.5 K, en fonction de la puissance d'excitation.*

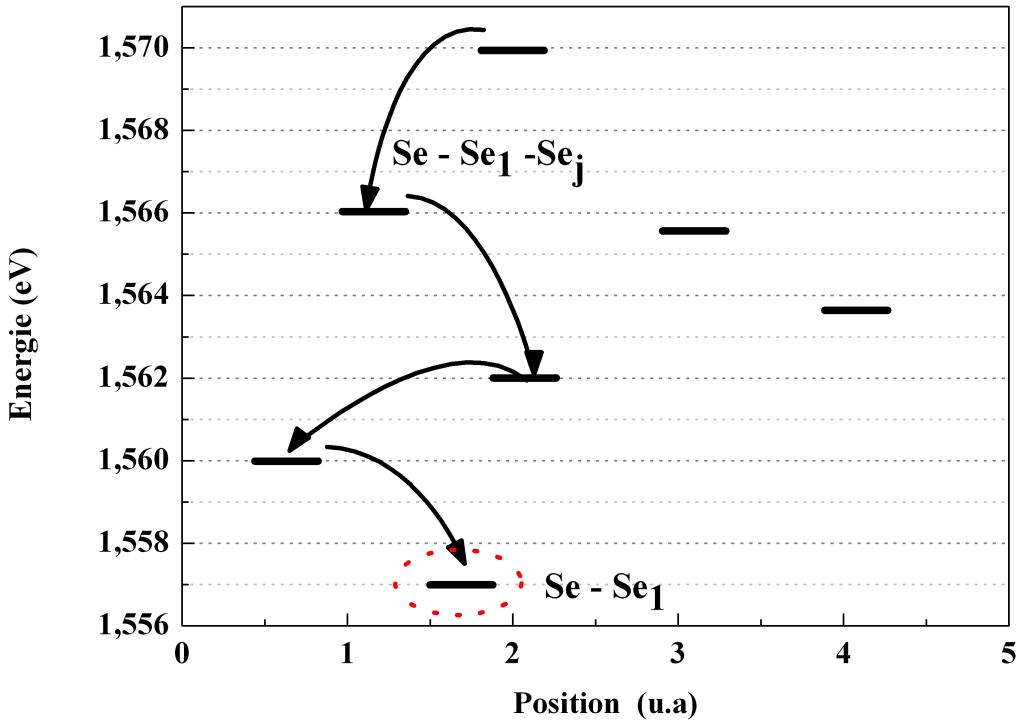


FIG. 5.20 – *Le mécanisme de transfert "Hopping" des excitons liés à des centres isoélectroniques Se.*

Un comportement similaire " Hopping " a été observé suivant plusieurs études, par exemple pour des mesures de déclin suivant la température des semi-conducteurs III-V dopés azote [MAR 85].

5.4.3 Anisotropie de polarisation

Les raies discrètes décrites précédemment et attribuées à des centres localisés, dans la gamme spectrale 1,55 - 1,57 eV, ont été analysées en polarisation. La figure(5.21) présente, sur une échelle de couleur, les intensités émises par ces différentes raies en fonction de l'orientation d'un analyseur linéaire inséré sur le chemin optique de détection. On remarque tout d'abord une forte polarisation linéaire de l'émission, mais aussi un fait plus surprenant : toutes les raies présentent exactement les mêmes directions de polarisation, les mêmes directions d'excitation. Nous avons vérifié que ce phénomène n'est pas artificiellement introduit par le montage : si l'on tourne l'échantillon dans son propre plan, toutes choses restant égales par ailleurs, les axes de polarisation tournent avec l'échantillon. De plus ces directions sont parallèles aux bords de l'échantillon qui sont les directions de clivage [110] et [1$\bar{1}$0].

Nous avons Cherché à comprendre ces effets de polarisation en envisageant les sources d'anisotropie possibles dans le système étudié CdTe:Se. De manière très générale, il est intuitif que des effets physiques anisotropes proviennent d'objets anisotropes. Dans le cas présent, le CdTe est en légère compression sur $CdZn_{4\%}Te$. Il y a donc une levée de dégénérescence de la bande de valence telle que les états dits de trous lourds $\left|\pm\frac{3}{2}\right\rangle$ soient les niveaux fondamentaux. En effet, l'énergie de bande interdite d'un matériau semiconducteur dépend de son état de contrainte : dans le cas de dépôt de couches bidimensionnelles et pseudomorphiques sur un substrat, la contrainte est biaxiale et le tenseur des contraintes peut toujours se décomposer selon:

- une composante hydrostatique, qui diminue l'énergie de bande interdite dans le cas d'une augmentation de volume ou qui l'augmente dans le cas contraire.
- une composante de cisaillement qui a pour effet de lever la dégénérescence trous lourds – trous légers du haut de la bande de valence.

Dans un puits quantiques 2D, CdTe en compression, la luminescence provient donc d'exciton $|\pm 1\rangle$ formés d'électrons $\left|\pm\frac{1}{2}\right\rangle$ et de trous $\left|\pm\frac{3}{2}\right\rangle$. Ces excitons "brillants" sont dégénérés et la lumière n'est pas polarisée. Par contre, il a été observé à plusieurs reprise

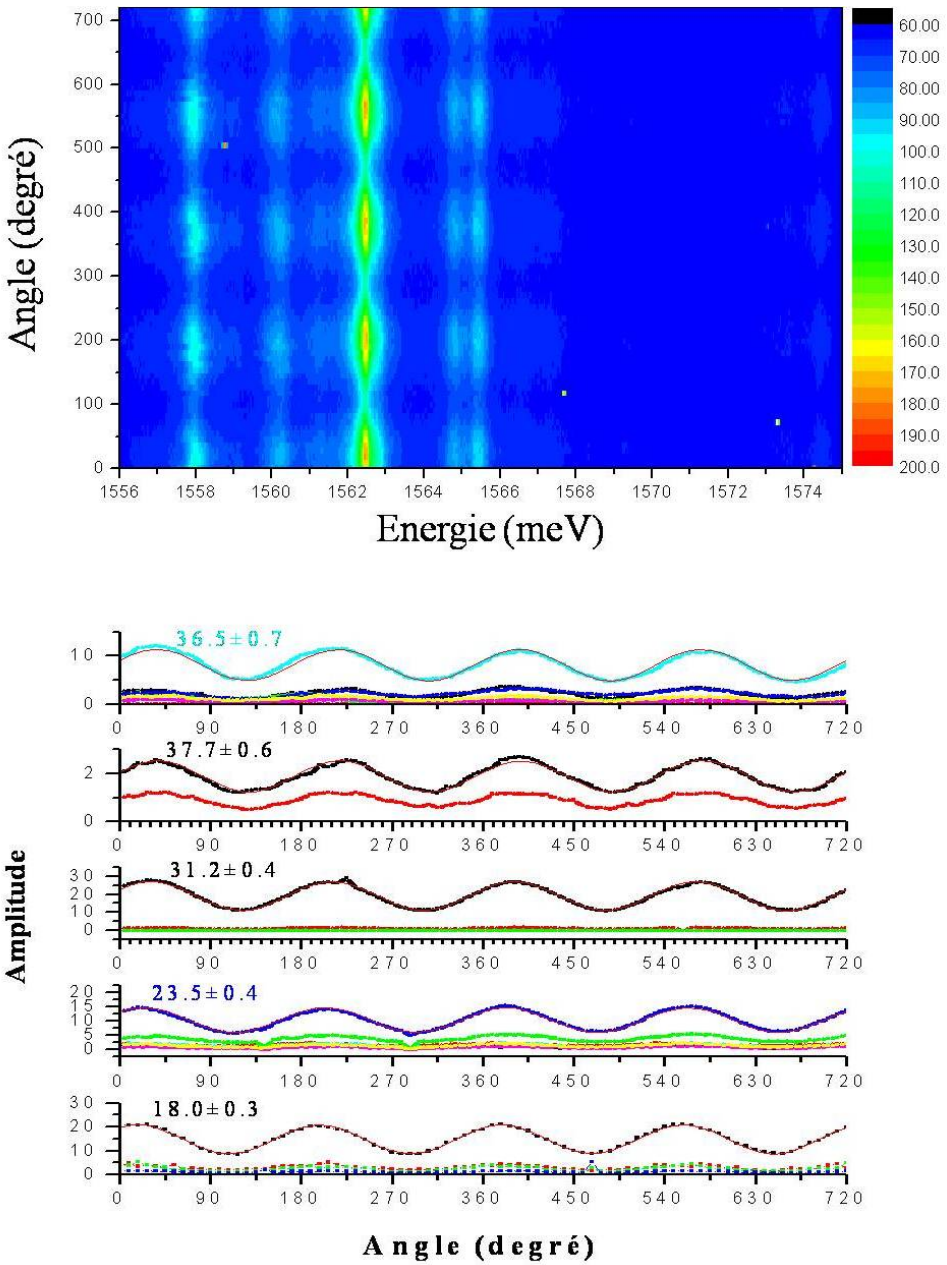


FIG. 5.21 – *Imagerie de la polarisation de plusieurs centres isoélectroniques émettant à différentes énergies, Une polarisation de l'ordre de 30 à 40% est observée dans une direction unique.*

dans le cas de boîtes quantiques [BES 00], que si le potentiel de localisation est anisotrope, cette anisotropie conduit à une levée de dégénérescence et à un mélange d'états d'excitons. Les nouveaux états propres sont alors de type $\alpha\ |+1\rangle \pm \beta\ |-1\rangle$. Si la levée de dégénérescence est supérieure aux largeurs de raie et à la résolution de l'appareillage, on obtient un doublet de raies polarisée linéairement avec deux directions de polarisation perpendiculaires. Un tel effet a été observé dans le cas du dopage isoélectronique ZnSe:Te [MUL 06]. Si la levée de dégénérescence est faible et le mélange d'états est partiel, on ne fait qu'introduire un certain taux de polarisation linéaire dans la luminescence.

Une interprétation possible pour justifier un potentiel de localisation asymétrique est de considérer localement un alliage ternaire. En effet, il a été déjà vu pour des alliages ternaires AB_xC_{1-x} dont les composants binaires sont en désaccord de paramètre de maille, que lors de la formation il y aura une dissymétrie entre la longueur des liaisons A–B et A–C. Plusieurs études théoriques et expérimentales expliquent ce comportement et ont montré les conséquences qui en découlent pour les alliages ayant un anion en commun [WEI 91] ou cation en commun [POO 95]. Pour une minimisation de l'énergie du système, l'atome A va chercher une position dans le cristal qui présente un compromis entre la relaxation des deux liaisons A–B et A–C vers la longueur des liaisons dans les binaires. Il y aura alors une déformation locale de l'alliage dans la structure AuCu-I. La figure(5.22) illustre la relaxation de l'atome de Cd dans des agrégats locaux.

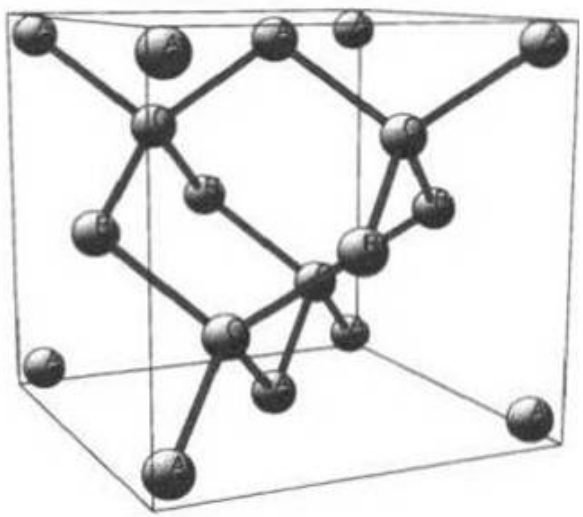


FIG. 5.22 – *Agrégats locaux dans un alliage ABC d'un semiconducteur II-VI, Zinc blende, ayant une structure AuCu-I [POO 95].*

Une autre approche nous paraît particulièrement bien adaptée à notre cas et fait le lien entre les particularités observées pour la polarisation et les particularités de mécanisme de croissance. Il est fréquent que les surfaces (001) des semiconducteurs adoptant la structure zinc blende, se réarrangent par formation de dimères pendant la croissance. On dit que la surface est reconstruite. Les atomes de surface s'associent par paire, du point de vue physico-chimique, pour former un dimère en surface relié à quatre atomes du plan inférieur. Dans le cas de CdTe, la surface peut être terminée par un plan de Cd ou de Te. La surface Cd est reconstruite C(2x2). Le taux de recouvrement est égal à 1/2 MC [BRU 95]. La surface Te montre une reconstruction (2x1) avec un taux de recouvrement égal à 1.

Ce mécanisme est facilité par le fait que la cellule d'effusion de Te libère des molécules Te_2. Il en est de même pour l'effusion du sélénium. Lors du dopage, les molécules Se_2 vont alors se déposer sous forme de dimères suivant la direction $[1\bar{1}0]$. L'incorporation des dimères Se_2 sur le plan de cadmium peut être simplement schématisée en disant que les huit électrons de doublets libres d'un dimère forment quatre liaisons Se–Cd. Chaque atome de Se de surface a deux liaisons Se–Cd suivant [110] et une liaison π avec le tellure voisin (figure(5.23)). D'un autre côté, étant dans des conditions de croissance riche

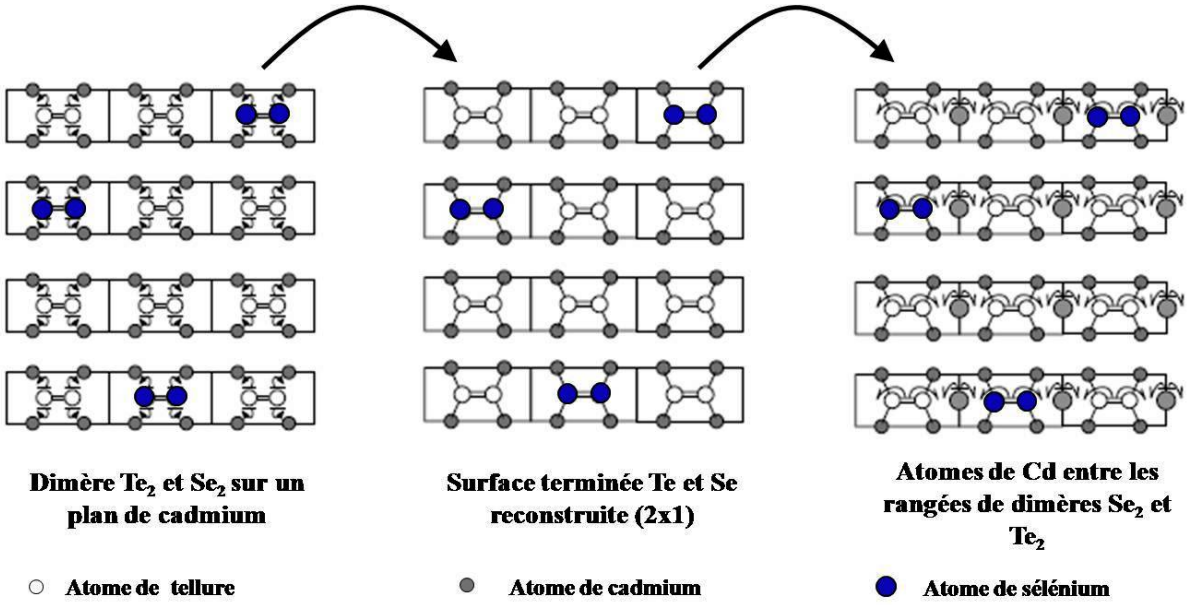


FIG. 5.23 – *Incorporation des dimères Te_2 et Se_2 sur un plan de cadmium . Les électrons de la liaison π des dimères et ceux d'atomes de cadmium forment les liaisons Cd–Te et Cd–Se suivant la direction* $[1\bar{1}0]$.

d'élément II (Cd), la couche de Cd va se construire immédiatement et limite la migration des dimères de l'élément VI et en particulier les paires de Se. Ceci va privilégier

la présence des atomes de sélénium dans le plan CdTe dopé sous forme de paires Se–Se proches voisins et qui seront préférentiellement orientées suivant la même direction $[1\bar{1}0]$, comme cela a été observé pour Te_2 à la surface de CdTe par microscopie à effet tunnel "STM" (Scanning Tunneling Microscopy) (voir figure(5.24)) [MAR 00].

Cette interprétation explique à la fois l'anisotropie marquée des centres de localisa-

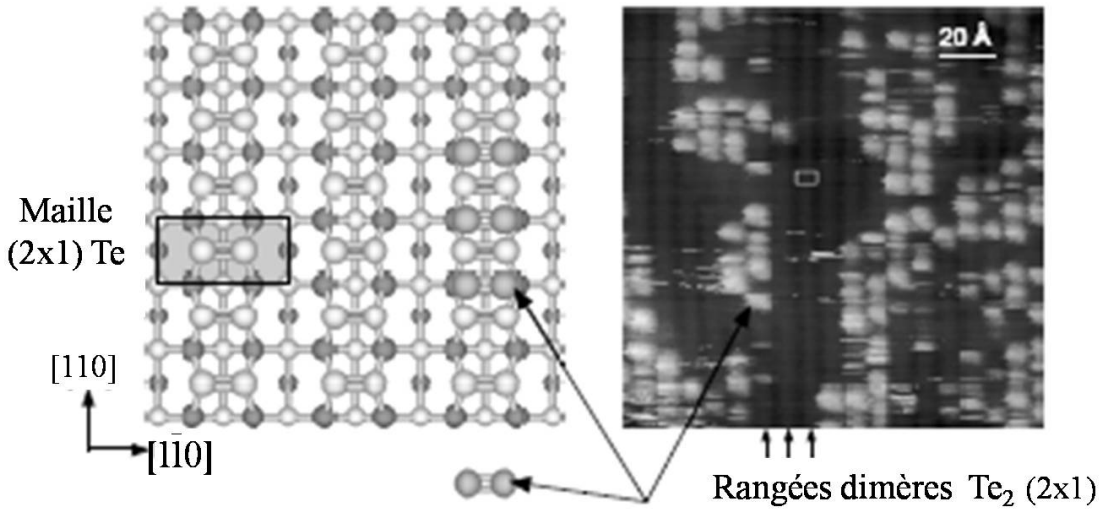


FIG. 5.24 – *schéma et image STM de la surface terminée tellure. L'image STM montre les rangées de dimères Te_2 caractéristiques de la reconstruction (2×1) Te et des molécules Te_2 physisorbées sur ces rangées. Ces molécules sont représentées sur le schéma : elles viennent s'insérer entre deux dimères de la surface reconstruite [MAR 00].*

tion et le fait que l'orientation de cette anisotropie soit exclusivement $[1\bar{1}0]$ quelque soit l'émetteur. Il faut noter que dans cette interprétation, on s'attend à un nombre de paires Se–Se 1er voisins plus élevé que ce qu'apporterait la statistique dans le cas d'une incorporation aléatoire des atomes de sélénium.

Ce travail sur la polarisation reste à compléter. En particulier, il existe des cas d'émetteurs pour lesquels on observe qu'un petit décalage en énergie avec la polarisation varie en opposition de phase, bien que l'orientation de la polarisation soit toujours respectée. Des études complémentaires en fonction d'un champ magnétique appliqué sont aussi en cours.

5.4.4 Auto-Corrélation et corrélation croisée : mise en évidence d'un émetteur de photons uniques

Un émetteur quantique fluorescent individuel (une molécule, un atome, une boîte quantique, un centre isoélectronique semi-conducteur...) porté dans son état excité par une impulsion laser va émettre un photon et un seul. Pour obtenir une source de photons uniques, il faut en fait isoler un émetteur unique, ne pouvant émettre qu'un seul photon à la fois. Pour démontrer ce phénomène, l'approche expérimentale utilisée ici, est de concevoir un système optique de grande ouverture numérique, afin de recueillir la fraction la plus grande possible de l'émission spontanée du centre émetteur. Le faisceau de fluorescence est séparé en deux parties de même intensité (50%) à l'aide d'une lame semi-réfléchissante, de part et d'autre de laquelle sont disposées deux photodiodes à avalanche fonctionnant en régime de comptage de photons. Un "convertisseur temps amplitude" transforme le retard entre un photon détecté sur l'une des photodiodes (" Start ") et le suivant sur l'autre photodiode (" Stop "), en une tension proportionnelle à ce retard. Cette dernière alimente un " analyseur multicanal " dont la fonction est de construire en temps réel l'histogramme des événements correspondant à l'émission de deux photons séparés d'un temps Δt en fonction de ce décalage en temps Δt (voir figure(5.26)). Les retards négatifs sont réalisés en faisant passer le signal provenant de l'une des deux photodiodes dans une ligne à retard. Cette méthode connue sous le nom de Hanbury-Brown and Twiss (HBT), permet de mettre en évidence le dégroupement de photons émis et donc une source de photons uniques.

Les mesures d'auto-corrélation et de corrélation croisée, ont été réalisées à une température de 1.5 K sur les deux centres isoélectroniques présentés sur le spectre de luminescence(5.25). Les mesures de corrélation croisées ont révélées une indépendance totale entre ces raies montrent qu'elles proviennent d'émetteurs distincts.
Le résultat expérimental d'auto-corrélation (figure(5.26)) est d'une importance majeure car il présente une preuve sans équivoque qu'on a à faire à un émetteur de photons uniques à l'origine de la raie de photoluminescence. Le creux de corrélation observé pour le centre isoélectronique, E = 1.5568 eV, (figure(5.26)) peut être décrit par un temps caractéristique "τ" de 3 ns. Ce temps est défini par la durée de vie de l'émetteur et par le tau de génération :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{génération}} + \frac{1}{\tau_{vie}}$$

Ce qui est compatible avec $\tau_{vie} \approx 8$ ns déterminé précédemment (figure(5.18)).

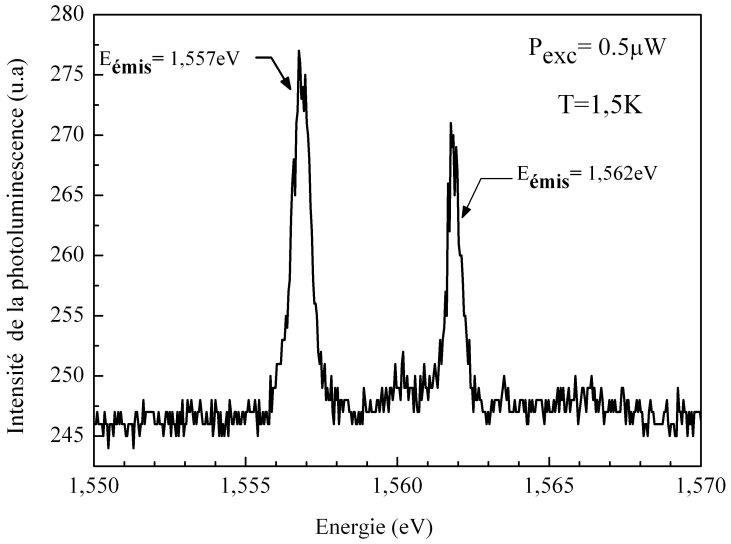


FIG. 5.25 – *Spectre de luminescence de deux centres isoélectronique, mesuré à une température de 1.5 K et une puissance d'excitation de 0.6 µW.*

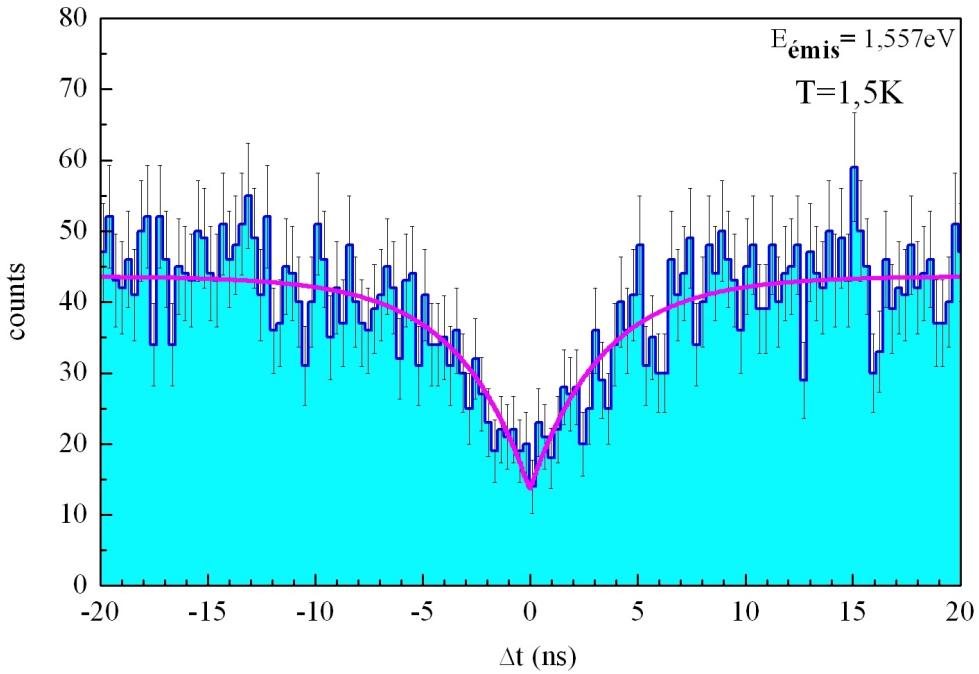


FIG. 5.26 – *Fonction d'autocorrélation expérimentale de la raie basse énergie, E = 1.5568 eV.*

5.5 conclusion

L'étude expérimentale d'un dopage planaire isoélectronique constitue un objectif séduisant mais très délicat à atteindre. Le choix des impuretés isoélectroniques utilisables est limité. L'impureté doit en effet créer un potentiel perturbateur suffisamment fort pour piéger un électron ou un trou. C'est à dire un atome très différent de celui qu'il remplace.

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence l'importance de la maîtrise des conditions de l'ultra-vide et des techniques de croissance pour disposer de couches cristallines suffisamment pures et contrôlées. Nous avons modifié les techniques utilisées afin d'avoir une amélioration spectaculaire du dopage résiduel de nos échantillons. Nous avons appliqué une technique de substitution planaire isoélectronique de Se au milieu d'une matrice de CdTe. Au delà de l'élaboration et de l'optimisation des conditions de croissance des hétérostructures désirées, ce travail met l'accent sur les différentes mesures expérimentales observées pour des hétérostructures perturbées ou non par un plan de Se. Ceci nous a permis de clarifier les particularités importantes apparaissant lors de l'insertion délibérée des atomes de Se. Les propriétés optiques du système CdTe : Se sont très particulières, car l'atome de sélénium est très différent de l'atome de tellure auquel il se substitue (l'électronégativité, taille). Le dopage planaire de sélénium réalisé durant la croissance d'une couche de CdTe modifie localement la structure électronique comme le prouvent les résultats de photoluminescence :

- En particulier, les résultats de photoluminescence mettent en évidence des niveaux discrets dans le gap de CdTe qui peuvent être reliés à des centres isoélectroniques dus à des paires Se-Se. Ces niveaux présentent une forte anisotropie, propriéts caractéristique des excitons liés à ce type de centres.
- Les mesures à basse température du déclin de la luminescence des excitons liés à des centres isoélectroniques Se, nous ont permis de mesurer la durée de vie radiative de ces excitons qui est de l'ordre de quelques nanosecondes. A basse température, des mécanismes de saut entre les différents états localisés ont été observés grâce à des mesures à différentes puissances d'excitation. La population de différents niveaux d'énergies liés à différents centres isoélectroniques induit une diffusion spatiale des excitons vers les niveaux d'énergies les plus bas, mécanisme mis en évidence par l'augmentation des temps de montée observés à forte puissance.
- Un résultat important obtenu est la mise en évidence du comportement "émetteur de photons uniques" de ces centres grâce à des mesures d'auto-corrélation.

5.5 - conclusion

Cet ensemble de résultat montre que l'hétérostructure qu'on a élaborée n'est pas un alliage, ni un dopage en volume et qu'on a réussi à faire un dopage très faible, formé de paires de sélénium isolées (probablement les paires Se–Se en plus proches voisins). Ceci qui nous a permis de faire des études d'émetteurs individuels.

En conclusion, nos travaux expérimentaux apportent un éclairage nouveau sur les propriétés induites par un dopage planaire de sélénium dans une matrice CdTe. Ils ont montré de plus que le sélénium était une impureté particulièrement bien adaptée pour mettre en évidence des effets spécifiques de ce type de dopage dans le cristal CdTe.

Conclusion générale

Ce travail de thèse recouvre deux aspects complémentaires: (i) la croissance et (ii) les propriétés optiques d'hétérostructures de semiconducteurs. Tout d'abord, du point de vue de l'élaboration des échantillons, nous avons étudié des effets originaux liés à l'épitaxie par jets moléculaires d'hétérostructures associant deux familles de matériaux semiconducteurs II-VI: les tellurures et les séléniures. Un des objectifs de notre travail a été de comprendre les mécanismes de croissance mis en jeu pour ces matériaux et d'optimiser ainsi les conditions nécessaires à l'obtention des échantillons visés: puits quantiques et boîtes quantiques ZnTe/ZnSe, centres isoélectroniques individuels CdTe:Se. Au-delà de la physique de la croissance, ces matériaux présentent des propriétés originales, par exemple en ce qui concerne le raccordement de bande aux interfaces, ou bien encore une non-linéarité marquée de l'énergie de bande interdite en fonction de la composition de leurs alliages. Ces particularités leur confèrent des propriétés de photoluminescence inhabituelles que nous avons analysées en détail.

Dans le but de maîtriser la croissance de boîtes quantiques de ZnTe sur ZnSe, nous avons dans un premier temps analysé le mode de relaxation du ZnTe contraint sur ZnSe. Le ZnTe se relaxe sous un mode de Stranski-Krastanow non-standard se traduisant par des ondulations de surface plutôt que par la formation d'îlots nanométriques. Nous avons présenté dans ce manuscrit la méthode de croissance que nous avons développée pour déclencher l'émergence d'îlots ZnTe/ZnSe. La meilleure qualité structurale et optique des îlots formés a été obtenue par une croissance MBE de la couche de ZnTe contrainte suivi d'un traitement à base de tellure amorphe. Une croissance de ZnTe en mode ALE suivie d'un traitement à base de sélénium amorphe est aussi possible mais n'est pas optimale. Suite au traitement de surface par du Te amorphe nous avons observé des

chaînes d'îlots coalescés, alignées suivant des directions particulières. Cette particularité du système ZnTe/ZnSe, montrant une auto-organisation ordonnée, nous paraît particulièrement intéressante et mériterait une étude spécifique.

Un élément décisif de notre travail d'épitaxie a été l'encapsulation des îlots de ZnTe. Nous avons montré que l'utilisation de conditions standards pour l'épitaxie de ZnSe, c'est-à-dire l'application d'un fort excès de flux de sélénium, affecte beaucoup les îlots ZnTe formés et induit un aplatissement de ces derniers allant jusqu'à leur totale disparition. Nous avons mis en évidence l'importance cruciale du rapport de flux Se:Zn dans ce phénomène et à l'inverse sa grande robustesse face aux variations de température du substrat. La croissance sous un excès de flux de zinc limite la compétition entre les éléments VI et conserve la quantité de tellure nominalement déposée. Cependant des observations en microscopie TEM montrent que des phénomènes de ségrégation perdurent et se manifestent par l'apparition d'alliages ordonnés au voisinage des l'interfaces aussi bien lors de la formation de puits quantiques que de boîtes quantiques. Nous avons attribué cette décomposition d'alliage à un mécanisme d'échange entre les atomes de tellure de la couche active et des atomes de sélénium de la couche d'encapsulation. Ce phénomène est favorisé par l'énergie de liaison Zn–Se qui est plus forte que celle de Zn–Te. Parmi les perspectives de cette thèse nous proposons un travail plus approfondi sur la formation d'alliages ordonnés dans ZnSeTe. A ce sujet, des mesures STM sur une coupe de l'échantillon sont prévues pour identifier la nature de la répartition des éléments VI dans les hétérostructures.

Les propriétés de photoluminescence se sont avérées très différentes lorsque l'on compare les puits et des boîtes quantiques ZnTe/ZnSe, en particulier en ce qui concerne le temps de déclin de la luminescence et la sensibilité à la densité d'excitation. Nous avons proposé un modèle qui rend parfaitement compte des résultats de luminescence. Le mécanisme de déclin du système est décrit comme une recombinaison entre des électrons et des trous spatialement séparés dans deux plans distincts à cause d'un raccordement de bande de type-II. Il en découle une cinétique de recombinaison de type bimoléculaire qui se traduit par une dynamique hyperbolique et non pas par une décroissance exponentielle comme cela est habituellement la règle dans les hétérostructures de semiconducteurs. Nous suggérons que cette approche soit envisagée pour les systèmes similaires, dits de type-II, ou ceux présentant un champ électrique interne susceptible de séparer les électrons et les trous dans deux plans distincts.

Dans une dernière partie nous avons présenté un autre cas particulier de l'association entre les familles tellurures et séléniures: le dopage isoélectronique CdTe:Se. Notre objectif était de pouvoir observer les propriétés optiques d'un centre isoélectro nique isolé. Cela demande un dopage extrêmement faible et limité à un seul plan de l'échantillon. Nous avons maîtrisé ce dopage planaire et surtout nous avons réussi à élaborer un matériau de référence CdTe très pur de manière à ce que les effets de l'incorporation du dopant sélénium soient observables et non superposés à l'effet d'impuretés résiduelles. Nos résultats optiques montrent que le sélénium induit un potentiel perturbateur suffisamment fort pour créer des états discrets dans la bande interdite du matériau hôte qui peuvent être attribués à des centres isoélectroniques sous forme de paires Se–Se. La luminescence des excitons localisés sur ces états discrets présente une forte anisotropie de polarisation. Enfin des mesures de photoluminescence résolue en temps et des mesures de corrélation des photons émis par un centre unique ont été réalisées. Nous avons pu en extraire un temps de vie d'environ 8 ns. Les mesures d'auto-corrélation montrent que ces objets individuels se comportent comme des "émetteurs de photons uniques".

En ce qui concerne l'avenir de cette thématique, deux orientations me paraissent particulièrement intéressantes, l'une très fondamentale, l'autre tournée vers des applications. Du point de vue fondamental, les boîtes quantiques de type-II ZnTe/ZnSe donnent accès des fonctions d'onde électroniques en forme d'anneau avec un électron interdit au cœur. On peut voir cela comme le cas limite d'une "nano-bobines", objet très innovant pour la magnéto-optique des semiconducteurs. Les premières études de l'effet Aharonov-Böhm dans ce type d'objet ont été publiées récemment. On pourrait aller plus loin en incorporant un atome magnétique comme le manganèse dans la boîte quantique. Du point de vue des applications les raccordements de bande de type-II ont un potentiel intéressant pour augmenter le rendement des cellules photovoltaïques semiconductrices: ce raccordement de bande sépare très efficacement les porteurs de charge photo-créés pour supprimer les pertes d'énergie par recombinaison électron-trou. Des propositions pour les cellules solaires, basées sur des nanofils cœur-coquille, ont été publiées récemment avec comme milieu actifs les couples de type-II GaN/GaP et ZnO/ZnSe [ZHA 07].

Références Bibliographiques

A

[**AKI 99**] AKIHIRO O., MASASHI O.
Strain Relaxation in InAs/GaAs(111)A Heteroepitaxy
Phys. Rev. Lett. 84, 4665, (2000).

[**ARZ 99**] ARZBERGER M., KASBERGER U., BOHM G., ABSTREITER G.
Influence of a Thin Cap Layer on Optical Properties of Self-Assembled InAs/GaAs Quantum Dots
App. Phys. Lett. 75, 3968, (1999).

[**AVE 67**] AVEN M., PRENER J.S.
Physics and Chemistry of Compounds
Eds North-Holland, Amesterdam, p.552, (1967).

B

[**BAY 00**] BAYER M., STERN O., HAWRYLAK P., FAFARD S., FORCHEL A.
Hidden Symmtries in the Energy Levels of Excitonic 'Artificial atoms'
Nature, London 405, 923, (2000).

[**BER 86**] BERGQUIST J., HULET R.G., ITANO W., WINELAND D.
Observation of Quantum Jumps in a Single Atom
Phys. Rev. Lett. 57, 1699, (1986).

[**BER 91**] BERNARD J.E., FROYEN S., ZUNGER A.
Spontaneous Surface-Induced Long-Range Order in $Ga_{0.5}In_{0.5}$P Alloys
Phys. Rev. B 44, 11178 (1991).

[**BES 00**] BESOMBES L., KHENG K., MARTROU D.
Exciton and Biexciton Fine Structure in Single Elongated Islands Grown on a Vicinal Surface
Phys. Rev. Lett. 85, 425, (2000).

[**BES 04**] Besombes L., KHENG K., MARSAL L., MARIETTE H.
Excited States and Multi-Exciton Complexes in Single CdTe Quantum Dots
Europhysics Letters 65, 144, (2004).

[**BRA 91**] BRASIL M.J.S.P., NAHORY R.E., TURCO-SANDROFF F.S, GILCHRIST H.L., MARTIN R.J.
Evolution of the Band Gap and the Dominant Radiative Recombination Center versus the Composition for $ZnSe_{1-x}Te_xTe$ Alloys Grown by Molecular Beam Epitaxy
App. Phys. Lett. 58, 2509, (1991).

[**BRI 87**] BRIONES F., GONZALEZ L., RECIO M., VASQUEZ M.
Low-Temperature Growth of AlAs/GaAs Heterostructures by Modulated Molecular Beam Epitaxy
J. App. Phys. 26, 1125, (1987).

[**BRI 89**] BRIONES F., GONZALEZ L., RRUIZ A.
Atomic Layer Molecular Beam Epitaxy (ALMBE) of III-V compounds : Growth Modes and Applications
App. Phys. A 49, 729, (1989).

[**BRI 03**] BRILL G.
Nucleation of ZnTe/CdTe Epitaxy on High-Miller-Index Si Surfaces
J. Electronic Materials 32, 240, (2003).

[**BRI 05**] BRILL G., CHEN Y., AMIRTHARAJ P.M., SARNEY W., CHANDLER-HOROWITZ D., DHAR N.K.
Molecular Beam Epitaxial Growth and Characterization of Cd-Based II-VI Wide-Bandgap Compounds on Si substrates
J. Electronic Materials 34, 655, (2005).

[**BRU 95**] BRUN-LE CUNFF D.
Epitaxie de Terres Rares sur les Semiconducteurs II-VI CdTe et CdZnTe : Croissance, Dopage et Caractérisation Electrique.
U.J.F., Grenoble, (1995).

C

[**CHA 03**] CHANG F.Y., WU C.C., LIN H.H.
Effect of InGaAs Capping Layer on the Properties of InAs/InGaAs Quantum Dots and Lasers
App. Phys. Lett. 82, 4477, (2003).

[**CHE 03**] CHEN Y.P., BRILL G., DHAR N.K.
MBE Growth of CdSeTe/Si Composite Substrate for Long-wavelength IR HgCdTe Applications
J. Crystal Growth 252, 270, (2003).

[**CHE 08**] CHEUNG M.C.K., CARTWRIGHT A.N., SELLERS I.R., MC-COMBE B.D., KUSKOVSKY I.L.
Time-Resolved Photoluminescence of Type-II Quantum Dots and Isoelectronic Centers in Zn-Se-Te Superlattice Structures
App. Phys. Lett. 92, 032106, (2008).

[**CHO 75**] CHO A.Y., ARTHUR J.R.
Molecular Beam Epitaxy
Solid State Chemistry 10, 157, (1975).

[**CIB 91**] CIBERT J.,ANDRE R.,DESHAYES C.,FEUILLET G.,JOUNEAU P.H.,DANG L.S.,MALLARD R.,NAHMANI A.,SAMINDAYAR K.,TATARENKO S.
CdTe/ZnTe : Critical Thickness and Coherent Heterostructures
Superlattices and Microstructures 9, 271, (1991).

[**CON 85**] CONTOUR J.P., MASSIES J., SALETES A., STAIB P.
X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of GaAs (001) Surface Thermocleaning Prior to Molecular Beam Epitaxy
App. Phys. A 38, 45, (1985).

[**COP 89**] COPEL M., REUTER M.C., KAXIRAS E., TROMP R.M.
Surfactants in Epitaxial Growth
Phys. Rev. Lett. 63, 632, 1989.

D

[**DAN 82**] DANG L.S., NEU G., ROMESTAIN R.
Optical Detection of Cyclotron Resonance of Electron and Holes in CdTe
Solid State Commun 44, 1187, (1982).

[**DÄW 90**] DÄWERITZ L., HEY R.
Reconstruction and Defect Structure of Vicinal GaAs (001) and $Al_xGa_{1-x}As$ (001) Surfaces during MBE Growth
Surface Science 236, 15, (1990).

[**DEA 79**] DEAN P.J., HERBERT D.C.
Topics in Current Physics
Springer-Verlag 14, 55, Excitons, édité par K.Cho, (1979).

[**DEV 91**] DEVEAUD B., CLEROT F., ROY N., SATZKE K., SERMAGE B., KATZER D.S.
Enhanced Radiative Recombination of Free Excitons in GaAs Quantum Wells
Phys. Rev. Lett. 67, 2355, (1991).

[**DUN 91**] DUNSTAN D.J., YOUNG S., DIXON R.H.
Geometrical Theory of Critical Thickness and Relaxation Instrained-Layer Growth
J. App. Phys., 70, 3038, (1991).

E

[**ETG 93**] ETGENS V.H., SAUVAGE-SIMKIN M., PINCHAUX R., MASSIES J., JEDRECY N., WALDHAUER A., TATARENKO S., JOUNEAU P.H.
ZnTe/GaAs (001) : Growth Mode and Strain Evolution during The Early Stages of Molecular-Beam-Epitaxy Heteroepitaxial Growth
Phys. Rev. B 47, 10607, (1993)

F

[**FAS 88**] FASCHINGER W., SITTER H., JUSA P.
Atomic - Layer Epitaxy of (111) CdTe on BaF_2 Substrates
App. Phys. Lett. 53, 2519, (1988).

[**FER 02**] FERDOS F., WANG S., WEI Y., LARSSON A., SADEGHI M., ZHAO Q.
Influence of Thin GaAs Cap Layer on Structural and Optical Properties of InAs Quantum Dots
J. Crystal Growth 251, 145, (2003).

[**FER 03**] FERDOS F., WANG S., WEI Y., SADEGHI M., ZHAO Q, LARSSON A.
Influence of Initial GaAs and AlAs Cap Layers on InAs Quantum Dots Grown by Molecular Beam Epitaxy
J. Crystal Growth 251, 145, (2003).

[**FOX 81**] FOXON C.T., JOYCE B.A.
Fundamental Aspects of MBE
Material Science 7, Chap. 1, (1981).

[**FRA 49**] FRANK F.C., VAN DER MERWE J.H.
One-Dimensional Dislocations. I. Static Theory, 205-215. II. Misfitting Monolayers and Oriented Overgrowth, 216-225
Proc. Roy. Soc. A, London 198, (1949).

[**FRA 72**] FRANCOU J.M., SAMINDAYAR K., PAUTRAT J.L., GAILLARD J.P., MILLION A., FONTAINE C.
Luminescence Characterization of Residual Impurities in CdTe Grown by Molecular Beam Epitaxy
J. Crystal Growth 78, 220, (1985).

[**FRA 90**] FRANCOU J.M., SAMINDAYAR K., PAUTRAT J.L.
Shallow Donors in CdTe
Phys. Rev. B 4, 12035, (1990).

[**FUR 88**] FURDYNA J. K.
Diluted Magnetic Semiconductors
J. App. Phys. 64, R29, (1988).

G

[**GAI 87**] GAILLIARD J.P.
A Thermodynamical Model of Molecular Beam Epitaxy, Application to the Growth of II-VI Semiconductors
Revue Phys. Appliquée 22, 457, (1987).

[**GAI 92**] GAINES J.M., PERTRUZZELLO J., GREENBERG B.
Structural Properties of ZnSe Films Grown by Migration Enhanced Epitaxy
App. Phys. Lett. 73, 2835, (1992).

[**GAR 97**] GARCIA J.M., MEDEIROS-RIBEIRO G., SCHMIDT K., NGO T., FENG J.L., LORKE A., KOTTHAUS J., PETROFF P.M.
Intermixing and Shape Changes during the Formation of InAs Self-Assembled Quantum Dots
App. Phys. Lett. 71, 2014, (1997).

[**GER 95**] GERARD J.M., GENIN J.B., LEFEBVRE J., MOISON J.M., LEBOUCHE N., BARTHE F.
Optical Investigation of The Self-Organised Growth of InAs-GaAs Quantum Boxes
J. Crystal Growth 150, 351, (1995).

[**GER 96**] GERARD J.M., CABROL O., SERMAGE B.
InAs Quantum Boxes: Highly Efficient Radiative Traps for Light Emitting Devices on Si
App. Phys. Lett. 68, 3123, (1996).

[**GLA 96**] GLASER E.R., BENNETT B.R., SHANABROOK B.V., MAGNO R.
Photoluminescence Studies of Self-Assembled InSb, GaSb, and AlSb Quantum Dot Heterostructures
App. Phys. Lett. 68, 3614, (1996).

[**GLU 65**] GLUSCHKO W.P.
Thermodynamic Constants, Part 1, 2, 6
Academy of Science of the USSR, Moscow (1965-1973).

[**GOL 63**] GOLDFINGER P., JEUNEHOMME M.
Mass Spectrometric and Knudsen-Cell Vaporization Studies of Group 2B-6B Compounds
Trans. Faraday Soc. 59, 2851, (1963).

[**GON 04**] GOGNEAU N., MONROY E., JALABERT D., SARIGIANNADOU E., ROUVIERE J.-L., DAUDIN B.
Influence of AlN Overgrowth on Structural Properties of GaN Quantum Wells and Quantum Dots Grown by Plasma-Assited Molecular Beam Epitaxy
J. of App. Phys. 96, 1104, (2004).

[**GRI 86**] GRINFELD M.YA.
Instability of the Separation Boundary between a Nonhydrostatically Stressed Elastic Body and a Melt.
Sov. Phys. Dokl. 31, 831, (1986).

[**GRI 92**] GRILLI E., GUZZI M., ZAMBONI R., PAVESI L.
High-Precision Determination of the Temperature Dependence of the Fundamental Energy Gap in Gallium Arsenide
Phys. Rev. B 45, 1638, (1992).

[**GRU 97**] GRUBER A., DRABENSTEDT A., TIETZ C., FLEURY L., WRACHTRUP J., VON BORCZYSKOWSKI C.
Scanning Confocal Optical Microscopy and Magnetic Resonance on Single Defect Centers
Science 276, 2012, (1997).

[**GU 05**] GU Y., KUSKOVSKY I.L., VAN DER VOORT M., NEUMARK G.F., ZHOU X., TAMARGO M.C.
Zn-Se-Te Multilayers with Submonolayer Quantities of Te: Type-II Quantum Structures and Isoelectronic Centers
Phys. Rev. B 71, 045340, (2005).

H

[**HAR 77**] HARRISON W.A.
Elementary Theory of Heterojunctions
J. Vac. Sci. Technol. 14, 1016, (1977).

[**HAR 96**] HARTMANN J.M., FEUILLET G., CHARLEUX M., MARIETTE H.
Atomic Layer Epitaxy of CdTe and MnTe
J. App. Phys. 79, 3035, (1996).

[**HAR 97**] HARTMANN J.M.
Thèse intitulée "Epitaxie par Jets Moléculaire Alternés d'hétérostructures CdTe/Mn(Mg)Te : Application à la Réalisation de Super-réseaux Verticaux"
U.J.F., Grenoble 1, (1997).

[**HAT 98**] HATAMI F., GRUNDMANN M., LEDENTSOV N.N., HEINRICHSDROFF F., HEITZ R., BÖHRER J., BIMBERG D., RUVIMOV S.S., WERNER P., USTINOV V.M., KOPSEV P.S., ALFEROV Zh. I.
Carrier Dynamics in Type-II GaSb/GaAs Quantum Dots
Phys. Rev. B 57, 4635, (1998).

[**HEI 02**] HEIDEMEYER H., KIRAVITTAYA S., MULLER C., JIN-PHILLIPP N.Y., SCHMIDT O.G.
Closely Stacked InAs/GaAs Quantum Dots Grown at Low Growth Rate
App. Phys. Lett. 80, 1544, (2002).

[**HER 89**] HERMAN M.A., SITTER H.
Molecular Beam Epitaxy : Fundamentals and Current Status
Springer-Verlag Berlin Heidelberg NewYork, ISBN 3-540-19075-9 (1989) or 2nd edition (1996).

[**HES 02**] HESSE A., STANGL J., HOLY V., ROCH T., BAUER G., SCHMIDT O.G., DENKER U., STRUTH U.
Effect of Overgrowth on Shape, Composition and Stained of SiGe Islands on Si(001)
Phys. Rev. B 66, 085321, (2002).

[**HIE 93**] HIEI F., IKEDA M., OZAWA M., MIYAJIMA T., ISHIBASHI A., AKIMOTO K.
Ohmic Contacts to P-Type ZnSe using ZnTe/ZnSe Multiquantum Wells
Electronic Lett. 29, 878, (1993).

[**HIR 99**] HIROSE S., YOSHIDA A., YAMAURA M., MUNEKATA H.
Surface Smoothing of GaAs Microstructure by Atomic Layer Epitaxy
App. Phys. Lett. 74, 964, (1999).

[**HOP 66**] HOPFIELD J.J., THOMAS D.G., LYNCH R.T.
Isoelectronic Donors and Acceptors
Phys. Rev.Lett. 17, 312, (1966).

[**HOR 86**] HORIKOSHI Y., KAWASHIMA M., YAMAGUSHI H.
Migration-Enhanced Epitaxy of GaAs and AlAs
J. App. Phys. 27, 169, (1988).

[**HOR 88**] HORIKOSHI Y., KAWASHIMA M., YAMAGUSHI H.
Low-Temperature Growth of GaAs and AlAs-GaAs Quantum-Well Layers by Modified Molecular Beam Epitaxy
J. App. Phys. 25, 868, (1986).

[**HUA 00**] HUANG H.Y., LIN W.C., LEE W.H., SHU C.K., LIAO K.C., CHEN W.K., LEE M.C., CHEN W.H., LEE Y.Y.
Isoelectronic As Doping Effects on The Optical Characteristics of GaN Films Grown by Metalorganic Chemical-Vapor Deposition
App. Phys. Lett. 77, 2819, (2000).

[**HYT 98**] HYTCH M.J., SNOECK E., KILAAS R.
Quantitative Measurement of Displacement and Strain Fields from HRTEM Micrographs
Ultramicroscopy 74, 131, (1998).

I

[**IMA 88**] IMAI A., KOBAYASHI M., DOSHO S., KONGAI M., TAKAHASHI K.
Interdiffusion in ZnSe-ZnTe Strained-Layer Superlattices
J. App. Phys. 64, 647, (1988).

[**ISE 70**] ISELER G.W., STRAUSS A.J.
Photoluminescence due to Isoelectric Oxygen and Tellurium Traps in II-VI Alloys
J. Luminescence 3, 1, (1970).

J

[**JEN 86**] JEN H.R., CHERNG M.J., STRINGFELLOW G.B.
Ordered Structures in Ga$As_{0.5}Sb_{0.5}$ Alloys Grown by Organometallic Vapor Phase Epitaxy
App. Phys. Lett. 48, 1603, (1986).

[**JO 07**] JO M., ENDO M., KUMANO H., SUEMUNE I.
Luminescence Study on Evolution from Te Isoelectronic Centers to Type-II ZnTe Quantum Dots Grown by Metalorganic Molecular-Beam Epitaxy
J. Crystal Growth 301, 277, (2007).

[**JON 08**] JONES M., KUMAR S., LO S.S., SCHOLES G.D.
Exciton Trapping and Recombination in Type II CdSe/CdTe Nanorod Heterostructures
J. of Phys. Chemistry 112, 5423, (2008).

[**JOY 86**] JOYCE B.J., DOBSON P.J., NEAVE J.H., WOODBRIDGE K., ZHANG J., LARSEN P.K., BÖLGER B.
RHEED Studies of Heterojunction and Quantum Well Formation during MBE Growth from Multiple Scattering to Band Offsets.
Surf. Science 168, 423, (1986).

[**JOY 01**] JOYCE P.B., KRZYZEWSKI T.J., BELL G.R., JONES T.S.
Surface Morphology Evolution during the Overgrowth of Large InAs/GaAs Quantum Dots
App. Phys. Lett. 79, 3615, (2001).

K

[**KAN 75**] KANE E.O.,
Exciton Dispersion in Degenerate Bands
Phys. Rev. B 11, 3850, (1975).

[**KAS 06**] KASPRZAK J., RICHARD M., KUNDERMANN S., BAAS A., JEAMBRUN P., KEELING J. M. J., MARCHETTI F. M., SZYMANSKA M. H., ANDRE R., STAEHLI J. L. , SAVONA V., LITTLEWOOD P. B., DEVEAUD B., LE SI DANG
Bose-Einstein Condensation of Exciton Polaritons
Nature 443, 409, (2006)

[**KEM 94**] KEMNER K.M., BUNKER B.A., KROPF A.J., LUO H., SAMARTH N., FURDYNA J.K., WEIDMANN M.R., NEWMAN K.E.
Atomic Rearrangement at ZnTe/CdSe Interfaces
Phys. Rev. B 50, 14327, (1994).

[**KEN 01**] KENT P.R.C., ZUNGER A.
Evolution of III-V Nitride Alloy Electronic Structure : The Localized to Delocalized Transition
Phys. Rev. Lett. 86, 2613, (2001).

[**KIM 77**] KIMBLE H., DAGENAIS M., MANDEL L.
Photon Antibunching in Resonance Fluorescence
Phys. Rev. Lett. 39, 691, (1977).

[**KIM 01-a**] KIM T.W., LEE D.U., LEE H.S., LEE J.Y., KIM M.D.
Existence of a CuAu-I-type Ordered Structure in Lattice-mismatched In_xGa_{1-x}As/In_yAl_{1-y}As Multiple Quantum Wells
App. Phys. 89, 2503, (2001).

[**KIM 01-b**] KIM T.W., LEE D.U., CHOO H.S., LEE H.S., LEE J.Y., PARK H.L.
Atomic arrangements and formation mechanisms of the CuPt-type ordered structure in Cd_xZn_{1x}Te epilayers grown on GaAs substrates
App. Phys. Lett. 78, 922, (2001).

[**KIT 06**] KITA T., WADA O.
Bound Exciton States of Isoelectronic Centers in GaAs : N Grown by an Atomically Controlled Doping Technique
Phys. Rev. B 74, 03213, (2006).

[**KNU 09**] KNUDSEN M.
Experimental Determination of the Vapor Pressure of Mercury at 0° and Higher Temperatures
Ann. d. Physik, Leipzig 29, 179, (1909).

[**KON 89**] KONDOW M., HAKIBAYASHI H., TANAKA T., MINAGAWA S.
Ordered Structure in $Ga_{0.7}In_{0.3}$P Alloy
Phys. Rev. Lett. 63, 884, (1989).

[**KRU 07**] KRUSEA C., GUST A., HOMMEL D., GARTNER M.
In Situ Observation of Zn-Induced Etching during CdSe Quantum Dot Formation using Time-Resolved Ellipsometry
App.Phys.Lett. 90, 221102, (2007).

[**KUA 87**] KUAN T.S., WANG W.I., WILKIE E.L.
Long-Range Order in In_xGa_{1-x}As
App. Phys. Lett. 51, 51, (1987).

[**KUM 00**] KUMMER M., VOGELI B., VON KANEL H.
Si Overgrowth of Self-Assembled Ge Clusters on Si(001)- a Scanning Tunneling Microscopy Study
Mat. Sci. Engineer B 69, 247, (2000).

[**KUO 02**] KUO M.C., YANG C.S., TSENG P.Y., LEE J., SHEN J.L., CHOU W.C., SHIH Y.T., KU C.T., LEE M.C., CHEN W.K.
Formation of Self Assembled ZnTe Quantum Dots on ZnSe Buffer Layer Grown on GaAs Substrate by Molecular Beam Epitaxy
J. Crystal Growth 242, 533, (2002).

[**KWO 98**] KWON M.S, LEE J.Y.
Formation of CuPt-Type Ordered (Cd, Zn)Te at CdTe/ZnTe Interface
J. Crystal Growth 191, 51, (1998).

L

[**LAN 82**] LANDOLT-BÖRNSTEIN
Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology
Ed. Springer Verlag Berlin, Group III, 17, subvolume b,(1982).

[**LED 95**] LEDENSTOV N.N., BÖHRER J., BEER M., HEINRICHSDORFF F., GRUNDMANN M., BIMBERG D., IVANOV S.V., MELTSER B.Ya., SHAPOSHNIKOV S.V., YASSIEVICH I.N., FALEEV N.N., KOP'EV P.S., ALFEROV Zh. I.
Radiative States in Type-II GaSb/GaAs Quantum Wells
Phys. Rev. B 52, 14058, (1995).

[**LEE 87**] LEE D.,MYSYROWICZ A., NURMIKKO A.V., FITZPATRICK B.J.
Exciton Self-Trapping in ZnSe-ZnTe Alloys
App. Phys. Lett. 58, 1475, (1987).

[**LEE 99**] LEE J.-S., SUGISAKI M., REN H.-W., SUGOU S., MASUMOTO Y.
Spontaneous Lateral Alignment of Multistasked $In_{0.45}Gab_{0.55}As$ Quantum Dots on GaAs(311)B Substrate
J. Crystal Growth 200, 77, (1999).

[**LEE 01**] LEE H.S., LEE J.Y, KIM T.W., LEE D.U., CHOO D.C., PARK H.L.
Coexistence Behavior of the CuPtB-Type and the CuAu-I-Type Ordered Structures in Highly Strained $Cd_xZn_{1-x}Te$/GaAs Heterostructures
App. Phys. Lett. 79, 1637, (2001).

[**LEE 02**] LEE H.S., LEE J.Y., KIM T.W., LEE D.U., CHOO D.C., KIM M.D.
Simultaneous Existence and Atomic Arrangement of CuPt-Type and CuAu-I Type Ordered Structures Near ZnTe/ZnSe Heterointerfaces
J. of App. Phys. 91, 5657, (2002).

[**LEN 89**] LENTZ G., PONCHET A., MAGNEA N., MARIETTE H.,
Growth Control of CdTe/CdZnTe (001) Strained-Layer Superlattices by Reflection High-Energy Electron Diffraction Oscillations
J. App. Phys. 64, 1191, (1988).

[**LIM 03**] LIM Y.T., KIM S., NAKAYAMA A., STOTT N.E., BAWENDI M.G., and FRANGIONI
Selection of Quantum Dot Wavelengths for Biomedical Assays and Imaging
Molecular Imaging 2, 50, (2003).

[**LIN 06**] LIN T.Y., LYU D.Y., CHANG J., SHEN J.L., CHOU W.C.
Properties of Photoluminescence in Type-II ZnTe/ZnSe Quantum Dots
App. Phys. Lett. 88, 121917, (2006).

[**LIU 90**] LIU Xiao, PISTOL M.E., SAMUELSON L., SCHWETLICK S., SEIFERT W.
Nitrogen Pair Luminescence in GaAs
App. Phys. Lett. 56, 1451, (1990).

[**LIU 00**] LIU H.Y., WANG X.D., DING D., JIANG W.H., WU J., WANG Z.G.
Effect of In Mole-Fraction in InGaAs Overgrowth Layer on Self-Assembled InAs/GaAs Quantum Dots
J. Crystal Growth 213, 193, (2000).

[**LOG 86**] LOGOTHETIDIS S., CARDONA M., LAUTENSCHLAGER P., GARRIGA M.
Temperature Dependence of the Dielectric Function and the Interband Critical Points of CdSe
Phys. Rev. B 34, 2458, (1986).

[**LOZ 06**] LOZANO J.G., SANCHEZ A.M., GARCIA R., GONZALEZ D., BRIOT O., RUFFENACH S.
Misfit Relaxation of InN Quantum Dots : Effect of the GaN Capping Layer
App. Phys. Lett. 88, 151913, (2006).

M

[**MAG 82**] MAGNEA N.
Thèse intitulée " Etude et Identification des Donneurs dans le Tellurure de Zinc"
U.J.F., Grenoble, (1982).

[**MAH 07**] MAHAPATRA S., BRUNNER K., BOUGEROL C.
Self-Assembly of Case/ZnSe(001) Quantum Dot Structures Mediated by Tellurium Cap Layer
App. Phys. Lett. 91, 153110, (2007).

[**MAL 95**] MALONGA F., BERTHO D., JOUANIN C., JANCU J.-M.
Tight-Binding Study of ZnSe/ZnTe Strained Superlattices : Determination of the Band Offset From the Optical Properties
Phys. Rev. B 52, 5124, (1995).

[**MAR 80**] MARIETTE H., CHEVALIER J., LEROUX-HUGON P.
Local-Environment Effect on the Nitrogen Bound State in GaP_xAs_{1-x} Alloys : Experiments and Coherent-Potential Approximation Theory
Phys. Rev. B 21, 5706, (1980).

[**MAR 81**] MARIETTE H.
Effets de Structure de Bandes et de Désordre dans les Alliages GaP_xAs_{1-x}:N et Ga_xIn_{1-x}P:N Préparés par Epitaxie en Phase Liquide
Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, (1981).

[**MAR 85**] MARIETTE H., KASH J.A., WOLFORD D.J.
Bound Exciton Transfer In Weakly Disordered Systems : III-V Alloys
J. de Physique colloque C7, 197, (1985).

[**MAR 94**] MARZIN J.-Y., GERARD J.-M., ISRAËL A., BARRIER D., BASTARD G.
Photoluminescence of Single InAs Quantum Dots Obtained by Self-Organized Growth on GaAs
Phys. Rev. Lett. 73, 716 (1994).

[**MAR 00**] MARTROU D.
Thèse intitulée "Etude par Microscopie à Effet Tunnel de la Croissance par Epitaxie de CdTe"
U.J.F., Grenoble, (2000).

[**MAR 01**] MARSAL L.
Thèse intitulée " Elaboration et Caractérisation de Nanostructures Auto-Organisées de Semiconducteurs II-VI "
U.J.F., Grenoble, (2001).

[**MAS 80**] MASSIES J., TURCO F., SALETES A., CONTOUR J.P.
Experimental Evidence of Difference in Surface and Bulk Compositions of $Al_xGa_{1-x}As_x$, $Al_xIn_{1-x}As$ Epitaxial Layers Grown By Molecular Beam Epitaxy
J. Crystal Growth, 80, 307, (1980).

[**MAS 93**] MASETTI E., MONTECCHI M., DA SILVA M.P.
Analysis of The Oxidation Zinc Serenade by Spectroscopy Ellipsometry and Photothermal Deflection Spectroscopy
Thin Solid Films 234, 557, (1993).

[**MER 68**] MERZ J.L.
Isoelectronic Oxygen Trap in ZnTe
Phys. Rev. 176 , 961, (1968)

[**MOE 89**] MOERNER W., KADOR L.
Optical Detection and Spectroscopy of Single Molecules in a Solid
Phys. Rev. Lett. 62, 2535, (1989).

[**MOL 83**] MOLVA E.
Thèse intitulée " Les Accepteurs dans le Tellurure de Cadmium, Identification et Structure Electronique"
U.J.F., Grenoble, (1983).

[**MUL 06**] MULLER A., BIANUCCI P., PIERMAROCCHI C., FORNARI M., ROBIN I.C., ANDRE R., SHIH C.K.
Time-Resolved Photoluminescence Spectroscopy of Individual Te Impurity Centers in ZnSe
Phys. Rev. B 73, 081306, (2006).

N

[**NEU 88**] NEUMANN Ch., NÖTHE A.
Two-Photon Magnetoabsorption of ZnTe, CdTe, and GaAs
Phys. Rev. B 37, 922, (1988).

[**NIR 96**] NIRMAL M., DABBOUSI B., MAWENDI M., MACKLIN J., TRAUTMAN J., HARRIS T., BRUS L.
Fluorescence Intermittency in Single Cadmium Selenide Nanocrystals
Nature, London 383, 802 (1996).

O

[**OHT 99**] OHTAKE A., HANADA T., YASUDA T., ARAI K., YAO T.
Structure and Composition of the ZnSe(001) Surface during Atomic-Layer Epitaxy
Phys. Rev. B 60, 8326, (1999).

[**ONU 06**] ONUMA T., KELLER S., DENBAARS S.P., SPECK J.S., NAKAMURA S.,MISHRA U.K., SOTA T., CHICHIUA S.F.
Recombination Dynamics of a 268 nm Emission Peak in $Al_{0.58}In_{0.11}Ga_{0.36}N/Al_{0.58}In_{0.02}Ga_{0.4}N$ Multiple Quantum Wells
App. Phys. Lett. 88, 111912, (2006).

P

[**PÄS 99**] PÄSSLER R., RIEPL H., LAUTNER G., BAUER S., PREIS H., GEBHARDT W., BUDA B., AS D.J., SCHIKORA D., LISCHKA K., PAPAGELIS K., VES S.
Temperature Dependence of Excitons Peak Energies in ZnS, ZnSe, ZnTe Epitaxial Films
J. App. Phys. 86, 4403, (1999).

[**PAS 01**] PASSOW T., HEINKE H., SCHMIDT T., FALTA J., STOCKMANN A., SELKE H., RYDER P.L., LEONARDI K., HOMMEL D.
Segregation-Enhanced Etching of Cd during Zn Deposition on CdSe Quantum Dots
Phys. Rev. B 64, 193311, (2001).

[**PAS 02-a**] PASSOW T., LEONARDI K., HEINKE H., HOMMEL D., LITVINOV D., ROSENAUER A., GERTHSEN G., SEUFERT J., BACHER G., FORCHEL A.
Quantum Dot Formation by Segregation Enhanced CdSe Reorganization
J. App. Phys. 92, 6546, (2002).

[**PAS 02-b**] PASSOW T., LEONARDI K., HEINKE H., HOMMEL D., SEUFERT J., BACHER G., FORCHEL A.
Influence of Capping Conditions on CdSe/ZnSe Quantum Dots Formation
Phys. Stat. Sol. 229, 497, (2002).

[**PHI 94**] PHILIPS B.A., NORMAN A.G., SEONG T.Y., MAHAJAN S., BOOKER G.R., SKOWRONSKJI M., HARIBSON J.P., KERAMIDAS V.G.
Mechanism for CuPt-Type Ordering in Mixed IIIV Epitaxial Layers
J. Crystal Growth 140, 249, (1994).

[**PLO 80**] PLOOG K.
Crystals : Growth, Properties and Applications
Springer Verlag, Berlin 3, (1980).

[**POO 95**] POON H.C., FENG Z.C., FENG Y.P., LI M.F.
Relativistic Band Structure of Ternary II-VI Semiconductor Alloys Containing Cd, Zn, Se and Te
J. Phys. Condens. Matter 7, 2783, (1995).

R

[**RAJ 88**] RAJAKARUNANAYAKE Y., MILES R.H., WU G.Y., McGILL T.C.
Band Structure of ZnSe-ZnTe Superlattices
Phys. Rev. B 37, 10212, (88).

[**RAN 81**] RANKE W., JACOBI K.
Structure and Reactivity of GaAs Surface
Progress in Surface Science 10, 1, (1981).

[**RAS 02**] RASTELLI A., MULLER E., VON KANEL H.
Shape Preservation of Ge/Si(001) Islands during Si Capping
App. Phys. Lett. 80, 1438, (2002).

[**ROB 95**] ROBART D., MARIE X., BAYLAC B., AMAND T., BROUSSEAU M., BACQUET G., DEBART G., PLANE LAND R., GERARD J.M.
Dynamical Equilibrium Between Excitons and Free Carriers in Quantum Wells
Solid State Comm. 95, 287, (1995).

[**ROB 05**] ROBIN I.C.
Thèse intitulée " Croissance et Contrôle de L'émission Spontanée de Boîtes Quantiques Semiconductrices CdSe/ZnSe Placées en Microcavités Optiques"
U.J.F., Grenoble, (2005).

S

[**SAM 89**] SAMARTH N., LUO H., FURDYNA J.K., QADRI S.B., LEE Y.R., RAMDAS A.K., OTSUKA N.
Growth of Cubic (Zinc blende) CdSe by Molecular Beam Epitaxy
Phys. Rev. Lett. 54, 2680, (1989).

[**SCH 95**] SCHITTENHELM P., GAIL M., ABSTREITER G.
Self-Organized MBE Growth of Ge-Rich SiGe Dots on Si(100)
J. Crystal Growth 157, 260,(1995).

[**SCH 00**] SCHMIDT O.G., DENKER U., EBERT K., KIENZLE O., ERNST F.
Effect of Overgrowth Temperature on the Photoluminescence of Ge/Si Islands
App. Phys. Lett. 77, 2509, (2000).

[**SEB 02**] SEBALD K. , MICHLER P., PASSOW T., HOMMEL D., BACHER G., FORCHEL A.
Single-Photon Emission of CdSe Quantum Dots at Temperatures up to 200 K
App. Phys. Lett. 81, 2920, (2002).

[**SEL 08**] SELLERS I.R., WHITESIDE V.R., KUSKOVSKY I.L., GOVOROV A.O., McCOMBE B.D.
Aharonov-Bohm Excitons at Elevated Temperatures in Type-II ZnTe/ZnSe Quantum Dots
Phys. Rev. Lett. 100, 136405, (2008).

[**SEO 98**] SEONG M.J., MIOTKOWSKI I., RAMDAS A.K.
Oxygen Isoelectronic Impurities in ZnTe : Photoluminescence and Absorption Spectroscopy
Phys. Rev. B 58, 7734, (1998).

[**SHA 99**] SHAN W., WALUKIEWICZ W., AGER III J.W., HALLER E.E., GEISZ J.F., FRIEDMAN D.J., OLSON J.M., KURTZ S.R.
Band Anticrossing in GaInNAs Alloys
Phys. Rev. Lett. 82, 1221, (1999).

[**SMA 98**] SMATHERS J.B., KNEEDLER E., BENNET B.R., JONKER B.T.
Nanometer Scale Surface Clustering on ZnSe Epilayers
App. Phys. Lett. 72, 1238, (1998).

[**SON 02**] SONGMUANG R., KIRAVITTAYA S., SCHMIDT O.G.
Shape Evolution of InAs Quantum Dots during Overgrowth
J. Crystal Growth 249, 416, (2002).

[**STA 03**] STANGL J., HESSE A., HOLY V., ZHONG Z., BAUER G., DENKER U., SCHMIDT
Effect of Overgrowth Temperature on Shape, Strain, and Composition of Buried Ge Islands Deduced from X-Ray Diffraction
App. Phys. Lett. 82, 2251, (2003).

[**STE 72**] STERN F.,
Self-Consistent Result for n-Type Si Inversion Layers
Phys. Rev. B 5, 4891, (1972).

[**STR 38**] STRANSKI I.N., KRASTANOW L.
Zur Theorie der Orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen Aufeinander
Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Math-Naturwiss. Kl. Abt.IIb, 146, 797, (1938).

[**SU 93**] SU L.C., RU S.T., STRINGFELLOW G.B., CHRISTEN J., SELBER H., BIMBERG D.
Control and Characterization of ordering in GaInP
App. Phys. Lett. 62, 3496, (1993).

[**SUF 06**] SUFFCZYŃ SKI J., KAZIMIERCZUK T., GORYCA M., PIECHAL B., TRAJNEROWICZ A., KOWALIK K., POSSACKI P., GOLNICK A., KORONA K.P., MAWROCKI M., GAJ J.A., KARCZEWSKI G.
Excitation Mechanisms of Individual CdTe/ZnTe Quantum Dots Studied by Photon Correlation Spectroscopy
Phys. Rev. B 74, 085319, (2006).

[**SUG 96**] SUGAWARA Y., OHTA M., UEYAMA H., MORITA S., OSAKA F., OHKOUICHI S., SUZUKI M., MISHIMA S.
Atomic Resolution Imaging of InP (110) Surface Observed with Ultrahigh Vacuum Atomic Force Microscope in Non Contact Mode
J. Vac. Sci. Technol. B 14, 953, (1996).

[**SUT 98-a**] SUTTER P., LAGALLY G.
Embedding of Nanoscale 3D SiGe Islands in a Si Matrix
Phys. Rev. Lett. 81, 3471, (1998).

[**SUT 98-b**] SUTTER P., MATEEVA E., LAGALLY G.
Si Growth on Partially Relaxed Ge Islands
J. Vac. Technol. B 16, 1560, (1998).

T

[**TAT 95**] TATARENKO S., DAUDIN B., BRUN-LE CUNFF D.
Zn and Te Desorption From The (100) ZnTe Surface
App. Phys. Lett. 66, 1773,(1995).

[**THO 65**] THOMAS D.G., HOPFIELD J.J., FROSCH C.J.
Isoelectonic Traps Due To Nitrogen in Gallium Phosphide
Phys. Rev. Lett. 15, 857, (1965).

[**THO 66**] THOMAS D.G., HOPFIELD J.J.
Isoelectronic Traps Due to Nitrogen in Gallium Phosphide
Phys. Rev. 150, 680, (1966).

[**TIN 03**] TINJOUX F
Thèse intitulée " Mécanismes de Formation des Boîtes Quantiques Semiconductrices, Application aux Nanostructures II-VI et Etude de leurs Propriétés Optiques"
U.J.F., Grenoble, (2003).

[**TUF 88**] TUFFIGO H., COX R.T., MAGNEA N., MERLE D'AUBIGNE Y., MILLIION A.
Luminescence from Quantized Exciton-Polariton States in $Cd_{1-x}Zn_xTe/CdTe/Cd_{1-x}Zn_xTe$ Thin-Layer Heterostructures
Phys. Rev. B 37, 4310, (1988).

[**TUR 91**] TURCO-SANDROFF F.S., NAHORY R.E., BRASIL J.S.P., MARTIN R.J., GILCHRIST H.L.
Molecular Beam Epitaxy of $ZnSe_{1-x}Te_x$ Ternary Alloys
App. Phys. Lett. 58, 1611, (1991).

[**TYA 74**] TYAGAI V.A., SNITTKO O.V., BONDARENKO V.N., VITRIKHOVSKII N.I., POPOV V.B., KRASIKO A.N.
Electroreflection Spectra of $Zn_xCd_{1-x}Te$ Single Crystals
Sov. Phys. Solid State 16, 885, (1974).

U

[**UED 89**] UEDA O., FUJII T., NAKADA Y., YAMADA H., UMEBU I.
TEM Investigation of Modulated Structures and Ordered Structures in InAlAs Crystals Grown on (001) InP Substrates by Molecular Beam Epitaxy
J. Crystal Growth 95, 38, (1989).

[**ULL 07-a**] ULLOA J.M.
Atomic Scale Study of the Impact of the Strain and Composition of the Capping Layer on the Formation of InAs QDs
J. App. Phys. 101, 081707, (2007).

[**ULL 07-b**] ULLOA J. M.
Decomposition by the Incorporation of a GaAsSb Capping Layer
App. Phys. Lett. 90, 213105, (2007).

V

[**VAN 03**] VAN DE WALL C.G., NEUGEBAUER J.
Universal Alignment of Hydrogen Levels in Semiconductors, Insulators and Solutions
Nature 423, 626, (2003).

[**VEG 21**] VEGARD L.
Gitterkonstanten von Mischkristallen
Z. Phys. 5, 17, (1921).

W

[**WAL 00-a**] WALTEREIT P., BRANDT O., TRAMPERT A., GRAHN H.T., MENNIGER, RAMSTEINER M., REICHE M., PLOOG K.H.
Nitride Semiconductors Free of Electrostatic Field for Efficient White Light-Emitting Diodes
Lett. to Nature 406, 865, (2000).

[**WAL 00-b**] WALUKIEWICZ W., SHAN W., YU K.M., AGER III J.W., HALLER E.E., MIOTKOWSKI I., SEONG M.J., ALAWADHI H., RAMDAS A.K.
Interaction of Localized Electronic States with the Conduction Band Anticrossing in II-VI Semiconductor Ternaries
Phys. Rev. Lett. 85, 1552, (2000).

[**WAN 94**] WANG G., FAFARD S., LEONARD D., BOWERS J.E., MERZ J.L., PETROFF P.M.
Time-Resolved Optical Characterization of InGaAs/GaAs Quantum Dots
App. Phys. Lett. 64, 2815, (1994).

[**WAY 86**] WAYNE W.L., FUKUMA M.
Exact Solution of The Schrödinger Equation Across an Arbitrary One-Dimensional Piecewise-Linear Potential Barrier
J. App. Phys. 60, 1555, (1986).

[**WEI 91**] WEI S.H., ZUNGER A.
Disorder Effects on the Density of States of the II-VI Semiconductor Alloys $Hg_{0.5}Cd_{0.5}Te$, $Cd_{0.5}Zn_{0.5}Te$ and $Hg_{0.5}Zn_{0.5}Te$
Phys. Rev. B 43, 1662, (1991).

[**WEI 95**] WEI S.H., ZUNGER A.
Band Offsets and Optical Bowings of Chalcopyrites and Zn-Based II-VI Alloys
J. App. Phys. 78, 3846, (1995).

[**WEI 98**] WEI S., ZUNGER A.
Calculated Natural Band Offsets of all II-VI and III-V Semiconductors : Chemical Trends and The Role of Cation d Orbitals
App. Phys. Lett. 72, 2011, (1998).

[**WEI 99**] WEISS S.
Fluorescence Spectroscopy of Single Biomolecules
Science 283, 1676, (1999).

[**WOO 80-a**] WOOD C.E.C.
Physics of Thin Films
Ed. G. Hass and M.H. Francombe, Academic Press, New York, vol.II, 35, (1980).

[**WOO 80-b**] WOOD C.E.C., METZE G., BERRY J., EASTMAN L.F.
Complex Free-Carrier Profile Synthesis by "Atomic-Plane" Doping of MBE GaAs
J. App. Phys. 51, 383, (1980).

X

[**XU 99**] XU H., ZHOU W., XU B., JIANG W., GONG Q., DING D., WANG Z.
In Composition Dependence of Lateral Ordering in InGaAs Quantum Dots Grown on (311)B GaAs Substrates
App. Surface Science 141, 101, (1999).

[**XIE 94**] XIE Q., CHEN P., MADHUKAR A.
InAs Island-Induced-Strain Driven Adatom Migration during GaAs Overlayer Growth
App. Phys. Lett. 65, 2051, (1994).

Y

[**YAN 93**] YANG F., WILKINSON M., AUSTIN E.J., O'DONNELL K.P.
Origin of Stockes Shift : A Geometrical Model of Exciton Spectra in 2D Semiconductors
Phys. Rev. Lett. 70, 323, (1993).

[**YAN 05**] YANG C.S., LAI Y.J., CHOU W.C., CHEN W.K., LEE M.C., KUO M.C., LEE J., SHEN J.L., JANG D.J., CHENG Y.C.
Optical Properties of Self-Assembled ZnTe Quantum Dots Grown by Molecular-Beam Epitaxy
J. App. Phys. 97, 033514, (2005).

[**YU 02**] YU K.M., WALUKIEWICZ W., WU J., BEEMAN J.W., AGER J.W., HALLER E.E., MIOTKOWSKI I., RAMDAS A.K., BECLA P.
Band Anticrossing in Group II-O_x-VI_{1-x} Highly Mismatched Alloys : $Cd_{1-x}Mn_yO_xTe_{1-x}$ Quaternaries Synthesized by O Ion Implantation
App. Phys. Lett. 80, 1571, (2002).

Z

[**ZHA 00**] ZHANG Y., FLUEGEL B., MASCARENHAS A., XIN H.P., TU C.W.
Optical Transitions in The Isoelectronically Doped Semiconductor GaP:N : An Evolution from Isolated Centers, Pairs, and Clusters to an Impurity Band
Phys. Rev. B 62, 4493, (2000).
[**ZHA 07**] ZHANG Y., WANG L.W., MASCARENKAS A.
" Quantum Coaxial Cables " for Solar Energy Harvesting
Nano Lett. 7, 1264, (2007).
[**ZHO 03**] ZHONG Z., STANGL J., SCHAFFLER F., BAUER G.
Evolution of Shape, Height, and In-Plane Lattice Constant of Ge-Rich Islands during Capping with Si
App. Phys. Lett. 83, 3695, (2003).

Résumé

Ce travail repose sur le développement de la croissance, par épitaxie par jets moléculaires, d'hétérostructures présentant une alliance de deux familles de matériaux semi-conducteurs: les tellurures et les séléniures. Il tend à montrer l'originalité des propriétés physique spécifiques de cette association en développant deux cas: les puits et les boîtes quantiques de type-II ZnTe/ZnSe et les centres isoélectroniques CdTe:Se.

Pour ZnTe fortement contraint sur ZnSe, une transition morphologique de type Stranski-Krastanow non-standard a été observée. La relaxation de ZnTe induit la formation d'ondulations de surface. L'échelle de ces ondulations n'est pas compatible avec les effets de confinement quantique 0D recherchés. La formation d'îlots nanométriques a pu être obtenue grâce à un traitement de surface à base de Te amorphe. L'encapsulation des îlots nécessaire à la formation de boîtes quantiques conduit souvent à une déformation ou à un aplatissement des îlots sous-jacents. Dans le cas présent de ZnTe/ZnSe nous avons été confrontés au cas extrême d'une disparition totale de ces îlots lors de leur encapsulation. Nous proposons de nouvelles conditions de croissance qui limitent les phénomènes de ségrégation, ou d'échange Se/Te, et préservent en partie les îlots. Cependant les nanostructures obtenues ne contiennent pas ZnTe sous forme binaire pure mais sous forme d'alliage ordonné ZnSeTe.

Les propriétés de photoluminescence d'un plan de boîtes quantiques et celles d'un puits quantique 2D ZnTe/ZnSe sont analysées et comparées. Nous proposons un modèle capable de décrire parfaitement les différents résultats optiques spécifiques d'un système où l'alignement de bande est de type-II. Ce modèle est basé sur des arguments statistiques et électrostatiques dans lesquels le système est analysé comme un condensateur.

La dernière partie de ce manuscrit traite de l'insertion d'atomes de sélénium dans CdTe sous forme d'un dopage planaire. Des centres isoélectroniques sélénium ont pu être isolés. Une mesure du dégroupement des photons émis montre que ces objets individuels se comportent comme des émetteurs de photons uniques.

Abstract

This work is based on the growth, by molecular beam epitaxy, of semiconductor heterostructures in which tellurium and selenium coexist. The goals are to develop optimized growth conditions and to study the specific physical properties due to this coexistence. More specifically, we worked on ZnTe/ZnSe type-II quantum wells and quantum dots, and on isoelectronic centers CdTe:Se.

For ZnTe highly strained on ZnSe we observed a Stranski-Krastanow like relaxation and surface reorganization, but with large scale undulations whose dimensions are not compatible with 0D confinement in quantum dots. Nevertheless we managed to obtained nanometer scale islands thanks to a surface treatment based on amorphous tellurium deposition and sublimation. Then we were faced with difficulties regarding islands capping to form quantum dots. Under usual ZnSe growth conditions, the ZnTe islands are fully flattened and disappear. We propose new growth conditions to preserve the islands and obtain 0D confinement. We observe that the nanostructures we developed are never based on pure ZnTe in ZnSe but on ordered alloy ZnSeTe which forms spontaneously.

We studied in details the photoluminescence and time resolved photoluminescence properties of thin 2D ZnTe/ZnSe quantum wells and of ZnTe/ZnSe quantum dot planes. The huge difference observed between those two kinds of samples is fully explained by a model based on electrostatic and statistical peculiarity of confinement in the case of type-II band alignment.

The last part of this manuscript is dedicated to the delta-doping of CdTe with selenium. We succeeded in isolating a single selenium based localization center and study the anti-bunching of photons emitted by such centers, proving that they behave as single photons emitters.