



**HAL**  
open science

# Vers des émetteurs de lumière de longueurs d'ondes contrôlées à base de nanostructures InAs/InP

Mohamed Helmi Hadj Alouane

► **To cite this version:**

Mohamed Helmi Hadj Alouane. Vers des émetteurs de lumière de longueurs d'ondes contrôlées à base de nanostructures InAs/InP. Réseaux et télécommunications [cs.NI]. INSA de Lyon; Faculté des Sciences de Monastir (Tunisie), 2013. Français. NNT : 2013ISAL0045 . tel-01127030

**HAL Id: tel-01127030**

**<https://theses.hal.science/tel-01127030>**

Submitted on 6 Mar 2015

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

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

Thèse

# Vers des émetteurs de lumière de longueurs d'ondes contrôlées à base de nanostructures InAs/InP

Présentée devant  
L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Pour obtenir  
Le grade de docteur

École doctorale : Electronique, Electrotechnique, Automatique  
Spécialité : Micro et nano technologies

Par  
Mohamed Helmi Hadj Alouane

Soutenue le 19 juin 2013 devant la Commission d'examen

**Jury MM.**

---

Hassen Maaref, Professeur, Faculté des Sciences de Monastir  
Nicolas Chauvin, Chargé de recherche CNRS, UMR5270 INL, Villeurbanne  
Catherine Bru-Chevallier, Directeur de recherche CNRS, UMR5270 INL,  
Villeurbanne  
Fredj Hassen, Professeur, Institut Supérieur d'Informatique et de Mathématique,  
Monastir  
Bouraoui ILAHI, Professeur Invité, Institut Interdisciplinaire d'Innovation  
Technologique (3IT), Université de Sherbrooke (Invité)  
Michel Gendry, Directeur de recherche CNRS, UMR5270 INL, Ecully (Invité)

Laboratoire de recherche : Cette thèse a été préparée en cotutelle entre l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INSA de Lyon) et à Laboratoire de Micro-Optoélectronique et Nanostructures (Faculté des sciences de Monastir).

---

## Vers des émetteurs de lumière de longueurs d'ondes contrôlées à base de nanostructures InAs/InP

### Résumé

---

La complexité des systèmes de télécommunications par fibre optique évolue rapidement de façon à offrir plus de bande passante. Comme ce fut le cas pour l'industrie de la microélectronique, l'intégration de composants photoniques avancés est requise pour la production de composants de haute qualité aux fonctions multiples. C'est dans ce contexte, que s'inscrit ce travail qui consiste à contrôler la longueur d'onde d'émission des nanostructures InAs fabriquées dans deux types matrice InP. En effet, le premier volet de ce travail consiste à étudier les îlots quantiques InAs dans une matrice d'InP massif et sera dédié principalement à l'investigation de l'impact de l'interdiffusion sélective sur les propriétés optiques de bâtonnets quantiques (BaQs) élaborées par l'épitaxie par jets moléculaires (EJM). Un prototype d'une source modulable en longueur a été achevé à base de ces hétérostructures. Un modèles théorique qui traite de l'activation et du transfert thermique des porteurs à travers les BaQs de différentes tailles, créés par l'implantation ionique contrôlée a été développé. Les acquits obtenues dans le premier thème nous ont permis d'aborder une deuxième thématique très concurrentielle liée à l'étude des structures à Nanofils (NFs) InP et des hétérostructures à nanofils InAs/InP allant des structures 1D cœur/coquilles aux structures contenant une BQ InAs par nanofil InP par EJM en mode VLS (Vapeur-Liquide-Solide) sur substrat silicium. Nous avons révélé par différentes techniques spectroscopiques (PL, excitation de PL, microPL, PLRT) des propriétés optiques très spécifiques et particulièrement intéressantes : fort rapport surface/volume impactant sur les durées de vie des porteurs photocrés, présence de différentes phases cristallines (Wurtzite et Zinc-blende) au sein d'un même nanofil en fonction des conditions de croissance. Nous avons pu réaliser des couches actives des émetteurs à base de NFs dans lesquels nous avons privilégié la formation de segments d'InAs assimilables à des boîtes quantiques avec une forte localisation spatiale des porteurs et un très fort maintien de la luminescence en fonction de la température. Les mesures de PL montrent que les segments d'InAs émettent dans la gamme 1.3-1.55  $\mu\text{m}$  ce qui montre le potentiel d'applications de ce type de nanofils dans une technologie des télécommunications par fibres optiques.

### Mots-Clés:

InAs/InP, Batonnets quantiques, Nanofils, caractérisation optique, intégration monolithique

---

## **InAs/InP nanostructures with controlled emission wavelength: Toward photonic integrated circuits applications.**

### **Abstract**

---

The complexity of the systems optical communications is changing rapidly so as to provide more bandwidth. As was the case for the microelectronics industry, the integration of advanced photonic components required for the production of high quality components with multiple functions. It is in this context that fits this work is to control the emission wavelength of InAs nanostructures produced in two types InP matrix. Indeed, the first part of this work is to study the InAs quantum dots in a solid matrix and InP will be dedicated mainly to the investigation of the impact of selective interdiffusion on the optical properties of quantum rods (BAQS) developed by molecular beam epitaxy (MBE). A prototype of a modular length source has been completed based on these heterostructures. A theoretical model that deals with the activation and heat transfer of carriers through BAQS different sizes, created by controlled ion implantation has been developed. The receipts obtained in the first topic we were able to address a very competitive second theme related to the study of structures in nanowires (NWs) InP nanowire heterostructures and InAs / InP structures ranging from 1D heart / shell structures containing BQ InAs nanowire by MBE on InP VLS (Vapor - Liquid -Solid) mode on a silicon substrate. We revealed by various spectroscopic techniques (PL, PL excitation , microPL , PLRT) very specific and particularly interesting optical properties : high surface / volume impacting on the lives of the holders photocrés, the presence of different crystalline phases (and Wurtzite zinc - blende) within a single nanowire as a function of growth conditions. We were able to achieve the active layers of issuers based NWs in which we favored the formation of InAs equivalent segments of quantum dots with a strong spatial localization of carriers and maintains a strong luminescence as a function of temperature. PL measurements show that the InAs segments emit in the range 1.3-1.55 microns which shows the potential applications of this type of nanowire technology in fiber optic communications.

### **Keywords:**

InAs/InP, Quantum Dashes, Nanowires, Optical Characterization, monolithic integration

INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2011-2015

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON <a href="http://www.edchimie-lyon.fr">http://www.edchimie-lyon.fr</a>	M. Jean Marc LANCELIN, Université de Lyon – Collège Doctorat, Bât ESCPE43 bd du 11 novembre 1918, 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 <a href="mailto:directeur@edchimie-lyon.fr">directeur@edchimie-lyon.fr</a>
E.E.A.	ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE <a href="http://edeea.ec-lyon.fr">http://edeea.ec-lyon.fr</a>	M. Gérard SCORLETTI, Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60 97 Fax : 04 78 43 37 17 <a href="mailto:Gerard.scorletti@ec-lyon.fr">Gerard.scorletti@ec-lyon.fr</a>
E2M2	EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION <a href="http://e2m2.universite-lyon.fr">http://e2m2.universite-lyon.fr</a> Insa : H. CHARLES	Mme Gudrun BORNETTE CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES- SANTE <a href="http://ww2.ibcp.fr/ediss">http://ww2.ibcp.fr/ediss</a> Sec : Safia AIT CHALAL Insa : M. LAGARDE	M. Didier REVEL, Hôpital Louis Pradel Bâtiment Central 28 Avenue Doyen Lépine 69677 BRON Tél : 04.72.68 49 09 Fax : 04 72 35 49 16 <a href="mailto:Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr">Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr</a>
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES <a href="http://infomaths.univ-lyon1.fr">http://infomaths.univ-lyon1.fr</a>	M. Johannes KELLENDONK, Université Claude Bernard Lyon 1 INFOMATHS Bâtiment Braconnier 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 44.82.94 Fax 04 72 43 16 87 <a href="mailto:infomaths@univ-lyon1.fr">infomaths@univ-lyon1.fr</a>
Matériaux	MATERIAUX DE LYON Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry <a href="mailto:Ed.materiaux@insa-lyon.fr">Ed.materiaux@insa-lyon.fr</a>	M. Jean-Yves BUFFIERE, INSA de Lyon MATEIS, Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28
MEGA	MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12	M. Philippe BOISSE, INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard, 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 <a href="mailto:Philippe.boisse@insa-lyon.fr">Philippe.boisse@insa-lyon.fr</a>
ScSo	ScSo M. OBADIA Lionel Sec : Viviane POLSINELLI Insa : J.Y. TOUSSAINT	M. OBADIA Lionel Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.69.72.76 Fax : 04.37.28.04.48 <a href="mailto:Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr">Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr</a>

---

# Table des matières

# Chapitre 1 Introduction aux nanostructures semiconductrices.

## 1.1. Introduction

## 1.2. Du semiconducteur massif aux boîtes quantiques

### 1.2.1. Notions sur les semiconducteurs III-V

#### 1.2.1.1. Structure cristallographique

#### 1.2.1.2. Structures de bandes

### 1.2.2. Effets de la réduction de la dimensionnalité

### 1.2.3. Les hétérostructures semiconductrices

#### 1.2.3.1. Les structures 2D

#### 1.2.3.2. Les structures 1D

#### 1.2.3.3. Les structures 0D

a) *Elaboration des BQs*

b) *Etats électroniques*

c) *Largeur homogène et inhomogène*

d) *Applications*

## 1.3. Ajustement ex-situ des propriétés des BQs par l'interdiffusion atomique

### 1.3.1. Principe de l'interdiffusion

### 1.3.2. Les différents techniques d'interdiffusion

#### 1.3.2.1. Le recuit thermique rapide (RTA)

#### 1.3.2.2. L'irradiation par laser (Laser Induced desordering LID)

#### 1.3.2.3. L'encapsulation diélectrique (Impurity Free Vacancy Disordering IFVD)

#### 1.3.2.4. L'implantation ionique

### 1.3.3. Intérêts et applications

## 1.4. Insertion des BQs dans les nanofils

### 1.4.1. Historique

### 1.4.2. Généralités et états de l'art de la croissance des nanofils en mode VLS

#### 1.4.2.1. La croissance des NFs en mode VLS

#### 1.4.2.2. Avantages du mode VLS

- a) *Croissance axial*
- b) *Croissance radial*
- c) *Dopage des nanofils*

### 1.4.3. Intérêts des nanofils :

#### 1.4.3.1. Microélectroniques

#### 1.4.3.2. Photovoltaïque

#### 1.4.3.3. Optoélectronique et photonique

### 1.4.4. Intégration des NFs III-V sur silicium :

## 1.5. Conclusion

## Bibliographie chapitre 1

# Chapitre II. Présentation des dispositifs expérimentaux

## 2.1. Épitaxie à jets moléculaires (EJM ou MBE)

## 2.2. La Photoluminescence Stationnaire (PL) :

### 2.2.1. Principe

### 2.2.2. Mécanismes de recombinaisons

#### 2.2.2.1. Recombinaison radiative

2.2.2.2. Recombinaison non radiative

**2.2.3. Dispositif expérimental**

2.3. L'excitation de Photoluminescence (EPL)

2.4. Photoluminescence résolue en temps (PLRT)

2.5. La Photoluminescence polarisée (PPL)

2.6. La micro-photoluminescence ( $\mu$ PL)

2.7. L'implantation ionique

2.7.1. Principe

2.7.2. Génération des défauts par implantation ionique

2.8. Recuit thermique rapide (RTR)

Bibliographie chapitre II

## Chapitre 3 : Etude de l'effet de l'implantation ionique suivit d'un recuit thermique rapide sur les propriétés optiques des bâtonnets quantiques InAs/InP.

3.1. Les structures étudiées

- 3.2. Influence de la dose d'implantation sur les propriétés de PL à 10K
- 3.3. Evolution en fonction de la température des propriétés de PL de BaQs : influence du degré d'interdiffusion
  - 3.3.1. Evolution de l'intensité intégrée en fonction de la température**
  - 3.3.2. Evolution de l'énergie d'émission et de la LMH en fonction de la température**
    - 3.3.2.1. Présentation des modèles conventionnels.
    - 3.3.2.2. Evolution de l'énergie d'émission et de la LMH en fonction de la température des BQs non-interdiffusées (NI)
    - 3.3.2.3. Evolution de l'énergie d'émission et de la LMH en fonction de la température des BaQs interdiffusées (I)
    - 3.3.2.4. Modèle de la luminescence d'une distribution d'états localisés
      - a) Description du modèle
      - b) Résultats et discussion
    - 3.3.2.5. Evolution de l'énergie d'émission et de la LMH en fonction de la température des BaQs implantées à fortes doses (interdiffusion bloqué ou saturé : S)

## Bibliographie chapitre 3

# Chapitre 4 : Caractérisation optique de nanofils III-V intégrés sur silicium.

- 4.1. Introduction
- 4.2. Effet de la température de croissance sur les propriétés des nanofils d'InP
  - 4.2.1. Propriétés morphologiques et structurales**

#### **4.2.2. Propriétés optiques**

- 4.2.2.1. Impact de la température de croissance sur le spectre d'émission à 14 K
- 4.2.2.2. Etude de la bande de valence de l'InP Wz.
- 4.2.2.3. Durée de vie en fonction de la température de croissance des NFs InP/Si.
  - a) *Estimation des recombinaisons de surface (Approche A1)*
  - b) *La dynamique du type II.*
- 4.2.2.4. Impact de la puissance d'excitation sur les propriétés optiques des nanofils
- 4.2.2.5. Etude de PL de l'exciton A en fonction de la température
  - a) *Evolution de l'intensité intégrée*
  - b) *Evolution de l'énergie d'émission et la LMH*

#### **4.3. Propriété optique des hétérostructures à NFs InAs/InP sur substrat de Si**

##### **4.3.1. Conditions de croissance et propriétés morphologiques et structurales des nanofils InAs/InP.**

##### **4.3.2. Propriétés optiques des nanofils d'InAs/InP.**

- 4.3.2.1. Etude par Photoluminescence à basse température
- 4.3.2.2. Etude par excitation de la Photoluminescence
- 4.3.2.3. Etude par micro-PL à basse température
- 4.3.2.4. Etude par Photoluminescence résolue en temps.
- 4.3.2.5. Etude par Photoluminescence en fonction de la température
  - a) *Evolution de l'intensité intégrée*
  - b) *Evolution de la LMH et l'énergie d'émission*

#### **4.4. Vers des émetteurs de lumière à base de NFs InAs/InP sur substrat de Si**

##### **4.4.1. Conditions de croissance et propriétés structurales**

##### **4.4.2. Propriétés optiques**

- 4.4.2.1. PL à basse température
- 4.4.2.2. PL en fonction de la température de NFs à hétérostructure axiales InAs/InP élaborées sur Si(001)

## 4.5. Conclusions et perspectives

## Bibliographie chapitre 4

---

# Chapitre 1

## Introduction aux nanostructures semiconductrices.

# 1.1. Introduction

Pour des raisons de coûts, de miniaturisation et de performance, une partie des recherches actuelles dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique vise à surpasser les performances des composants à base d'hétérojonction et de puits quantiques (PQs) par l'emploi des structures à boîtes quantiques (BQs).

De telles nanostructures semi-conductrices possèdent des propriétés remarquables leur permettant d'être des éléments de base de ces systèmes et de répondre à ces exigences. Ces objets nanométriques peuvent émettre et absorber de la lumière comme des atomes, avec en plus l'avantage d'émettre une lumière dont on peut contrôler la longueur d'onde. Cependant, l'utilisation des BQs dans les applications optoélectroniques nécessite un très bon contrôle des dimensions, de la dispersion des tailles et éventuellement de leur positionnement dans la matrice semiconductrice. Les BQs sont formées par croissance auto-organisée, et souffrent d'un manque de contrôle concernant leur taille et leur localisation spatiale. La dispersion de taille provoque un élargissement inhomogène des spectres d'émission des populations de BQs, et hypothèque ainsi l'utilisation de ces nanostructures dans des micro-sources laser à bas seuil par exemple. Alors que le système InAs/GaAs conduit à une population d'îlots assez isotropes, les morphologies des îlots fabriqués sur InP sont variées : des boîtes, des bâtonnets ou même des fils quantiques. Cette souplesse spécifique au système InAs/InP provient principalement de son faible désaccord de maille. De plus, depuis que les BQs semiconductrices ont montré des effets quantiques très intéressants, leurs utilisations pour couvrir des gammes de longueur d'onde de plus en plus large ou pour sélectionner des longueurs d'onde d'émission précises n'ont fait qu'augmenter. Ces propriétés ont ouvert la voie à des nouvelles générations de dispositifs optoélectronique tels que les diodes superluminescentes ou les détecteurs large bande. Cela a dynamisé la recherche de nouvelles techniques pour accomplir ces tâches complexes.

C'est dans ce contexte, que s'inscrit ce travail qui consiste à contrôler la longueur d'onde d'émission des nanostructures InAs fabriquées dans deux types de matrice InP différents. En effet, le premier volet de ce travail consiste à étudier les îlots quantiques InAs dans une matrice d'InP massif et sera dédié principalement à l'investigation de l'impact de l'interdiffusion sélective sur les propriétés optiques de bâtonnets quantiques. Les acquis obtenus dans le premier thème nous ont permis d'aborder une deuxième thématique très concurrentielle liée à l'étude des structures à nanofils (NFs) InP et des hétérostructures à nanofils InAs/InP allant des structures 1D cœur/coquilles aux structures contenant une BQ InAs par nanofil InP. Ce chapitre introductif à l'ensemble des travaux réalisés dans le cadre de cette thèse présente une description succincte

des propriétés électroniques et optiques des structures semiconductrices étudiées.

## 1.2. Du semiconducteur massif aux boîtes quantiques

---

### 1.2.1. Notions sur les semiconducteurs III-V

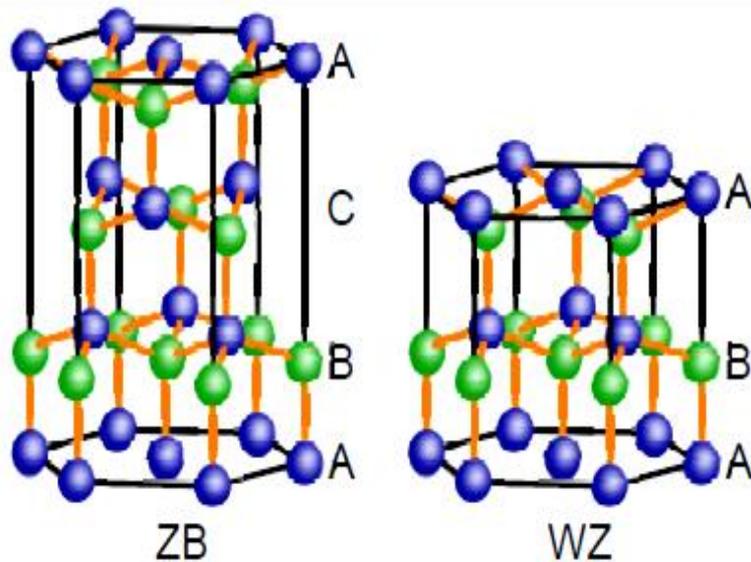
Le monde des semiconducteurs est dominé, en termes de marché, par le silicium. Ce dernier a un gap indirect et a été l'un des premiers matériaux utilisés (avec le germanium) pour fabriquer des composants électroniques.

Toutefois, les semi-conducteurs III-V sont rapidement apparus comme les matériaux de choix pour des applications spécifiques. Notamment, Le phosphore d'indium (InP) et l'arséniure d'indium (InAs) se sont distingués par leur grande mobilité électronique et leur bande interdite directe. Leur mobilité électronique relativement élevée, permet d'obtenir des dispositifs à haute rapidité de commutation en électronique, alors que leur bande interdite directe favorise les transitions optiques. Les composants fabriqués à partir de ces semiconducteurs, qui ont des propriétés physiques remarquables, jouent un rôle majeur dans les applications en hyperfréquences, en électronique de puissance et surtout dans le domaine de l'optoélectronique.

#### 1.2.1.1. Structure cristallographique

---

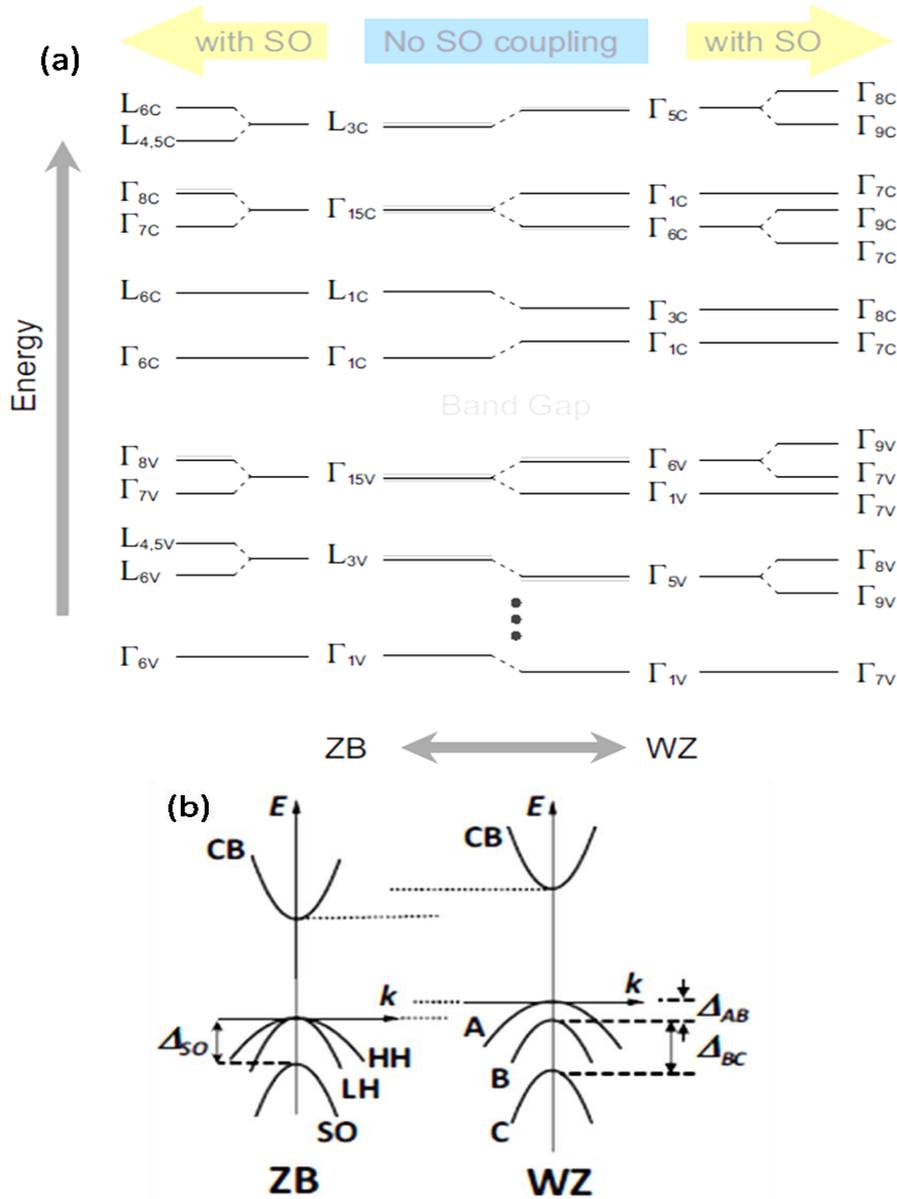
Ces matériaux cristallisent généralement dans la structure Zinc de blende (ZB) mais peuvent adopter une structure de type wurtzite (WZ) lorsqu'ils cristallisent sous forme de NFs [Glas 2007, Ikejiri 2011]. Ces structures diffèrent seulement par la séquence d'empilement des couches d'atomes. Comme indiqué par la figure 1.1, les plans hexagonaux s'empilent selon la séquence ABCABC suivant la direction cristallographique [111] en phase ZB et selon la séquence ABAB suivant la direction cristallographique [0001] en phase WZ, aussi appelé axe  $\vec{c}$  de la structure WZ. La structure ZB appartient au système cristallin cubique et correspond à deux réseaux cubiques à faces centrées formés respectivement des atomes de la colonne III et V décalé l'un de l'autre du quart d'une diagonale d'une maille cubique.



**Figure 1.1** Représentation schématique de la structure cristallographique zinc de blende (ZB) et wurtzite (WZ) de semiconducteurs III-V sur lesquelles sont mises en évidence les séquences d'empilement de couches atomiques : ABCABC en ZB et ABAB en WZ. Les atomes d'un élément sont au centre d'un tétraèdre formé par 4 atomes de l'autre élément.

#### 1.2.1.2. Structures de bandes

Les semiconducteurs III-V présentent le plus souvent une structure de bande à gap direct (minimum de bande de conduction et le maximum de bande de valence se trouvent alignés dans l'espace des  $k$  au centre de la zone de Brillouin, au point  $\Gamma$ ) qui dépend de la symétrie du réseau. Le rendement de la détection et l'émission lumineuse sont alors élevés puisque les transitions radiatives sont possibles. Puisque les matériaux III-V existent aussi bien en phase WZ que ZB, nous avons présenté à la figure 1.2 la structure de bande de l'InP dans les deux symétries.



**Figure 1.2** Structure de bande du InP massif ZB et WZ.

(a) Levée de dégénérescence des niveaux de bande de valence par le couplage spin orbite et le champ cristallin [De 2010].

(b) Représentation schématique des courbes de dispersion pour les structure ZB et WZ de l'InP [Gadret 2010].

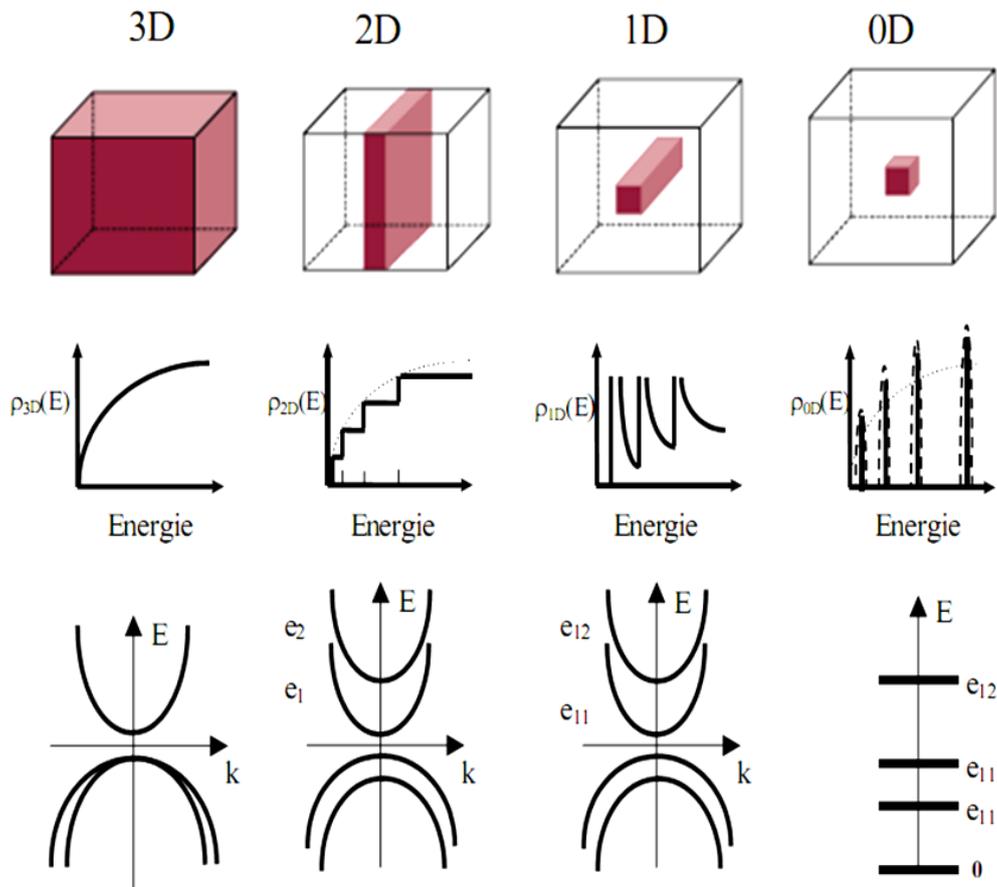
La structure ZB appartient au groupe de symétrie  $T_d$ . La bande de conduction au centre de la zone de Brillouin est dégénérée deux fois par le degré de spin et possède la symétrie  $\Gamma_6$  dont le moment cinétique total vaut  $J=1/2$ . En présence du couplage spin-orbite, la bande de valence est composée d'un quadruplet de symétrie  $\Gamma_8$  et un doublet de symétrie  $\Gamma_7$  correspondant à des

moments cinétique total  $J=3/2$  et  $J=1/2$ , respectivement. L'écart énergétique entre ces deux bandes est donné par l'énergie de couplage spin-orbite  $\Delta_{so}$ , et la bande de valence  $\Gamma_7$  est notée SO car elle est découplée par l'interaction spin-orbite. Lorsqu'on s'éloigne du centre de zone, le quadruplet  $\Gamma_8$  donne lieu à deux doublets : une relative aux trous légers (LH) et une associée aux trous lourds (HH). Cette dernière présente un rayon de courbure plus faible. La structure WZ appartient au groupe ponctuel  $C_{6v}$ . L'abaissement de la symétrie du cristal entraîne une levée de dégénérescence partielle de la bande de valence par l'interaction avec le champ cristallin, même avant de prendre en compte le couplage spin-orbite. L'écart énergétique entre les bandes de valence  $\Gamma_6$  et  $\Gamma_1$  (dégénérescence 2) est donné par l'énergie  $\Delta_{cr}$ . L'interaction spin-orbite conduit ensuite à la levée de dégénérescence de la bande  $\Gamma_6$  en une bande de trous lourds (HH)  $\Gamma_8$  et de trous légers (LH)  $\Gamma_7$ . La bande de valence découplée par le champ cristallin devient de symétrie  $\Gamma_7$ . Les excitons formés à partir de ces bandes de valence sont appelés excitons A, B et C.

---

### 1.2.2. Effets de la réduction de la dimensionnalité

Dans un semiconducteur massif (3D), les porteurs sont libres de se déplacer dans les trois dimensions de l'espace. Les bandes d'énergie sont peuplées suivant une dispersion parabolique, comme le montre la figure 1.3.



**Figure 1.3.** Evolution de la densité d'états  $\rho(E)$  et de la structure de bande  $E(k)$  en fonction de la dimensionnalité du matériau. Un semiconducteur massif (3D), un puits quantique (2D), un fil quantique (1D) et une boîte quantique (0D).

La densité d'état nous permet de connaître le nombre d'états par unité d'énergie. Elle est en  $\sqrt{E}$  dans le cas d'un matériau massif (Tableau 1.1). Il est possible, dans un solide, de discrétiser le mouvement des électrons en restreignant l'espace dans lequel ils se déplacent à une taille inférieure à la longueur d'onde de Broglie donnée par :

$$\lambda_B = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m_e^*kT}}$$

Pour un électron de la bande de conduction,  $m_e^*$  est la masse effective de l'électron,  $\hbar$  est la constante de Planck et  $kT$  son énergie thermique. Si on restreint le mouvement de l'électron sur des distances inférieures ou égales à cette longueur  $\lambda_B$  suivant une ou deux directions, l'énergie des niveaux électroniques est quantifiée suivant ces directions de confinement.

Dimension	Densité d'états	Energie
3D	$\rho_{3D}(E) = \frac{m^* L_x L_y L_z}{\pi^2 \hbar^3} (2m^* E)^{1/2}$	$E = \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$
2D	$\rho_{2D}(E) = \frac{m^* L_x L_y}{\pi \hbar^2} \sum_{n_z} \theta(E - E_{n_z})$	$E = \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x^2 + k_y^2) + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^*} \left(\frac{n_z}{h_z}\right)^2$
1D	$\rho_{1D}(E) = \frac{L_x}{\pi} \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2}} \sum_{n_y, n_z} \frac{1}{\sqrt{E - E_{n_y} - E_{n_z}}}$	$E = \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x^2) + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^*} \left\{ \left(\frac{n_y}{h_y}\right)^2 + \left(\frac{n_z}{h_z}\right)^2 \right\}$
0D	$\rho_{0D}(E) = 2 \sum_{n_x, n_y, n_z} \delta(E - E_{n_x} - E_{n_y} - E_{n_z})$	$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^*} \left\{ \left(\frac{n_x}{h_x}\right)^2 + \left(\frac{n_y}{h_y}\right)^2 + \left(\frac{n_z}{h_z}\right)^2 \right\}$

**Tableau 1.1** Expressions de la densité d'états  $\rho(E)$  et de l'énergie en fonction de la dimensionnalité du matériau dans le cas des barrières de potentiel infinies.  $\theta$  est la fonction marche de Heaviside et  $\delta$  est la fonction de Dirac.  $m^*$  est la masse effective du matériau du vecteur d'onde associé à l'énergie cinétique de particule libre ( $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$ ) et des dimensions du système ( $L_x, L_y, L_z$ ).  $n_x, n_y$  et  $n_z$  sont des entiers.

Les propriétés des nanostructures dépendent aussi du rapport du rayon de la nanostructure (R) au rayon de Bohr du semiconducteur massif dont l'expression est :

$$a_B = a_0 \varepsilon_r \frac{m_0}{\mu}$$

Où  $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$  est le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène,  $\varepsilon_r$  la constante diélectrique du matériau,  $m_0$  la masse de l'électron et  $\mu$  la masse effective réduite.  $a_B$  vaut environ 9 nm dans InP ZB.

Le confinement quantique est ainsi classifié en 3 régimes [Efros 2000] :

- Le fort confinement: il est atteint lorsque  $R \ll a_B$
- Le confinement intermédiaire: il est atteint lorsque  $R \approx a_B$
- Le faible confinement: il est atteint lorsque  $R \gg a_B$ .

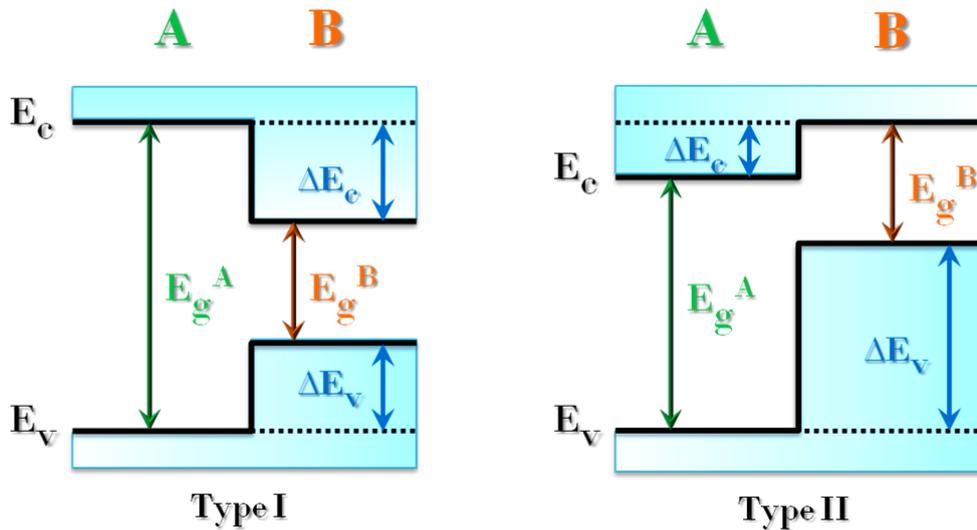
## 1.2.3. Les hétérostructures semiconductrices

### 1.2.3.1. Les structures 2D

Dans le cas d'un matériau 2D, appelés puits quantique (PQs), les porteurs sont confinés dans une direction de l'espace (z par exemple). L'effet direct est d'avoir une discrétisation des niveaux d'énergie ( $E_{n,z}$ ) suivant cette

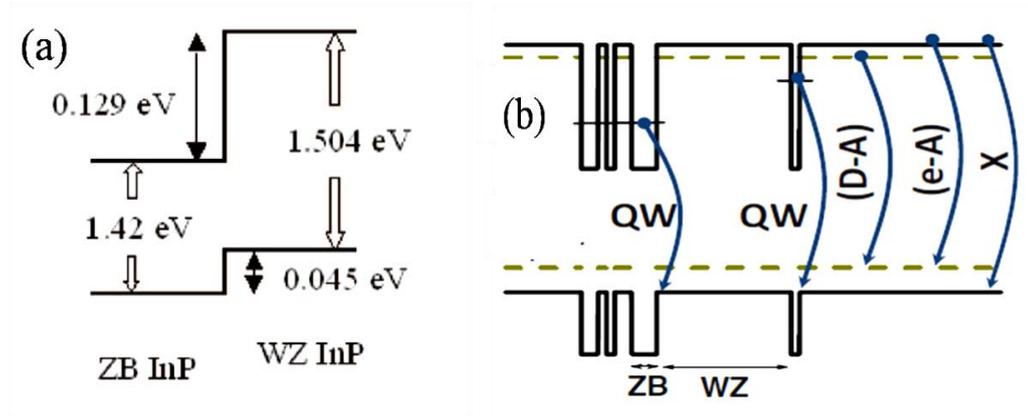
même direction, tout en conservant un comportement massif suivant les deux autres directions.

Dans le cas d'un semiconducteur en phase ZB, ceci traduit aussi par la levée de dégénérescence des bandes de trous lourds et de trous légers au centre de la zone de Brillouin du fait que  $m_{hh} \neq m_{lh}$ . L'effet du confinement se manifeste également par une modification importante de la densité d'état comme le montre la figure 1.3. Couramment cette densité d'état est assimilée à des marches d'escalier. Une hétérostructure à PQ est constituée d'une fine couche d'un matériau B pris en «sandwich» entre deux barrières d'un matériau A de largeur de bande interdite plus importante. On note  $\Delta E_V$  et  $\Delta E_C$  la discontinuité des bandes de valence et de conduction, respectivement. Selon le confinement des porteurs, il existe plusieurs types de puits quantiques, les deux principales configurations sont présentées sur la figure 1.4.



**Figure 1.4.** Les principales types d'hétérojonctions entre deux semiconducteurs A et B ayant des énergies de bande interdite  $E_g^A$  et  $E_g^B$ .  $E_c$  et  $E_v$  désignent la bande de conduction et la bande de valence.  $\Delta E_c$  et  $\Delta E_v$  sont les discontinuités de bande de conduction et de valence, respectivement.

Le type I est caractérisé par un confinement des électrons et des trous dans le même matériau alors que pour le type II les porteurs sont spatialement séparés dans deux matériaux différents. Comme nous l'avons mentionné précédemment, sous forme de NFs, les matériaux III-V peuvent exister aussi bien en phase WZ que ZB avec des énergies de bande interdite différentes. Des études ont montré que l'alternance ZB/WZ conduit à un alignement de bande de Type II telles que schématisé sur la figure 1.5(a) pour les NFs InP [Bao 2008, Hadj Alouane 2012].



**Figure 1.5.**

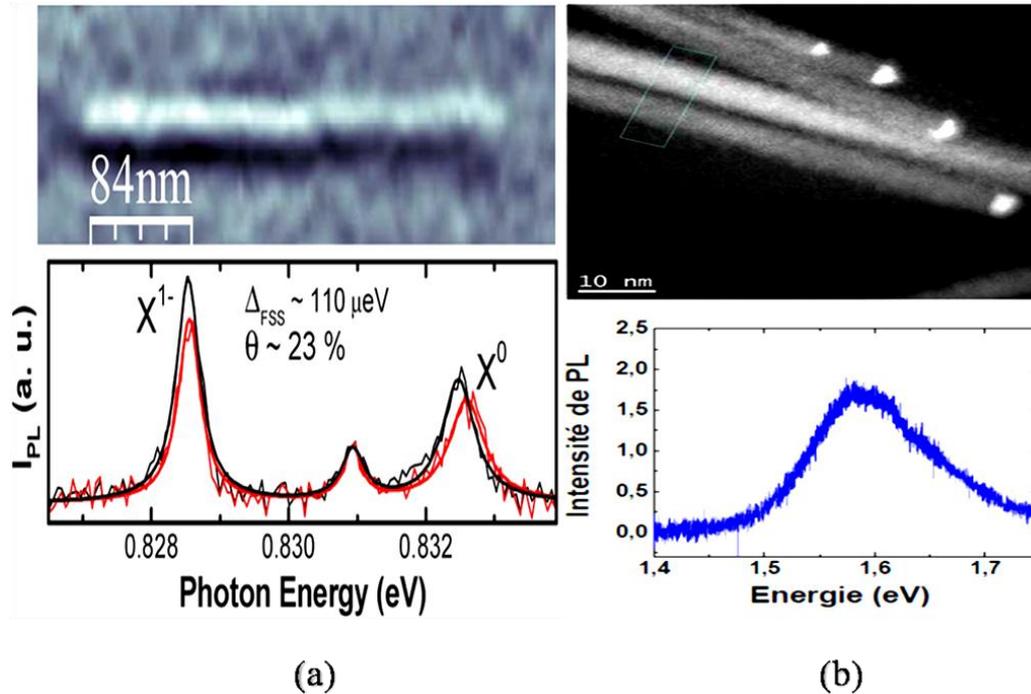
(a) Alignement des bandes de l'InP ZB et WZ massif à  $10k$  [Bao2008].

(b) Le profil énergétique des multi-puits quantique d'InP avec les deux phases ZB et WZ et les différentes recombinaisons possible. [Gadret 2010].

### 1.2.3.2. Les structures 1D

Dans le cas d'un matériau 1D, il existe un confinement dans deux directions de l'espace ( $x$  et  $y$  par exemple). On observe pour ce type de structure une discrétisation suivant deux directions de l'espace et la densité d'état autour du gap se restreint à un pic élargi assimilé à des dents de scie (Figure 1.3).

Alternativement, ces objets peuvent être définis comme des structures qui ont une épaisseur ou un diamètre limité à une dizaine de nanomètres ou moins, et une longueur sans contrainte. Il existe des nano-objets 1D de morphologies et des structures différentes : les fils quantiques généralement formés parallèlement à la surface de substrat (Figure 1.6-a) et les nanofils dont l'axe est la direction de croissance cristalline (Figure 1.6-b). Or un fil de dimension nanométrique ne présente pas forcément des effets quantiques.



**Figure 1.6.**

(a) En Haut : Image AFM de fil quantique InAs/InP. En bas : Spectres de PL polarisés à 5.5K d'un fil quantique unique suivant les directions parallèle (spectre noir) et perpendiculaire (spectre rouge). Le taux de polarisation linéaire est de l'ordre de 23% [Alen 2008].

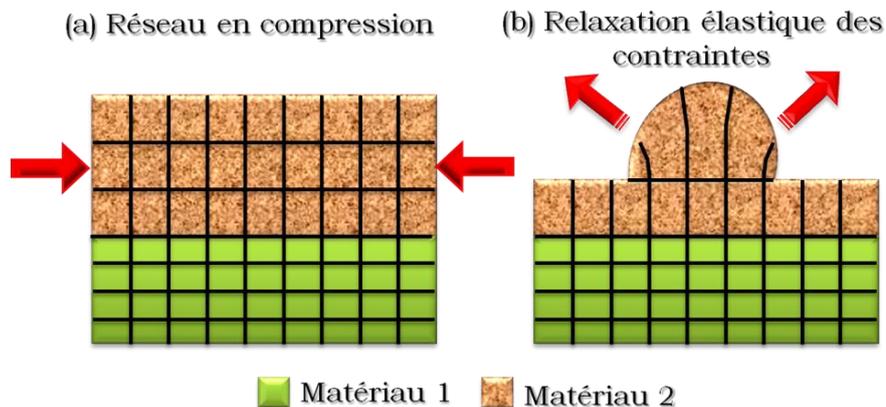
(b) En haut : Image TEM de NFs d'InP de faible diamètre (7-10 nm). En bas : Spectre de PL à 14K des NFs d'InP de faible diamètre [Naji 2010].

### 1.2.3.3. Les structures 0D

Le confinement spatial ultime des porteurs dans les trois dimensions de l'espace est obtenu dans les structures à BQs ; la densité d'état autour du gap devient alors totalement discrète (dispersion "0D"). Il est important de noter qu'expérimentalement, la fabrication de structures de faible dimensionnalité est souvent associée à une diminution du volume actif. La baisse de dimensionnalité entraîne une modification de la forme de la densité d'états, tandis que la diminution du volume actif réduit le nombre d'états disponibles. Ce sont ces deux changements de la densité d'états autour du gap qui modifient les propriétés d'émission. Dans une BQ, le confinement tridimensionnel des porteurs entraîne la discrétisation des niveaux d'énergie des états de valence et de conduction. Pour cette raison, les BQs sont souvent comparées à des atomes artificiels.

### a) Elaboration des BQs

Différentes méthodes de fabrication existent pour réaliser des BQs. La première méthode étudiée au début des années quatre-vingt, a été la fabrication de BQs par lithographie et gravure de PQs. Cette méthode présentait toutefois plusieurs inconvénients: il était difficile d'atteindre de faibles dimensions latérales ( $< 20$  nm) et leur surface souffrait de nombreux défauts nuisibles pour les propriétés optiques. De plus, ce procédé était lourd à mettre en place, peu reproductible et onéreux. Aujourd'hui, la fabrication des BQs semiconductrices se fait essentiellement par croissance auto-assemblée selon le mode de croissance Stranski-Krastanov (SK) dans des réacteurs d'EJM ou de dépôts chimiques en phase vapeur d'organométalliques (MOCVD). Elle consiste à utiliser un mode de croissance de couches monocristallines contraintes par une différence de paramètre de maille avec le substrat, qui conduit spontanément à la formation d'îlots tridimensionnels dits « îlots quantiques » (Figure 1.7). C'est une méthode directe de fabrication de nanostructures quantiques.



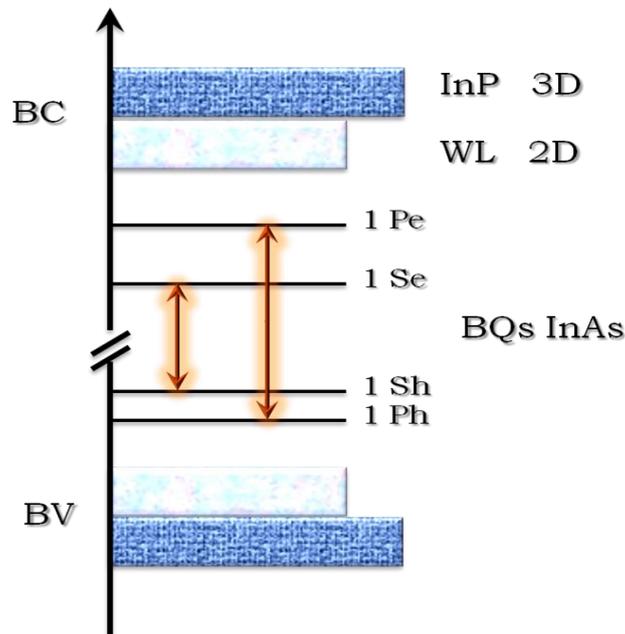
**Figure 1.7.** Principe de croissance des BQ.

(a) dépôt du matériau 2 en compression, car en léger désaccord de maille avec le matériau 1.

(b) relaxation élastique des contraintes et formation d'une BQ.

### b) Etats électroniques

La structure électronique d'une BQ est discrète ce qui leur vaut parfois l'appellation d' "atomes artificiels". La Figure 1.8 est une représentation schématique des états de conduction et de valence d'une BQs de type InAs/InP possédant une symétrie de révolution autour de l'axe de croissance.

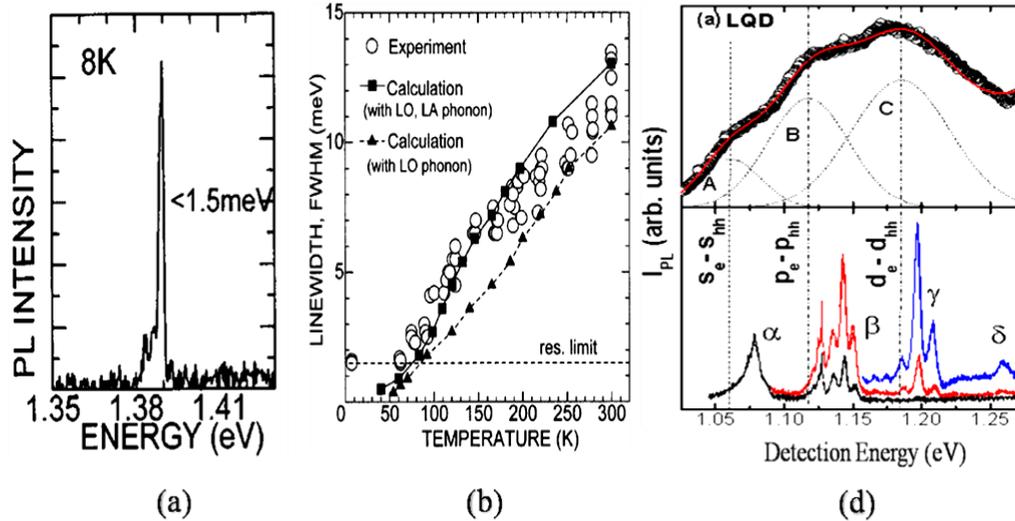


**Figure 1.8.** Etats électroniques dans des BQs InAs/InP de symétrie de révolution [Enderlin 2010]. Les flèches représentent les transitions optiques permises.

Les bandes noires et grises représentent les continuums 3D du InP (matériau barrière) et 2D de la couche de mouillage des BQs (Wetting Layer, WL). Le nombre de niveaux discrets (S, P...) au sein de la boîte et leur position en énergie dépendent fortement de la géométrie de celle-ci. Les transitions permises entre niveaux interbandes sont les transitions entre états de même symétrie (représentées par les flèches sur la figure 1.8).

### c) Largeur homogène et inhomogène

Les atomes possèdent une densité d'états constituée de pics de Dirac de largeurs homogènes  $\Gamma(T)$  de quelques  $\mu\text{eV}$  [Cohen 1973, Diu 1989]. Des études de spectroscopie optique de boîtes uniques isolées ont révélé des largeurs de raies homogènes à basse température de l'ordre de la dizaine de micro-eV [Richter2010, Jöns2013] à quelques centaines de micro-eV (Figure 1.9-a) [Matsuda2000, Matsuda2001] et s'élargissant jusqu'à quelques meV à température ambiante (Figure 1.9-b). Cet élargissement homogène important à haute température [Bayer2002] est une première limitation dans l'analogie entre BQs et atomes artificiels.



**Figure 1.9.**

(a) Spectre de PL d'une BQ unique réalisé par des techniques de microscopie à champ proche (SNOM) à 8K.

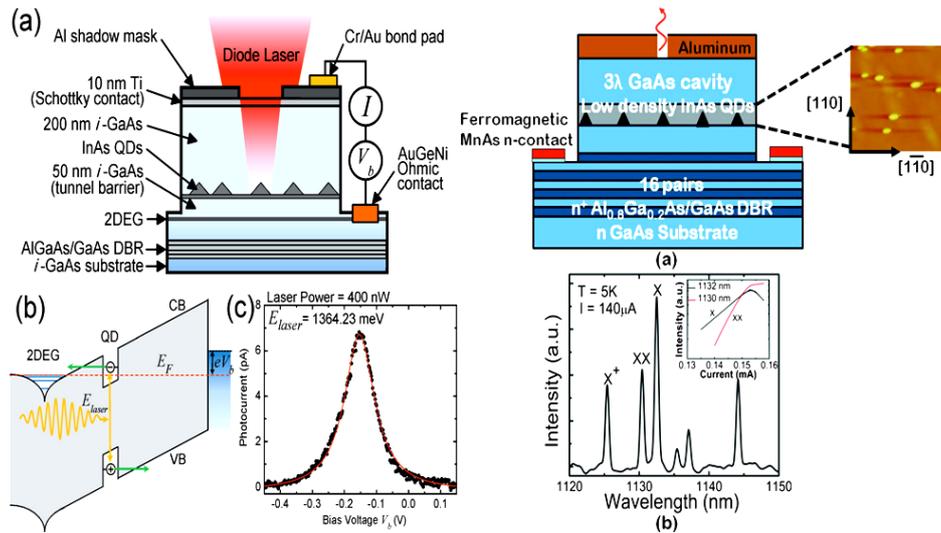
(b) Evolution de la largeur à mi-hauteur de ce signal de luminescence en fonction de la température [Matsuda 2001].

(c) En haut : spectre de PL d'un ensemble des BQs (Macro PL) de différents tailles à 77k, en bas : spectre de  $\mu$ PL pour chaque famille de BQs [Matutano 2008].

Dans la plupart des cas, les différentes techniques de croissance ne peuvent éviter une certaine dispersion en taille des boîtes. En spectroscopie optique, si on sonde un grand nombre de BQs on observe un élargissement important des pics ayant un profil gaussien et on parle cette fois de largeur inhomogène (Figure 9-c) [Grundman 1995, Marzin 1994]. Cet effet propre aux BQs, lié cette fois-ci à leur dispersion en taille, contrarie les chances d'obtenir des propriétés atomiques à l'échelle du dispositif optoélectronique.

#### d) Applications

Depuis la première observation de BQs semiconductrices il y a presque un quart de siècle, celles-ci ont suscité sans cesse un intérêt grandissant. Leurs propriétés électroniques et optiques exceptionnelles ainsi que leur facilité d'intégration permettent d'envisager leur utilisation comme zone active (Figure 1.10) dans de nombreux dispositifs optoélectroniques en remplacement des PQs 2D actuellement utilisés [Basu2008, Bhattacharya 2010, Mar 2011, Bhattacharya 2011]. Une amélioration des performances est attendue pour la plupart des composants, principalement dans le domaine des télécommunications optiques, tels que les diodes lasers, amplificateurs optiques et photodétecteurs.



**Figure 1.10.**

*A gauche :*

- (a) Représentation schématique d'une photodiode n-i-Schottky à base des BQs.
- (b) Diagramme énergétique utilisant un laser à excitation résonante.
- (c) spectre de photocourant d'un exciton neutre. [Mar 2011].

*A droite :*

- (a) un monoplan de BQs InAs/GaAs de très faible densité insérée dans une diode microcavité.
- (b) spectre d'électroluminescence confirmant la présence des transitions excitoniques. [Bhattacharya 2011]

Pour optimiser la performance d'un dispositif, comme la sensibilité de détecter à une longueur d'onde particulière, les spectres de photoluminescence (PL) devraient être aussi étroits que possible. La production des BQs avec l'uniformité la plus haute possible est un problème majeur de ce secteur et a constitué un large champ d'investigation durant la dernière décennie. La démonstration depuis quelques années [Liu 2005], de prototypes de diodes superluminescentes à base de BQs InAs/GaAs ayant une bande d'émission d'une centaine de nm a dynamisé la recherche visant l'utilisation des BQs intentionnellement dispersées en tailles et en compositions pour la réalisation d'émetteurs et de détecteurs multi-longueurs d'ondes. Toutefois, il a été observé que l'interdiffusion des BQs "Quantum dot intermixing" (QDI) améliorerait l'uniformité de la taille et permet de sélectionner des longueurs d'onde d'émission précises. En effet, par cette méthode, il est possible de contrôler de manière reproductible les propriétés des boîtes quantiques après croissance épitaxiale ouvrant la voie à des nouvelles générations de dispositifs optoélectronique tels que les diodes superluminescentes, les détecteurs large bande. Cela a dynamisé la recherche de nouvelles techniques pour accomplir ces tâches complexes.

Une deuxième méthode consiste à utiliser un nouveau type de BQs avec une géométrie particulière et un nouveau mode de croissance : il s'agit d'une BQ insérée dans un nanofil. En effet, dans le cas de sauts de composition le long d'un nanofil, les contraintes induites par les variations de paramètres de maille entre matériaux successifs peuvent se relaxer spontanément par une déformation élastique de la surface libre latérale, et il est possible d'obtenir des BQs parfaitement positionnées. Par ailleurs la taille des BQs peut être facilement contrôlée via le temps d'exposition à un type d'élément durant la croissance, ce qui permet de réaliser des dispositifs originaux et innovants tels que des nanodiodes électroluminescentes avec localisation contrôlée des sources de lumière.

A la prochaine section, nous présentons les enjeux liés à l'ajustement des propriétés de ces objets 0D utilisés dans ce travail dans le but de contrôler leurs émissions optiques.

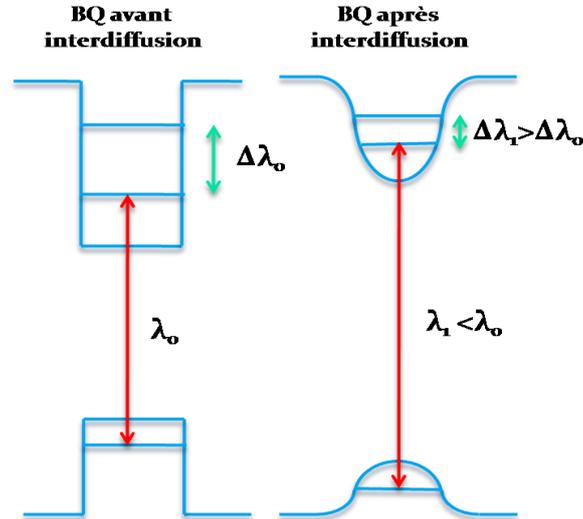
### 1.3. Ajustement ex-situ des propriétés des BQs par l'interdiffusion atomique

Les BQs sont en effet formées par croissance auto-organisée, et souffrent d'un manque de contrôle concernant leur taille et leur localisation. La dispersion de taille provoque un élargissement inhomogène des spectres d'émission des populations de BQs, et hypothèque ainsi l'utilisation de ces nanostructures dans des micro-sources laser à bas seuil par exemple. Alors que le système InAs/GaAs conduit à une population d'îlots assez isotropes, les morphologies des îlots fabriqués sur InP sont variées : des boîtes, des bâtonnets ou même des fils quantiques [Gonzalez 2000, Li 2001, Brault 2002]. Cette souplesse spécifique au système InAs/InP provient principalement de son faible désaccord de maille.

De plus, depuis que les BQs semiconductrices ont montré des effets quantiques très intéressants, leurs utilisations pour couvrir des gammes de longueur d'onde de plus en plus larges ou pour sélectionner des longueurs d'onde d'émission précises n'ont fait qu'augmenter, ouvrant la voie à de nouvelles générations de dispositifs optoélectroniques à base des BQs tels que les diodes superluminescentes, les détecteurs large bande. Cela a dynamisé la recherche de nouvelles techniques pour accomplir ces tâches complexes. La technologie d'interdiffusion à l'interface est un processus de choix pour l'ingénierie de bande d'énergie dans les systèmes à basse dimensionnalité.

### 1.3.1. Principe de l'interdiffusion

L'interdiffusion des atomes aux interfaces BQs/barrières modifie la composition chimique des BQs. Suite à l'interdiffusion atomique, les BQs subissent un changement de composition et de taille affectant ainsi la forme et la hauteur de barrière de confinement.



**Figure 1.11.** Forme et structure de bande des BQs non interdiffusées (à gauche) et BQs interdiffusées (à droite).

Cette modification morphologique influe sur les propriétés électroniques et optiques des BQs et on observe une augmentation de l'énergie de gap, donc un décalage vers le bleu de la longueur d'onde des raies d'émission des BQs et une diminution de l'énergie intra-bandes (figure 1.11).

### 1.3.2. Les différents techniques d'interdiffusion

#### 1.3.2.1. Le recuit thermique rapide (RTA)

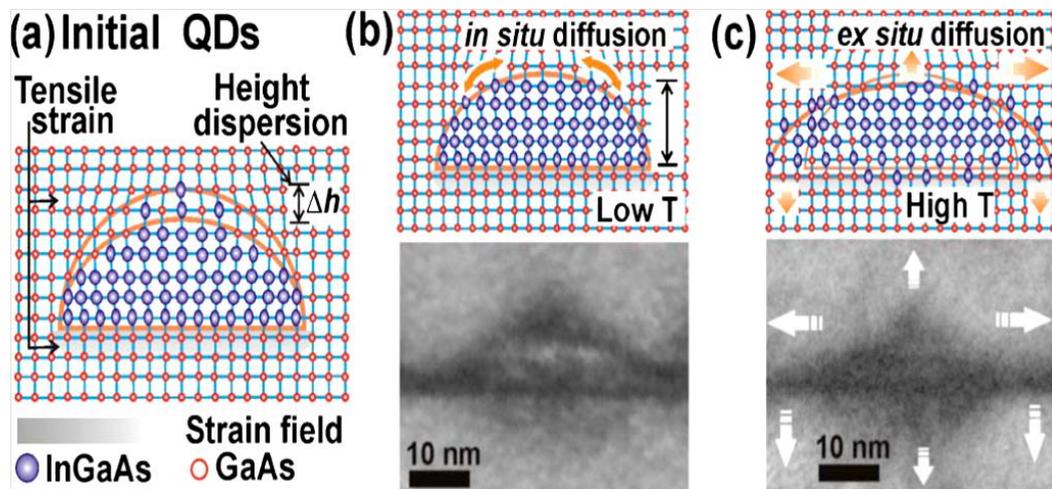
Le recuit thermique rapide (Rapid Thermal annealing, RTA) est l'une des techniques d'interdiffusion les plus simples et les plus efficaces pour l'optimisation de la qualité de l'intégralité de la surface des structures après croissance. En effet, le traitement thermique après la croissance a été utilisé pour modifier les propriétés structurales et optiques des BQs auto-organisées. Le recuit favorise l'échange de matière entre les BQs et le matériau barrière. Ce phénomène est bien maîtrisé, il permet l'interdiffusion des atomes III/V à

l'interface BQs/barrières d'où la variation de la taille et la forme des BQs [Xu 1998]. Il est gouverné par la relation [Malik 1997].

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

avec  $E_a$ ,  $D_0$  et  $k_B$  sont respectivement l'énergie d'activation, la constante de diffusion et la constante de Boltzmann. D'une part, le phénomène dépend fortement de la température. D'autre part, il existe une énergie d'activation qui dépend entre autres de la contrainte de l'environnement immédiat de la boîte, donc de sa composition et de sa géométrie. Enfin, le coefficient  $D_0$  dépend de la nature des matériaux dans lesquels les éléments III et V diffusent. Ce formalisme nous permet de prédire l'évolution des BQs en fonction de la température et de la durée du recuit. La barrière de diffusion  $E_a$  est inversement proportionnelle à la contrainte accumulée dans les boîtes, qui dépend elle-même de leur taille ; la diffusion des matériaux est donc plus importante dans les grosses boîtes que dans les petites. Or, comme nous le verrons par la suite, l'énergie de la bande interdite des BQs varie avec leur taille et leur composition.

Les grosses boîtes ont une bande interdite plus petite. Compte tenu du fait que la diffusion est plus importante pour les grosses boîtes, l'augmentation de leur bande interdite est plus importante que pour les plus petites ; leur bande interdite se décale vers celle des petites boîtes, et la largeur à mi-hauteur du spectre d'émission s'en trouve ainsi rétrécie. Les effets plus fins du recuit sur la géométrie même des boîtes peuvent être prédits en considérant que la diffusion suit les champs de contraintes (figure 1.12).



**Figure 1.12.** Illustration schématique de processus de l'interdiffusion des BQs InGaAs :

(a) BQs non-interdiffusé

(b) Interdiffusion in-situ au cours de l'encapsulation des BQs par le GaAs.

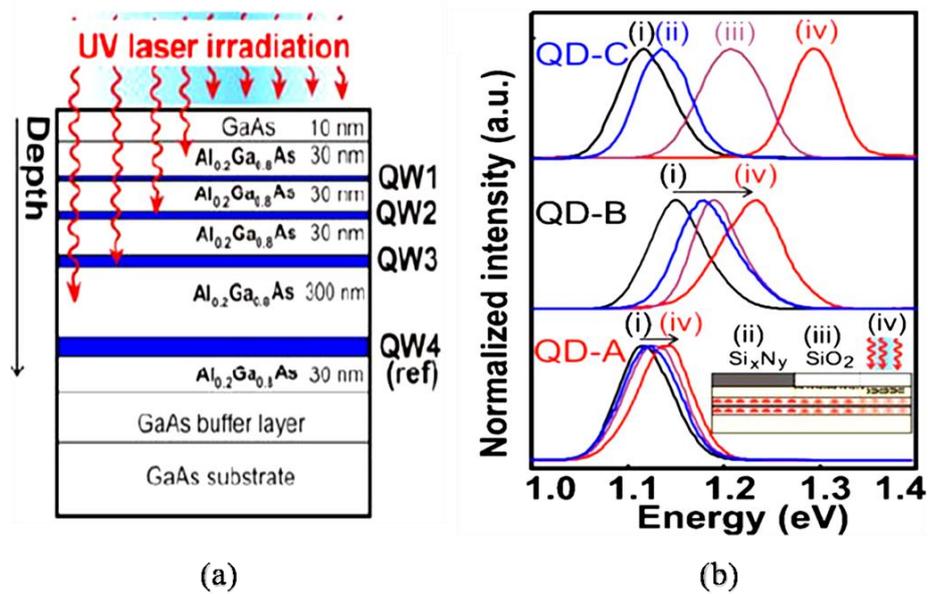
(c) Interdiffusion ex-situ suivant les trois directions de l'espace à haute température de recuit [Djie 2006-a].

La diffusion est plus importante dans le plan que suivant l'axe de croissance et elle dépend aussi du gradient de concentration des espèces dans le cristal. Elle devient négligeable lorsque le profil est gaussien, ce qui induit une saturation de ses effets avec le temps de recuit. Généralement on trouve deux types de recuit : soit in-situ dans le bâti d'épitaxie, soit ex-situ dans un four thermique rapide dit four RTA. Ce dernier, très utilisé dans la technique d'interdiffusion, consiste à chauffer des lampes halogènes dans un four, permettant une montée rapide en température. Cette méthode permet donc d'effectuer des recuits de très courtes durées à des températures relativement élevées. Le choix de l'intervalle de température et du temps de recuit permet d'ajuster les propriétés optiques et électroniques des BQs. Jolley et al. [Jolley 2008] ont montré que, parmi les avantages accomplis par la technique du recuit thermique rapide appliqué dans les régions actives des photodétecteurs infrarouges à base des BQs (QDIPs), c'est la possibilité d'augmenter la gamme spectrale de détection et la sensibilité en faisant augmenter la température de recuit. Mais cette technique est peu utilisée à cause de l'absence de contrôle spatial du degré d'interdiffusion. Elle devient très efficace, une fois combinée avec d'autres techniques, tel que l'implantation ionique.

### 1.3.2.2. L'irradiation par laser (Laser Induced desordering LID)

---

L'interdiffusion par cette technique est effectuée par un recuit induit par une irradiation locale avec un faisceau laser (Figure 1.13). Cette technique part du même principe que le RTA avec l'avantage qu'elle peut s'appliquer localement. Dubowski et al. ont montré qu'en irradiant des BQs InAs/GaAs à l'aide d'une source laser continue: yttrium-aluminium-garnet (YAG), on peut ajuster la structure électronique des BQs [Dubowski 2000]. Plus récemment, Djie et al. [Djie 2006-c] ont montré que l'irradiation laser d'une structure couverte de SiO<sub>2</sub> (Figure 13-b) présente un décalage vers le bleu supérieur à ceux obtenus par l'encapsulation de SiO<sub>2</sub> ou par irradiation laser seulement.



**Figure 1.13.**

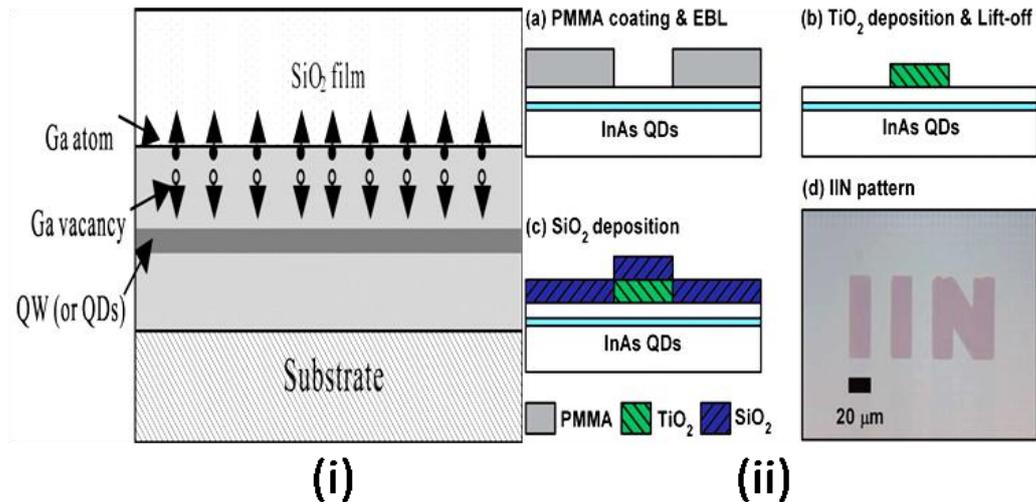
(a) Schéma de procédé d'interdiffusion sélective d'une structure à multi-PQs GaAs/AlGaAs par irradiation locale des faisceaux laser UV [Djie 2006-b].

(b) Spectres de PL mesurés à 77K de différents types de BQs (A, B et C). (i) BQs avant interdiffusion, après RTA des BQs recouvertes de (ii)  $\text{Si}_x\text{N}_y$  et (iii)  $\text{SiO}_2$ , (iv) après irradiation laser des BQs recouverte de  $\text{SiO}_2$  [Djie 2006-c].

Cette technique reste imprécise quant au contrôle spatial du degré d'interdiffusion. La résolution est liée à la taille de laser d'excitation ainsi elle souffre d'un manque de reproductibilité.

### 1.3.2.3. L'encapsulation diélectrique (Impurity Free Vacancy Disordering IFVD)

Le principe de cette technique est d'introduire des lacunes en surface de l'échantillon et de faire diffuser celles-ci vers les BQs par recuit thermique. On dépose d'abord une couche diélectrique ( $\text{SiO}_2$  ou  $\text{TiO}_2$ ) sur la structure. Suite à l'application d'un RTA, les atomes migrent vers la couche diélectrique en laissant derrière eux des lacunes. Ces lacunes diffusent pendant le RTA vers la région des BQs pour produire l'interdiffusion compositionnelle aux interfaces BQs/barrières (figure 1.14-i).



**Figure 1.14.**

(i) schéma de procédé d'interdiffusion par l'encapsulation diélectrique [Fu 2004].

(ii) (a-c) processus de lithographie pour définir des zones avec différents degrés d'interdiffusion. (d) image d'un microscope optique : IIN c'est après RTA d'une zone recouverte de SiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>, ailleurs c'est la zone après RTA de SiO<sub>2</sub> seulement [Lee 2009]

L'IFVD est une technique fameuse pour l'interdiffusion des BQs car elle présente plusieurs avantages. Avec cette technique, l'interdiffusion est effectuée sans introduction d'impuretés dans le volume. Ceci conserve une haute qualité du cristal et maintient une faible propagation des pertes optiques. De plus, l'interdiffusion peut être spatialement sélective (Figure 1.14-ii). En effet, selon le type de la couche diélectrique utilisée, on peut activer ou inhiber le processus d'interdiffusion. Fu et al. montrent pour une structure à BQs InGaAs/GaAs que l'utilisation d'une couche diélectrique de SiO<sub>2</sub> améliore l'interdiffusion alors que le TiO<sub>2</sub> la limite [Fu 2005]. Cette technique est simple et peu coûteuse. Malgré ces avantages importants, elle présente toujours un manque de reproductibilité à cause de la difficulté à déposer une couche diélectrique de même porosité.

#### 1.3.2.4. L'implantation ionique

L'implantation ionique est devenue la technique la plus répandue pour l'interdiffusion des BQs dont les principes de base ont été élaborés en 1954 par Shockley (Bell Laboratories). L'implantation ionique est un processus générique qui consiste à bombarder un matériau cible avec des ions d'une impureté spécifique. Des atomes sont ionisés, accélérés et projetés sur un matériau dans lequel se produisent de nombreuses collisions avec les atomes cibles. Les ions

subissent alors une perte graduelle d'énergie, jusqu'à ce qu'ils s'arrêtent à une certaine profondeur. La profondeur moyenne est contrôlée par l'énergie d'accélération. La dose d'ions implantés est fixée par le courant ionique et la durée de l'implantation. Le principal effet secondaire est la création de défauts ponctuels ou étendus dans le matériau dus principalement aux collisions. Un traitement thermique est ensuite nécessaire, afin d'éliminer ces défauts par diffusion. On remarque qu'on peut ajuster les paramètres d'implantation pour que cette technique permette le contrôle du degré d'interdiffusion des nanostructures :

1- L'angle d'implantation (ou du faisceau d'ion par rapport à la surface de la cible) est généralement choisi pour minimiser l'effet de canalisation [Barba 2005]. En fait, le phénomène de canalisation est souvent limité au maximum. Le matériau est désorienté par rapport au faisceau incident, de telle manière que le faisceau 'voit' le monocristal comme s'il était amorphe.

2- L'énergie d'implantation : les ions peuvent être accélérés sous une tension de quelques keV (implantation plasma) à quelques MeV (implantation haute énergie). Dans notre cas on s'intéresse aux faibles énergies (5 à 500 KeV). Le choix de l'énergie se trouve imposé par la localisation en profondeur, du maximum de défauts à créer. Des groupes ont choisi une énergie d'ion pour créer des défauts dans une couche sacrificielle [Salem 2005] ou dans la couche cap [Dion 2007] et d'autre pour créer des défauts dans toute la structure et plus précisément dans la couche active des BQs [Ilahi 2006, Barik 2007, Li 2008].

3- L'espèce d'ions est un facteur important pour l'implantation ionique. En effet, Ahmed et al. ont montré que la taille et la masse des ions ont une grande influence sur le type et le profil de défauts créés dans la structure [Ahmed 2005] et que les ions légers tels que les protons génèrent des défauts ponctuels ce qui augmente l'interdiffusion. Ilahi et al. ont montré qu'un maximum de décalage de la raie d'émission des structures BQs InAs/GaAs de 131 meV pouvait être obtenu pour une dose de protons de  $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  [Ilahi 2006]. Pour les BQs InAs/InP, Li et al. ont montré que l'implantation avec l'ion de phosphore provoque un décalage vers les hautes énergies et un rétrécissement de pic d'émission plus grand que celui produit par implantation de protons pour la même concentration de déplacement atomique [Li 2008]. En effet, l'ion phosphore produit principalement des clusters de défauts. Par contre, les protons produisent des défauts ponctuels qui sont mobiles même à une température ambiante. En effet, un nombre considérable d'interstitiels et de sites vacants peuvent se recombinaison durant le processus d'implantation ce qui réduit la concentration de défauts ponctuels disponibles pour l'interdiffusion. L'implantation avec les ions de phosphore dans une couche sacrificielle limite l'introduction des impuretés dans la structure [Salem 2005].

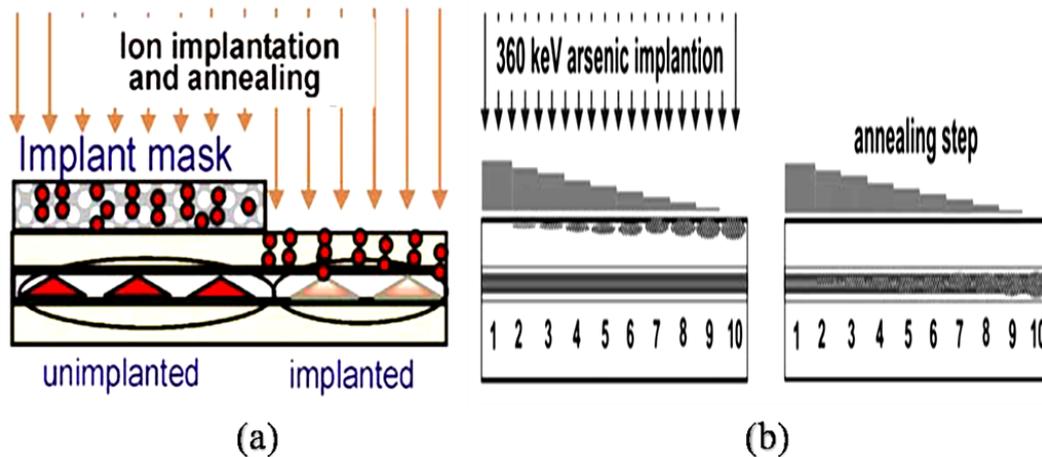
4- La dose d'implantation permet de contrôler le nombre de défauts créés dans la structure. Généralement le degré d'interdiffusion augmente avec l'augmentation de la dose d'implantation jusqu'à une dose où le décalage en énergie de la raie d'émission devient optimale. Pour des doses supérieures le décalage sature ou diminue à cause de la formation de défauts complexes qui inhibent l'interdiffusion [Salem 2005, Ilahi 2006].

5- La température d'implantation : suivant la nature de l'ion utilisé pour l'implantation, la température d'implantation peut améliorer ou diminuer l'interdiffusion. Avec l'implantation d'ions de Phosphore, une augmentation de la température d'implantation favorise l'interdiffusion par la réduction de la formation de défauts complexes et donc seuls les défauts ponctuels (lacunes) sont disponibles pour l'interdiffusion. Alors qu'avec l'implantation de protons, le degré d'interdiffusion diminue avec l'élévation de la température d'implantation. En effet, les défauts ponctuels peuvent se recombinaison avec les interstitiels à cause du recuit dynamique [Barik 2007].

L'interdiffusion effectuée par l'implantation ionique est toujours suivie d'un RTA. Le choix des conditions du RTA correspondant à la température de recuit la plus haute qui n'active pas l'interdiffusion thermique. Ceci permet d'examiner seulement le décalage énergétique produit par l'implantation qui induit l'interdiffusion [Ji 2003].

Comparée à d'autres techniques, L'implantation ionique présente un attrait particulier car elle permet de contrôler divers paramètres avec précision:

- La profondeur moyenne de l'espèce implantée par rapport à la surface en ajustant l'énergie d'accélération des ions.
- La quantité de l'espèce introduite en agissant sur le courant ionique et la durée d'exposition au faisceau.
- Le profil de l'espèce implantée en effectuant des implantations multiples à différentes énergies.
- La sélectivité spatiale en utilisant des masques d'implantation avec des formes et les épaisseurs convenables (Figure 1.15).



**Figure 1.15. Schéma**

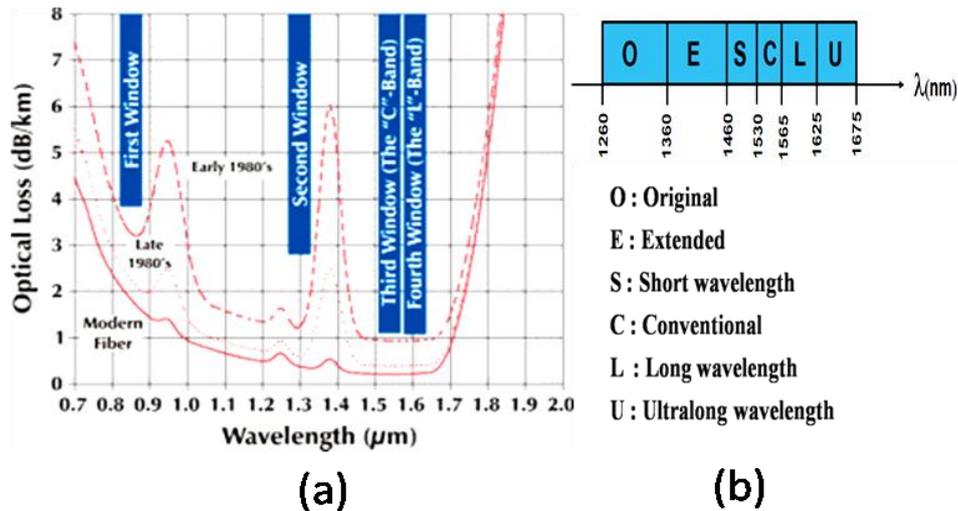
(a) Principe de l'implantation ionique sélective des BQs [Djie 2006-d].

(b) Principe de procédé d'interdiffusion graduelle par implantation ionique avec un masque de différents niveaux suivi d'un RTA [Ng 2003].

L'implantation ionique permet un contrôle précis des concentrations de défauts d'où un contrôle du degré d'interdiffusion avec une haute uniformité et une bonne reproductibilité. Cette précision permet en particulier la sensibilité d'un dispositif optoélectronique de détecter (d'émettre) à une longueur d'onde particulière et l'ajustement de la valeur du gain en courant.

### 1.3.3. Intérêts et applications

La réalisation des composants optoélectronique repose sur la croissance de matériaux semiconducteurs. Depuis quelques années, cette technique est maîtrisée et permet de réaliser de nombreux dispositifs tels que les lasers à cascade quantique et les photodétecteurs infrarouges à base des boîtes quantiques (QDIPs), qui trouvent essentiellement leurs applications dans le domaine de la télécommunication par fibre optique. Les pertes optiques dans une fibre optique de silice dépendent de la longueur d'onde du rayonnement injecté. La figure 16 présente l'évolution de l'absorption en dB/km des fibres optiques en silice.

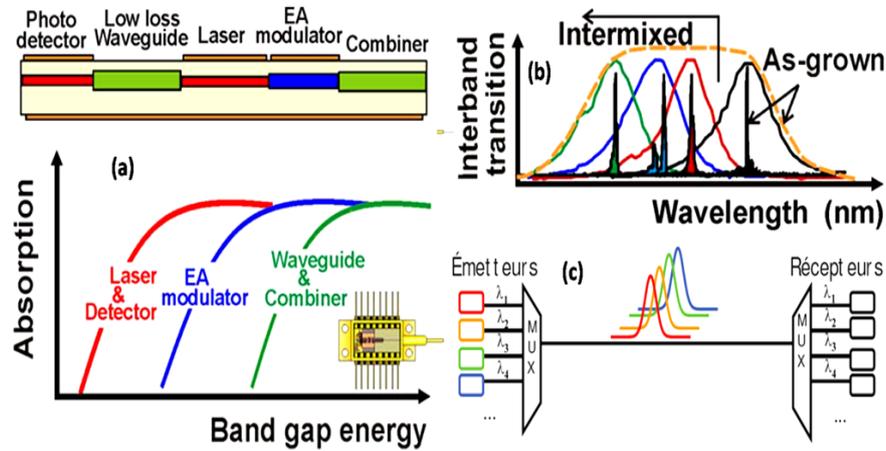


**Figure 1.16.**

(a) Profil de l'atténuation spectrale d'une fibre optique en silice en fonction de la longueur d'onde de la lumière injectée [Chauvin 2006].

(b) Les bandes de longueurs d'onde au niveau mondial normalisées par UIT.

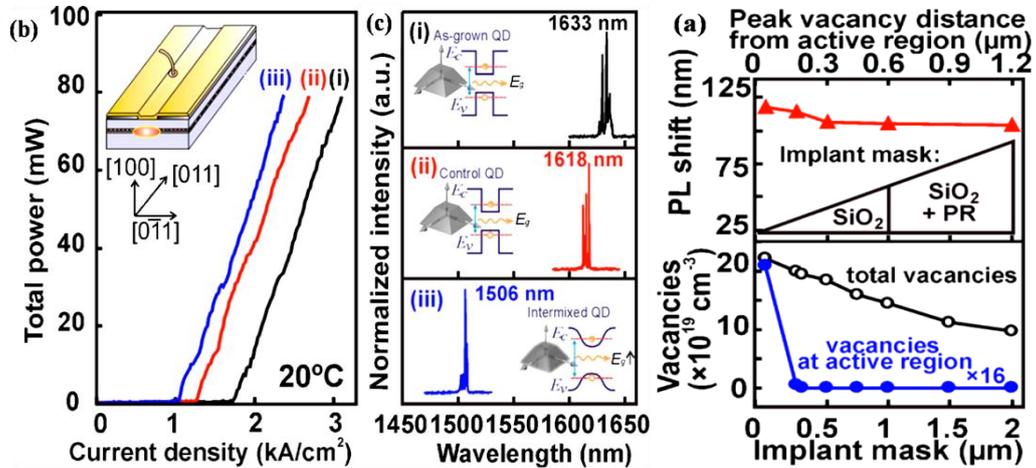
Celles-ci présentent un minimum d'absorption dans des bandes autour de 1.55 de 1.3  $\mu\text{m}$ . Ces deux zones étaient initialement séparées par le pic d'absorption de l'eau (pic OH). Les communications optiques se sont logiquement développées à 1,55  $\mu\text{m}$  (minimum d'atténuation de la fibre). Aujourd'hui, des fibres sont réalisées en s'affranchissant de ce pic d'absorption. L'Union internationale des télécommunications (UIT) a normalisé au niveau mondial les bandes de fréquences (et donc les longueurs d'ondes : bandes O-E-S-C-L-U) des fibres optiques selon le plan affiché dans la figure 16 (b). La complexité des systèmes de ce domaine évolue rapidement de façon à offrir plus de bande passante. L'intégration de composants photoniques avancés est requise pour la production de composants de haute qualité. L'interdiffusion induite par implantation ionique est une technique particulièrement intéressante permettant de satisfaire ces exigences spécifiques. Elle permet en outre une interdiffusion sélective, très recherchée pour l'intégration monolithique. En utilisant des techniques de masquage planaire établit sur une structure à puits quantiques ou à boîtes quantiques, des dispositifs avec différentes fonctionnalités peuvent être intégrés dans un seul échantillon. Introduits sur le marché depuis 2004, ces circuits intégrés photoniques (PICs) sont à présent largement déployés au sein des réseaux télécoms du monde entier, pour lesquels ils transmettent la voix, les données et l'Internet par fibre optique. Ces puces intègrent 60 périphériques dont des lasers à multi-longueur d'onde, les diodes superluminescent à large bande (Figure 1.17), des modulateurs et des multiplexeurs WDM (Wavelength Division Multiplexing) sur une paire de puces monolithiques d'une capacité totale par puce de 100 Gigabits/seconde (Gbits/s).



**Figure 1.17.**

- (a) *Circuit intégrés photoniques (PIC) [Djie 2008].*
- (b) *diode superluminescent et laser à multi-longueur d'onde.*
- (c) *multiplexeur WDM.*

Comme nous l'avons indiqué précédemment, il est possible de créer des dispositifs intégrés par interdiffusion des BQs en utilisant des masques d'implantation graduelle. Les différents niveaux de masques permettant de faire varier localement la quantité de défauts introduisent dans la structure, ce qui permet de contrôler l'amplitude de décalage en longueur d'onde.



**Figure 1.18.**

- (a) *Décalage énergétique du PL d'une structure à BQs InAs insérées dans un PQs d'InAlGaAs induit par implantation d'une dose d'azote fixe en utilisant un masque graduel de SiO<sub>2</sub>.*
- (b) *Amélioration du courant de seuil en fonction de degré d'interdiffusion : structure (i) non-interdiffusée (ii) partiellement-interdiffusée et (iii) interdiffusée.*
- (c) *émission laser à différents longueurs d'ondes de ces structures [Djie 2007].*

Djie et al. [Djie 2007] ont pu récemment réaliser une structure laser à multi-longueur d'ondes à BQs d'InAs insérées dans un PQ d'InAlGaAs par implantation ionique en utilisant un masque graduelle de SiO<sub>2</sub> suivit d'un RTA ce qui entraîne la modulation de l'énergie d'émission (figure 1.18). Ils ont noté une amélioration du courant de seuil ainsi qu'un décalage d'émission laser vers le bleu lorsque le degré d'interdiffusion augmente. Grâce à ce fort niveau d'intégration, ces systèmes optiques apportent des avantages considérables en termes d'évolutivité, de coûts, d'encombrement, de consommation et de fiabilité.

## 1.4. Insertion des BQs dans les nanofils

---

### 1.4.1. Historique

Historiquement, les premières observations de croissance de nanofils (NFs) remontent aux années 1964 où Wagner et Ellis remarquèrent que l'apport de silicium gazeux sur un substrat pollué par des dépôts métalliques pouvait induire la croissance de colonnes de silicium cristallin sous les particules de métal [Wagner 1964-a,b].

Ce phénomène était utilisé dans le but de détecter la présence de pollutions métalliques sur les échantillons. Ce n'est qu'en 1998 que l'équipe de Charles Lieber à l'université de Harvard [Morales 1998] utilisa le fait que le diamètre des colonnes est contrôlé par la taille de l'impureté métallique pour fabriquer volontairement des fils de silicium de diamètre nanométrique. Dès lors l'activité "nanofils" émergea, et à partir de 2000 [Duan 2000, Yu 2000] la croissance et l'étude de nanofils ont connu une envolée exponentielle.

---

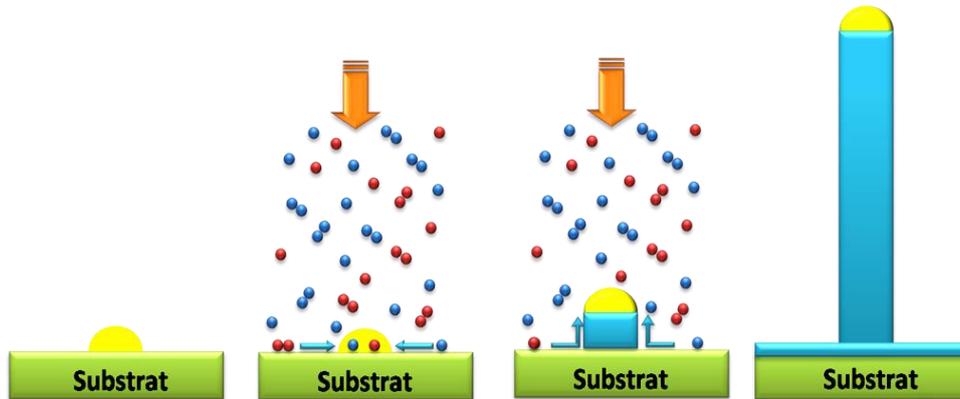
### 1.4.2. Généralités et états de l'art de la croissance des nanofils en mode VLS

#### 1.4.2.1. La croissance des NFs en mode VLS

---

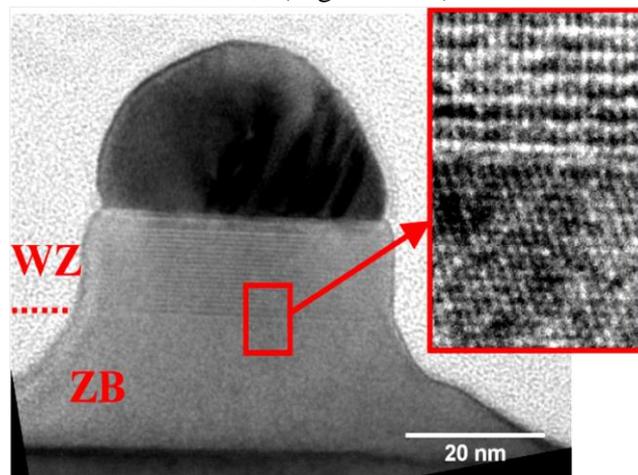
La méthode VLS est l'un des procédés de l'approche « Bottom-up » les plus souvent utilisés pour faire croître des NFs d'une qualité remarquable. Cette méthode consiste à déposer une gouttelette liquide d'un catalyseur sur un

substrat puis à injecter dans la chambre de croissance, sous forme gazeuse, les constituants du futur nanofil (figure 1.19).



**Figure 1.19.** Représentation schématique du processus de croissance VLS d'un NFs : Dépôt du catalyseur, puis les constituants de NFs sont injectés sous forme gazeuse qui incorporent dans la goutte et précipitent à la base pour former une tranche solide et cristalline. Puis, diffusion les ad-atomes diffusent vers l'interface liquide/solide sous l'effet d'un gradient de concentration et finalement les NFs se forment.

Ces derniers s'incorporent dans la gouttelette et précipitent à sa base pour former une tranche solide et cristalline. La croissance du NF continue ainsi à l'interface solide-liquide et la goutte reste au-dessus. Par ailleurs, la longueur des NFs ainsi obtenus dépend directement du temps et de la vitesse de croissance. Le diamètre est quand à lui fixé par le diamètre de la goutte. Comme nous l'avons mentionné précédemment, les analyses structurales des NFs III/V révèlent l'apparition surprenante de la phase cristalline WZ qui diffère de la phase stable ZB du matériau massif (Figure 1.20).



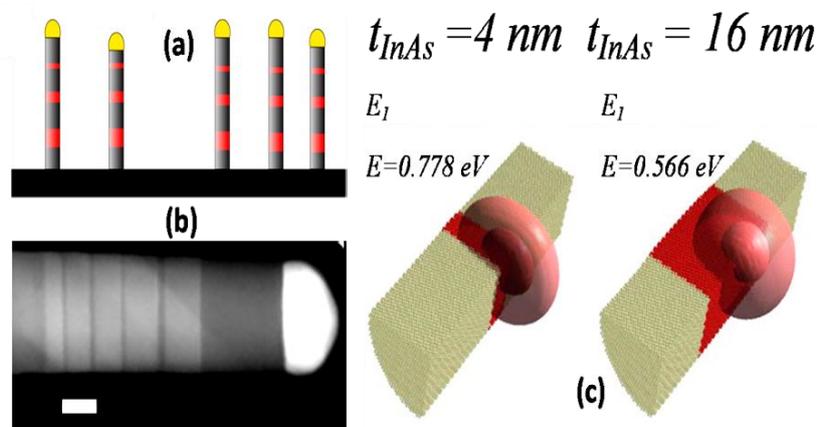
**Figure 1.20.** Images MET illustrant le début de la formation des nanofils : Transitions simultanées de forme et de structure cristalline au-delà d'une hauteur de 27 nm [Glas 2007].

Pour que cette méthode soit réellement utilisée dans la conception des composants de la nanoélectronique, il faut nécessairement maîtriser la production à grande échelle. Le challenge actuel est de réussir la croissance calibrée d'un grand nombre de nanofils de bonne qualité structurale. Les avantages majeurs de la technique VLS est que l'on peut réaliser des hétérostructures radiales et axiales au cours de la croissance, et faire le dopage des nanofils.

### 1.4.2.2. Avantages du mode VLS

#### a) Croissance axiale

L'hétérostructure axiale correspond à un changement de matériau selon la direction de croissance du nanofil, avec un diamètre constant pour le nanofil (Figure 1.21). Niquet et al. [Niquet 2008] ont calculé les états électroniques dans une boîte d'InAs insérée dans un nanofil cylindrique d'InP (figure 21-c). F. Glas [Glas 2006] a proposé un modèle analytique sur les contraintes emmagasinées dans de telles hétérostructures axiales cylindriques. Il a ainsi calculé l'épaisseur critique à la relaxation plastique de segments insérés pour une hétérostructure cylindrique en fonction du désaccord paramétrique du système considéré et du diamètre du NF. Il a ainsi montré qu'en dessous d'un certain diamètre dépendant du désaccord paramétrique, l'épaisseur d'un segment n'est plus un facteur limitant l'empilement de matériaux différents dans un NF.



**Figure 1.21. :**

(a) Représentation schématique de NFs à hétérostructures axiale

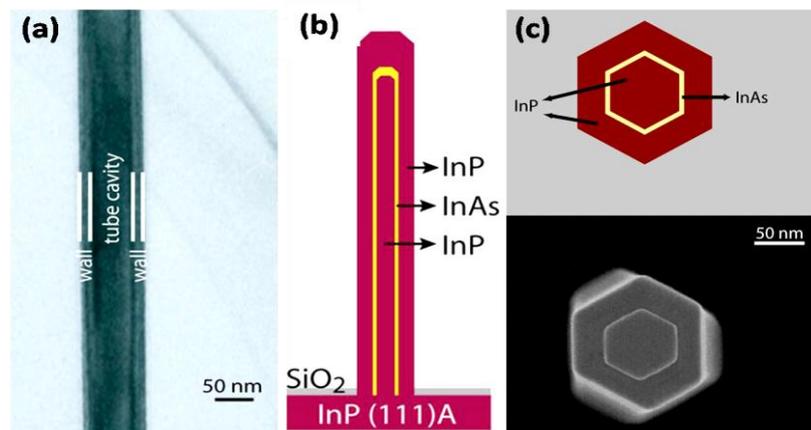
(b) Exemple de NF avec une hétérostructure axiale InAs(clair)/InP(sombre) [Haapamaki 2001]. Barre d'échelle de 20 nm.

(c) Probabilité de présence d'un électron dans un nanofil cylindrique d'InP (beige) de 10 nm de diamètre comprenant une couche d'InAs (rouge) de 4 et 16 nm d'épaisseur. Un quart du nanofil est seulement présentée. L'électron se déplace pour l'essentiel dans le core. [Niquet 2008]

Par la suite, et contrairement au mode de croissance SK, on peut moduler les propriétés de NF à volonté en empilant des couches de matériaux, ce qui permet donc d'optimiser efficacement les propriétés de ces nanostructures.

### b) Croissance radial

L'intérêt des NFs ne se limite pas à la formation de telles hétérostructures axiales, où un matériau est épitaxié au-dessus de l'autre. En jouant sur les conditions expérimentales, il est aussi possible de former des hétérostructures radiales, dans lesquelles un matériau croît autour de l'autre (Figure 1.22).



**Figure 1.22.**

(a) Image MET d'un nanofil cœur/coquille d'InP entouré d'InAs [Mohan 2006-a]

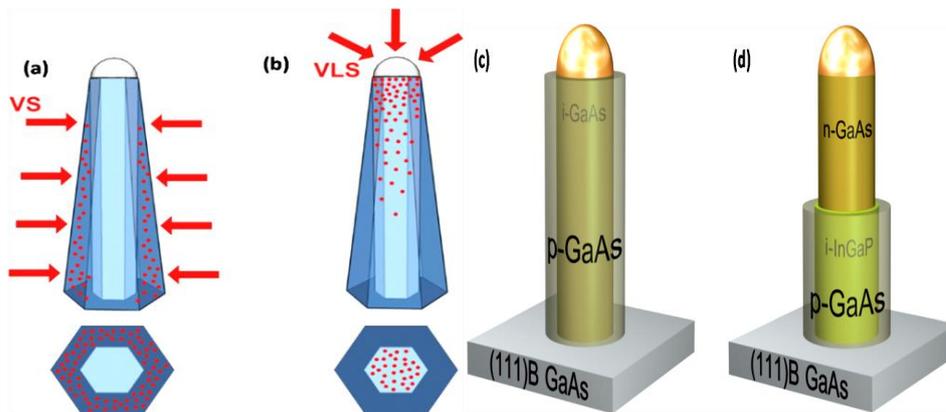
(b) Schéma d'un nanofil cœur/multi-coquilles InP/InAs/InP [Mohan 2006-b].

(c) Schéma du système et image MEB en coupe de NF après gravure.

Ces hétérostructures peuvent être des structures cœur/coquille (Figure 1.22-a) ou cœur/multi-coquilles (Figure 1.22-b-c) dans la direction perpendiculaire à la croissance du nanofil.

### c) Dopage des nanofils

Le dopage, qui rend les nanofils conducteurs, est essentiel pour intégrer ces nanostructures dans tout un ensemble de systèmes tels que les transistors à effet de champ (FET : field effect transistor), les biocapteurs, les diodes, les cellules solaires,...



**Figure 1.23.** Représentation schématique du mécanisme d'incorporation des dopants dans les NFs à travers :

(a) les facettes.

(b) la goutte du catalyseur [Dufouleur 2010].

Représentation schématiques :

(c) d'un nanofil dopé cœur-coquille i-GaAs/p-GaAs.

(d) d'une diode à nanofil cœur/multi-coquilles n-GaAs/i-InGaP/p-GaAs. [Gutsche 2012].

Dufouleur et al. [Dufouleur 2010] ont montré que l'incorporation des dopants dans les NFs (figure 1.23) peut être effectuée à travers le mécanisme VLS où le dopant passe par la goutte du catalyseur avant de s'incorporer dans le nanofils ou/et à travers l'incorporation directe des dopants par les facettes avec la croissance radiale. A travers ces deux mécanismes, Gutsche et al. [Gutsche 2012] ont pu réaliser récemment des NFs cœur-coquille i-GaAs/p-GaAs et des diodes à haut rendement avec des NFs cœur/multi-coquilles n-GaAs/i-InGaP/p-GaAs.

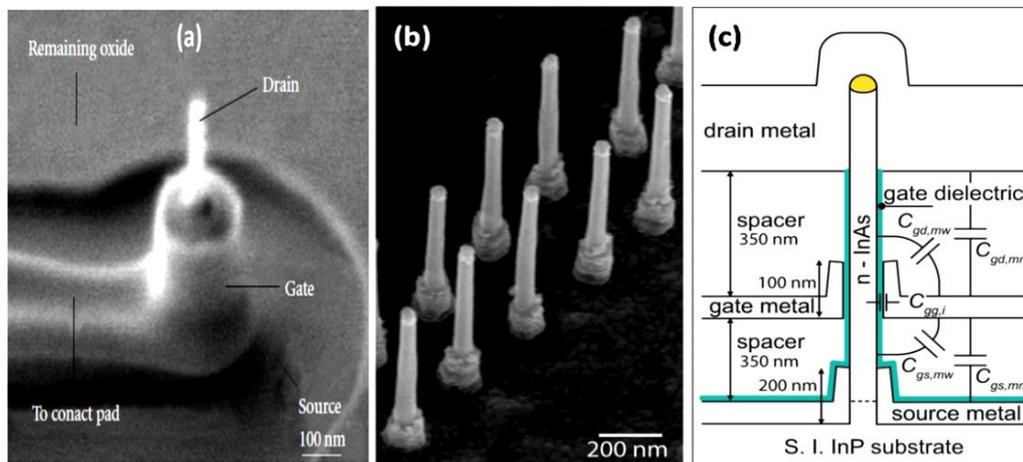
### 1.4.3. Intérêts des nanofils :

Comme nous l'avons déjà mentionné, les propriétés modulables et hors du commun de ces nanostructures permettent de les intégrer dans des domaines d'applications très variés comme la nanoélectronique, le photovoltaïque, l'optoélectronique...

#### 1.4.3.1. Microélectroniques

En général, les NFs peuvent être intégrés en tant que canaux de conduction dans des dispositifs électroniques. En effet, le nanofil à grille enrobante est le cas idéal pour le contrôle électrostatique de la charge

d'inversion et donc la réduction ultime des dimensions du transistor. Etant donné ce fort potentiel, le développement de transistors à base de NFs est une voie privilégiée et participe à l'attractivité des nanotechnologies. La géométrie d'un nanofil facilite son intégration en tant que transistor à effet de champ. Les nanofils de Si peuvent être utilisés comme « VS-FET » pour « Vertical Surround-Gate Field Effect Transistor ». Yang et al. [Yang 2008] ont implémenté un transistor à base d'un NF vertical en grille enrobante (figure 1.24-a). Les NFs de silicium d'un diamètre de 20 nm et de longueur de 1 µm sont fabriqués puis leurs diamètres finaux sont contrôlés par oxydation. Le transistor de longueur de grille de 150 nm est réalisé en utilisant une couche d'oxyde sacrificielle.



**Figure 1.24.**

(a) Image MEB de transistor avec grille enrobante à base d'un nanofil vertical de Si [Yang 2008].

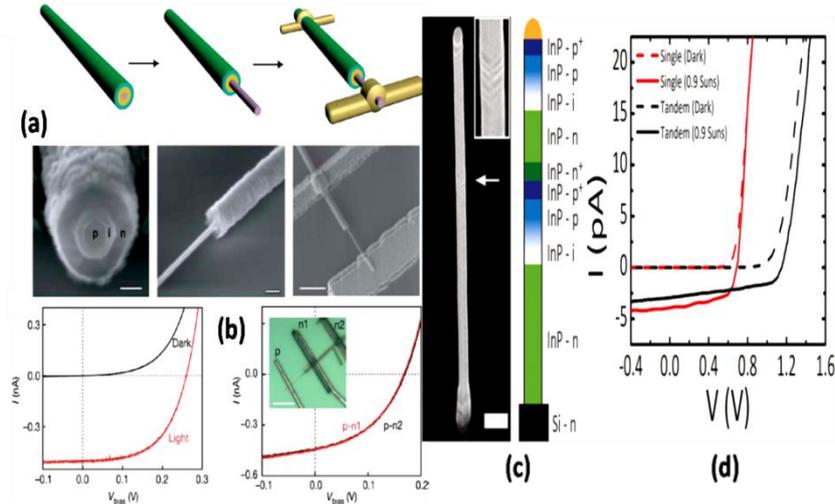
(b) Image MEB et

(c) schéma en coupe du transistor à base de nanofil d'InAs dont la base est recouverte de l'électrode source de façon enrobante [Egard 2010].

Egard et col. [Egard 2010] ont récemment réalisé des transistors verticaux à nanofils InAs pour des applications à haute fréquence (Figure 1.24-b-c). L'intégration verticale est une approche particulièrement séduisante de par son extrême densité d'intégration (réseau dense de fils) et son procédé faible coût (l'absence d'alignement de masques critiques, d'étape haute définition). De plus, elle est directement compatible avec la procédure de croissance des NFs.

### 1.4.3.2. Photovoltaïque

L'équipe de C. Lieber à l'université de Harvard a mis au point une cellule solaire constituée d'un nanofil de silicium de 300 nanomètres de diamètre formé de trois couches concentriques déposées par méthode VLS [Tian 2007]: le cœur est dopé P, la couche intermédiaire est intrinsèque et la couche extérieure est dopée N, l'ensemble formant une jonction P-i-N radiale (figure 1.25).

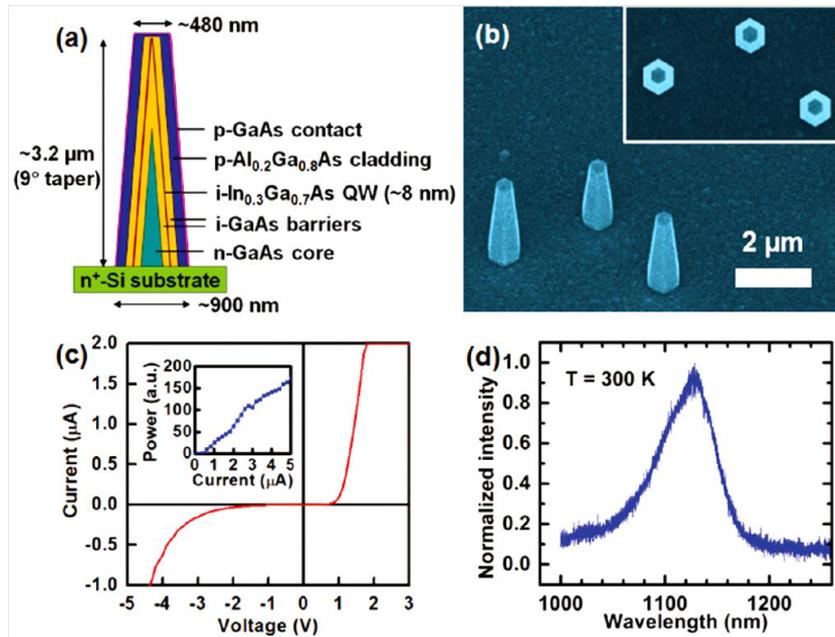


**Figure 1.25.** Dispositif photovoltaïque à base d'un nanofil p-i-n (a-b) radial [Tian 2007] et (c-d) axial [Heurlin 2011]. Schéma (a,c) et image MET (b) du dispositif et de la structure du nanofil. La caractéristique courant-tension d'une cellule (b,d).

Ce type de structure coaxiale permet d'augmenter sensiblement l'efficacité de collection des porteurs ainsi que le rendement global par rapport à des structures conventionnelles utilisant le même semiconducteur monocristallin. Les résultats obtenus montrent que ce type de cellule solaire à base de nanofil peut fournir une puissance électrique pouvant atteindre 200 pW et présenter un rendement de conversion stable de 3,4%. Tout récemment une efficacité de 13,8% a été obtenue par l'équipe de Lars Samuelson sur un réseau de NFs d'InP dopés pour former une jonction p-i-n [Wallentin 2013]. Cette approche innovante est attractive car elle devrait permettre de réaliser des dispositifs électroniques autoalimentés grâce à l'implantation sur le circuit même d'éléments photovoltaïques constitués de nanofils empilés. Récemment, Heurlin et al. [Heurlin 2011] ont démontré la croissance MOVPE-VLS de NFs d'InP tandem sur substrat Silicium (figure 25 c-d). Les cellules solaires à base de nanofils offrent un certain nombre d'avantages par rapport aux cellules solaires planaires, comme une meilleure séparation de charge et des capacités supérieures de collecte de photons.

### 1.4.3.3. Optoélectronique et photonique

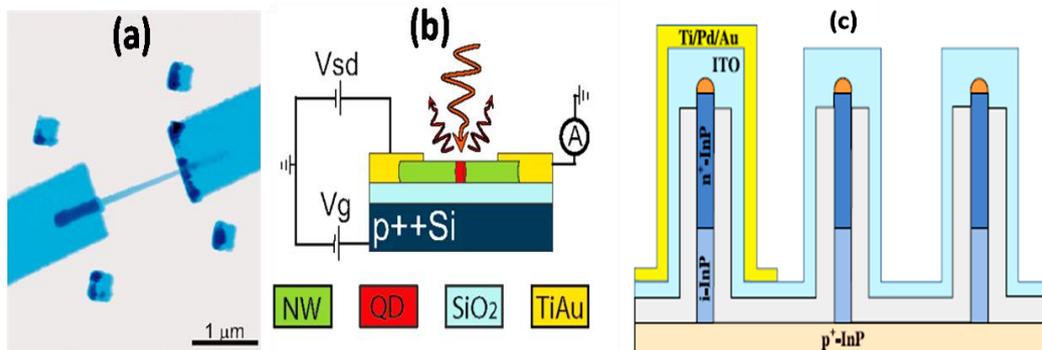
Ces NFs sont également des objets prometteurs pour des applications liées à l'optique, notamment en optique intégrée. Leurs propriétés optiques modulables grâce à la possibilité de contrôler leur taille, leur dopage et leur composition avec une grande précision offrent de nouvelles perspectives pour l'élaboration de dispositifs photoniques aussi bien comme composant actif que comme composant passif. Plusieurs réalisations montrent des rendements de luminescence très importants obtenus sur des diodes électroluminescentes (DEL) à base de NFs. L'utilisation de structures à l'échelle nanométrique permettrait de résoudre certains des problèmes associés aux DELs classiques planaires. L'équipe de Connie Chang-Hasnain (University of California à Berkeley) a développé des DEL à partir de nanofils à base de matériau III-V [Chuang 2011], dans des hétérostructures cœur/multi-coquille (Figure 1.26). Par la suite, en 2012, l'équipe de Diana Huffaker a démontré une DEL à nanofils émettant à  $1,3\mu\text{m}$  à température ambiante [Scofield2012]. Ce dernier groupe a aussi démontré qu'un effet laser pouvait être obtenu, sous injection optique, à partir d'un réseau organisé de nanofils [Scofield2011]. La croissance organisée de nanofils verticaux et bien contrôlés en taille permet d'ouvrir une bande interdite photonique et de créer un effet de cavité.



**Figure 1.26.**

- (a) Schéma de la DEL de section hexagonale à base de nanofils III-V.
- (b) Image MEB de la DEL de section hexagonale à base de nanofils III-V.
- (c) Caractéristique I-V
- (d) Spectre d'électroluminescence à la température ambiante [Chuang 2011].

Un cœur de GaAs de type N et une coquille extérieure de GaAs de type P servent de couches d'injection d'électrons et de trous. Une coquille en  $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  permet d'avoir un PQ pour la recombinaison radiative des porteurs injectés, et une couche d' $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$  est incorporée pour augmenter le confinement des porteurs et des photons dans la couche active d'InGaAs. D'autre part, Les hétérostructures axiales peuvent fonctionner comme une source de photons uniques (Figure 1.27-a-b) [Minot 2007, Kouwen 2010].



**Figure 1.27.**

(a) image MFA.

(b) représentation schématique d'une source à photon unique à base de NFs InAsP/InP [Kouwen 2010].

(c) schéma d'un photodétecteur à base de nanofils d'InP [Pettersson 2012].

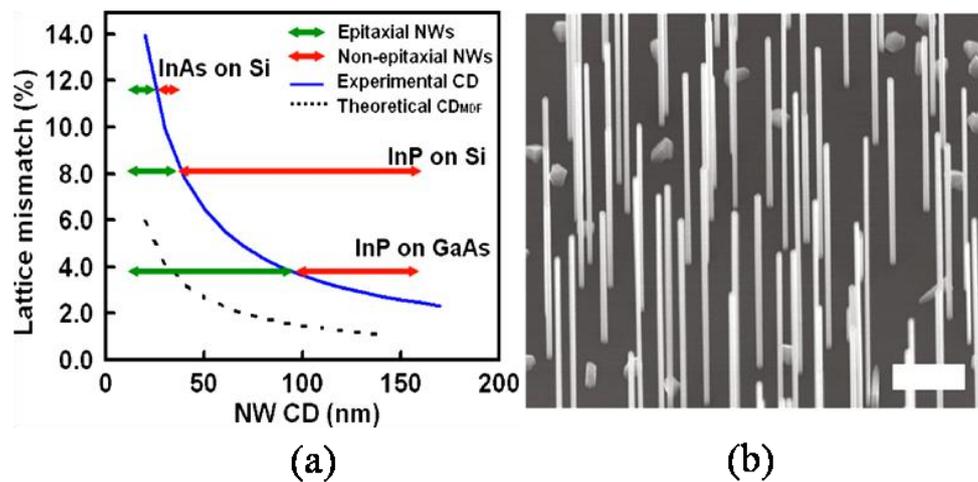
Les nanofils peuvent également être utilisés pour détecter un signal optique de faible puissance, leur forte photoconductivité leur conférant une grande sensibilité. Pettersson et al [Pettersson 2012] ont développé récemment des photodétecteurs à base de NFs d'InP (Figure 1.27-c).

#### 1.4.4. Intégration des NFs III-V sur silicium :

L'intégration de fonctionnalités micro-optoélectroniques sur silicium (Si) est une thématique de recherche explorée depuis plusieurs dizaines d'années et qui suscite toujours beaucoup d'intérêt. En effet, pour palier les limitations de Si à gap indirect, l'intégration de matériaux semiconducteurs III-V à gap direct sur un substrat de Si a été envisagée. Cependant, le fort désaccord paramétrique entre les matériaux III-V et le Si (11.6% pour InAs/Si et 8.1% pour InP/Si) rend particulièrement difficile l'intégration monolithique par croissance épitaxiale directe. Différentes solutions ont cependant été proposées pour dépasser cette limitation associée au désaccord paramétrique et réaliser l'intégration de ces semi-conducteurs désaccordés sur Si. Au départ, L'intégration des matériaux III-V a été essentiellement réalisée par des

techniques de report dite d'intégration hétérogène qui consiste à réduire le désaccord paramétrique effectif entre le substrat et la couche épitaxiée, et/ou à guérir les défauts formés, pendant l'épitaxie, par les processus de relaxation plastique. Cette approche permet d'obtenir des performances identiques à celles obtenues avec des matériaux massifs mais elle a comme inconvénients une relative complexité technologique qui engendre des coûts élevés et le fait qu'elle ne permet pas le traitement « pleine plaque » des substrats de Si.

Récemment, l'intérêt croissant des recherches pour la technologie NFs et leur fabrication par croissance épitaxiale en mode VLS a permis de redynamiser cette thématique de recherche. Les facettes libres des NFs permettent en effet une relaxation élastique efficace des contraintes engendrées par le désaccord de maille. Ertekin et al. [Ertekin 2005] montrent à partir d'un modèle analytique qu'il existe un diamètre critique  $D_{ct}$  pour que des NFs contraints croissent de façon cohérente et qu'ils ne relaxent donc pas plastiquement par des dislocations de désaccord. Plus récemment, Chuang et al. [Chuang 2007] confirment expérimentalement ce résultat théorique en montrant que la croissance de NFs n'est possible que si leur diamètre, et donc celui des gouttes de catalyseur, est inférieur à un diamètre critique  $D_{cp}$  (figure 1.28-a).



**Figure 1.28.**

(a) Courbe montrant l'évolution du diamètre critique théorique  $D_{ct}$  (pointillé) et observé expérimentalement  $D_{cp}$  (bleu) en fonction du désaccord paramétrique [Chuang 2007].

(b) Image MEB de NFs InGaAs sur substrat Si(111) [Shin 2011].

Il est donc désormais possible d'envisager l'intégration monolithique de matériaux III-V sous forme de NFs sur le substrat de Si. De nombreux résultats ont été obtenus sur la croissance des homojonctions [Dick 2005, Rozet 2006, Ihn 2006, Zhang 2008] à NFs III-V sur substrat de Si. Tomioka et al. [Tomioka 2010] et Chuang et al. [Chuang 2011] ont réalisé des émetteurs à base d'hétérostructures dans des NFs de GaAs sur substrat de Si dont la gamme

d'émission est limité autour de  $1\mu\text{m}$ . Pour les NFs d'InP, des émetteurs très efficaces peuvent être obtenus en insérant des segments d'InAs(P) permettant d'émettre dans la gamme des télécommunications :  $1,3-1,5\mu\text{m}$ . C'est dans ce but que nous avons démarré une étude sur l'insertion de segments d'InAs dans les NFs d'InP/Si.

D'une manière générale, ces nouveaux objets nanométriques suscitent donc un réel intérêt pour explorer, d'un point de vue fondamental, les effets de confinement unidimensionnel sur leurs propriétés physiques, ainsi que leur potentiel d'applications ultimes.

## 1.5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté quelques propriétés de base des nanostructures de semiconducteurs ainsi que les différentes techniques de fabrications. Nous avons montré que les BQs pouvaient être utilisées dans de nombreuses applications, tout en augmentant leur performance, et permettent même d'exploiter de nouvelles propriétés physiques dans de nouveaux types d'applications. La technique d'élaboration des BQs a également été abordée, en essayant de poser les principaux problèmes et solutions envisagées. Nous nous intéressons en particulier à deux types de BQs assez différents. Tous deux semblent être de bons candidats pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques.

Nous avons présenté la technique d'interdiffusion des BQs SK pour l'ingénierie de bande d'énergie et les diverses techniques exploitables dans ce domaine. Nous avons montré les motivations plus appliquées de ce travail à travers quelques exemples de dispositifs prometteurs réalisables dans un futur proche en utilisant de telles techniques d'interdiffusion parfaitement compatibles avec le traitement planaire.

Nous avons présenté une deuxième méthode pour la localisation contrôlée des sources de lumière avec un nouveau type de BQs avec une géométrie particulière et un nouveau mode de croissance : il s'agit d'une BQs insérée dans un NF. Nous avons également abordé quelques généralités sur la technologie NFs et les applications potentielles envisagées. Enfin, nous avons dévoilé les études menées pour appréhender quelques uns des verrous à lever pour une intégration des NFs III-V sur le substrat de Si dans des dispositifs optoélectroniques ou photoniques.

# Bibliographie chapitre 1

- [Ahmed 2005] S. Ahmed, K. Amirov, U. Larsson, J. Lin, A. Haq, P. Too and Z. Tabatabain, *Vacuum* 78, 137 (2005)
- [Alen 2006] B. Alén, D. Fuster, Y. González, L. González et J. Martínez-Pastor, *Applied Physics Letters* 89, 233126 (2006)
- [Alen 2008] B. Alen, D. Fuster, G. Munoz-Matutano, J. Martinez-Pastor, Y. Gonzalez, J. Canet-Ferrer et L. Gonzalez, *Phys. Rev. Letters* 101, 067405 (2008)
- [Bao 2008] J. Bao, D. C. Bell, F. Capasso, J. B. Wagner, T. Mårtensson, J. Trägårdh, et L. Samuelson, *Nano Lett.* 8, 836 (2008).
- [Barba 2005] D. Barba, B. Salem, D. Morris, V. Aimez, and J. Beauvais *Journal of Applied Physics* 98, 054904 (2005)
- [Barik 2007] S. Barik, H. H. Tan, and C. Jagadish *Applied Physics Letters* 90, 093106 (2007)
- [Basu 2008] D. Basu, D. Saha, C. C. Wu, M. Holub, Z. Mi, et P. Bhattacharya, *Applied Physics Letters* 92, 091119 (2008)
- [Bayer 2002] M. Bayer and A. Forchel, *Phys. Rev. B* 65, 041308(R) (2002).
- [Bhattacharya 2010] P. Bhattacharya, A Das, D. Basu, W Guo, et J. Heo, *Applied Physics Letters* 96, 101105 (2010)
- [Bhattacharya 2011] P. Bhattacharya, D. Basu, Ayan Das et D. Saha, *Semicond. Sci. Technol.* 26, 014002 (2011)
- [Borgström 2005] M. T. Borgström, V. Zwiller, E. Muller et A. Imamoglu, *Nano Lett.* 5, 1439, (2005)
- [Brault, 2002] J. Brault, M. Gendry, G. Grenet, G. Hollinger, J. Olivares, B. Salem, T. Benyattou, and G. Bremond *Journal of Applied Physics* 92, 506 (2002)
- [Chauvin 2006] N. Chauvin « Spectroscopie de la boîte quantique unique dans les systèmes InAs sur InP et InAs sur GaAs émettant à 1,3  $\mu\text{m}$  et 1,5  $\mu\text{m}$  : application aux sources localisées » Thèse de doctorat, École Centrale de Lyon (2006)
- [Chuang 2007] L. C. Chuang, M. Moewe, C. Chase, N. P. Kobayashi, and C.C.-Hasnaina et S. Crankshaw, *Applied Physics Letters* 90, 043115 (2007)
- [Chuang 2011] L. C. Chuang, F. G. Sedgwick, R. Chen, W. S. Ko, M. Moewe, Kar W. Ng, T.-T. D. Tran, et C. C.-Hasnain, *Nano Lett.* 11, 385 (2011),

- [Cohen 1973] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F. Laloë, Mécanique quantique (Hermann, 1973)
- [De 2010] A. De et C. E. Pryor, Phys. Rev B 81, 155210 (2010).
- [Dick 2005] K. A. Dick, K. Deppert, L. S. Karlsson, L. R. Wallenberg, L. Samuelson and W. Seifert, Adv. Funct. Mater., 15, 1603 (2005).
- [Dion 2007] C. Dion, P. Desjardins, M. Chicoine, F. Schiettekatte, P. J. Poole and S. Raymond, Nanotechnology 18, 015404 (2007)
- [Diu 1989] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer and B. Roulet, Physique statistique (Hermann,1989).
- [Djie 2006-a] H. S. Djie, D.-N. Wang, B. S. Ooi, J. C. M. Hwang, X.-M. Fang, Y. Wu, J. M. Fastenau, et W. K. Liu, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 100, 033527 (2006)
- [Djie 2006-b] H. S. Djie, D.-N. Wang, B. S. Ooi et J. C. M. Hwang, Indium Phosphide and Related Materials Conference Proceedings, 266 (2006)
- [Djie 2006-c] H. S. Djie, B. S Ooi et O. Gunawan, Applied Physics Letters 89, 081901 (2006)
- [Djie 2006-d] H.S. Djie, B.S. Ooi, V. Aimez Journal of Crystal Growth 288, 40 (2006)
- [Djie 2007] H. S. Djie, Y. Wang, D. Negro, et B. S. Ooi, Applied Physics Letters 90, 031101 (2007)
- [Djie 2008] H.S. Djie, Y. Wang, Y.H. Ding, D. N. Wang, J. C. M. Hwan, X. M. Fang, Y. Wu, J. M. Fastenau, A. W. K. Liu, G. T. Dang, W. H. Chang and B. S. Ooi IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics 14, 4 (2008)
- [Duan 2000] X. Duan and C. M. Lieber, General Synthesis of Compound Semiconductor Nanowires, Adv. Mater., 12(4), 298 (2000).
- [Dubowski 2000] J. J. Dubowski, C.N. Allen and S. Fafard, Applied Physics Letters 77, 3583 (2000)
- [Dufouleur 2010] J. Dufouleur, C. Colombo, T. Garma, B. Ketterer, E. Uccelli, M. Nicotra and A. Fontcubertai Morral, Nano Lett., 10, 1734 (2010).
- [Efros 2000] A. L. Efros et M. Rosen, Annu. Rev. Mater. Sci. (2000).
- [Egard 2010] M. Egard, S. Johansson, A.-C. Johansson, ‡K.-M. Persson, A. W. Dey, B. M. Borg, C. Thelander, L.-E. Wernersson et E. Lind Nano Lett. 10, 809 (2010)

- [Enderlin 2010] Alexandre Enderlin, Contrôle cohérent des états électroniques d'une boîte quantique unique, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI (2010)
- [Ertekin 2005] E. Ertekin, P. A. Greaney, D. C. Chrzan and T. D. Sands, *J. Appl. Phys.*, 97, 114325, (2005).
- [Fu 2004] L. Fu, P. Lever, P. L. Gareso, M. Buda, H. H. Tan, and C. Jagadish, *IEEE, 13th International Conference on Semiconducting and Insulating Materials*, 2004. SIMC-XIII (2004)
- [Gadret 2010] E. G. Gadret, G. O. Dias, L. C. O. Dacal, M. M. de Lima, Jr., C. V. R. S. Ruffo, F. Iikawa, M. J. S. P. Brasil, T. Chiamonte, M. A. Cotta, L. H. G. Tizei, D. Ugarte et A. Cantarero, *Phys. Rev. B* 82, 125327 (2010)
- [Glas 2006] F. Glas, *Phys. Rev. B*, 74, 121302 R (2006).
- [Glas 2007] F. Glas, J-C. Harmand et G. Patriarche *Phys. Rev. Lett.* 99, 146101 (2007)
- [Gonzalez 2000] L. Gonzalez, J. M. Garcia, R. Garcia, F. Briones, J. Martinez-Pastor *Applied Physics Letters* 76, 1104 (2000)
- [Grundmann 1995] M. Grundmann, J. Christen, N. N. Ledentsov, J. Bohrer, D. Bimberg, S. S. Ruvimov, P. Werner, U. Richter, U. Gosele, J. Heydenreich, V. M. Ustinov, A. Y. Egorov, A. E. Zhukov, P. S. Kop'ev, and Z. I. Alferov, *Phys. Rev. Lett.* 74, 4043 (1995).
- [Gutsche 2012] C. Gutsche, A. Lysov, D. Braam, I. Regolin, G. Keller, Z. Li, M. Geller, M. Spasova, W. Prost, et F. Tegude, *Adv. Funct. Mater.* 2012, 22, 929–936
- [Haapamaki 2011] C. M. Haapamaki and R. R. LaPierre, *Nanotechnology* 22 (2011) 335602 (7pp)
- [Heurlin 2011] M. Heurlin, P. Wickert, S. Falt, M. T. Borgstrom, K. Deppert, L. Samuelson, et M. H. Magnusson, *Nano Lett.* 11, 2028, (2011)
- [Ihn 2006] S. G. Ihn, J. I. Song, Y. H. Kim and J. Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 89, 053106 (2006).
- [Ikejiri 2011] K. Ikejiri, Y. Kitauchi, K. Tomioka, J. Motohisa, and T. Fukui, *Nano Lett.* 11(10), 4314 (2011).
- [Ilahi 2006] B. Ilahi, B. Salem, V. Aimez, L. Sfaxi, H. Maaref and D. Morris *Nanotechnology* 17 3707 (2006)
- [Ji 2003] Y. Ji, W. Lu, G. Chen, X. Chen, and Q. Wang *Journal of Applied Physics* 93, 1208 (2003)

- [Jolley 2008] G. Jolley, L. Fu, H. H. Tan and C. Jagadish, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41, 215101 (2008)
- [Jöns2013] K. D. Jöns, P. Atkinson, M. Müller, M. Heldmaier, S. M. Ulrich, O. G. Schmidt, and P. Michler, *Nano Lett.*, 2013, 13 (1), pp 126–130
- [Kouwen 2010 ] M. P. van Kouwen, M. E. Reimer, A.W. Hidma, M. H. M. van Weert, R. E. Algra, E. P. A. M. Bakkers, L. P. Kouwenhoven et V.Zwiller, *Nano Lett.* 2010, 10, 1817–1822
- [Lee 2009] H. S. Lee, A. Rastelli, S. Kiravittaya, P. Atkinson, C. C. Bof Bufon, I. Mönch, et O. G. Schmidt *APPLIED PHYSICS LETTERS* 94, 161906 (2009)
- [Li, 2001] Y. F. Li, F. Lin, B. Xu, F. Q. Liu, X. L. Ye, D. Ding and Z. G. Wang *Journal of Crystal Growth* 223, 518 (2001)
- [Li 2008] Q. Li, S. Barik, H. H. Tan and C. Jagadish *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 205107 (2008)
- [Liu 2005] N. Liu, P. Jin, Wang, Z.-G, *Electronics Letters* 41, 55 (2005)
- [Malik 1997] S. Malik, C. Roberts, R. Murray and M.Pate, *Appl. Phys. Lett.* 71, 1987 (1997)
- [Mar 2011] J. D. Mar, X. L. Xu, J. J. Baumberg, A. C. Irvine, C. Stanley, and D. A. Williams, *Appl. Phys. Lett.* 99, 031102 (2011)
- [Marzin 1994] J. Y. Marzin, J. M. Gérard, A. Israël, B. Barrier and G. Bastard, *Phys. Rev. Lett.* 43, 716 (1994).
- [Matsuda 2000] K. Mukai, Y. Nakata, K. Otsubo, M. Sugawara, N. Yokoyama, H. Ishikawa, *Appl. Phys. Lett.* 76, 3349 (2000).
- [Matsuda 2001] K. Matsuda, K. Ikeda, T. Saiki, H. Tsuchiya, H. Saito, N. Nishi, *Phys. Rev. B* 63, 121304(R) (2001).
- [Minot 2007] E. D. Minot, F. Kelkensberg, M. van Kouwen, J. A. van Dam, L. P. Kouwenhoven, V. Zwiller, M. T. Borgstrom, O. Wunnicke, M. A. Verheijen, and E. P. A. M. Bakkers, *Nano Lett.* 7, 367 (2007).
- [Mohan 2006-a] P. Mohan, J. Motohisa et T. Fukui, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 88, 013110 (2006)
- [Mohan 2006-b] P. Mohan, J. Motohisa et T. Fukui, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 88, 133105 (2006)
- [Morales 1998] A. M. Morales et C. M. Lieber, *Science*, 279, 208 (1998).

- [Matutano 2008] G. M.-Matutano, B. Alen, J. Martinez-Pastor, L. Seravalli, P. Frigeri et S. Franchi, *Nanotechnology* 19, 145711 (2008)
- [Naji 2010] K. Naji, Croissance de NFs d'InP sur silicium par épitaxie par jets moléculaires en mode VLS, Thèse doctorat, École Centrale de Lyon (2010)
- [Ng 2003] S.L. Ng, H.S. Djie, H.S. Lim, Y.L. Lam, Y.C. Chan, B.S. Ooi, V. Aimez, J. Beauvais et J. Beerens, *Optics Communications* 226, 191 (2003)
- [Niquet 2008] Y.-M. Niquet et D. Ca. Mojica, *PHYSICAL REVIEW B* 77, 115316 (2008)
- [Pettersson 2012] H. Pettersson, I. Zubritskaya, N. T. Nghia, J. Wallentin, M. T Borgstrom, K. Storm, L. Landin, P. Wickert, F. Capasso et L.Samuelson, *Nanotechnology* 23 (2012) 135201
- [Qian 2005] F. Qian, S. Gradečak, Y. Li, C. Wen et Charles M. Lieber. *NanoLetters*, 5, 2287 (2005).
- [Richter2010] Daniel Richter, Robert Hafenbrak, Klaus D Jöns, Wolfgang-Michael Schulz, Marcus Eichfelder, Matthias Heldmaier, Robert Roßbach, Michael Jetter and Peter Michler, *2010 Nanotechnology* 21 125606
- [Rozet 2006] A. L. Roest, M. A. Verheijen, O. Wunnicke, S. Serafin, H. Wondergem and E. Bakkers, *Nanotechnology*, 17, S271 (2006).
- [Salem, 2005] B. Salem, V. Aimez, D. Morris. Turala, P. Regreny, and M. Gendry *Applied Physics Letters* 87, 241115 (2005)
- [Scofield2011] Adam C. Scofield, Se-Heon Kim, Joshua N. Shapiro, Andrew Lin, Baolai Liang, Axel Scherer, and Diana L. Huaker, *Nano Lett.* 2011, 11, 5387–5390
- [Scofield 2012] A. C. Scofield, A. Lin, J. N. Shapiro, P. N. Senanayake, G. Mariani, M. Haddad, B. L. Liang, and D. L. Huffaker, *Appl. Phys. Lett.* 101, 053111 (2012)
- [Shin 2011] J. C. Shin, K. H. Kim, K. J. Yu, H. Hu, L. Yin, C.-Z. Ning, J. A. Rogers, J.-M. Zuo, et X. Li, *Nano Lett.* 2011, 11, 4831–4838
- [Tian 2007] B. Tian, X. Zheng, T. J. Kempa, Y. Fang, N. Yu, G. Yu, J. Huang, and C. M. Lieber. *Nature*, 449 :885\_889, 2007.
- [Tomioka 2010] K. Tomioka, J. Motohisa, S. Hara, K. Hiruma and T. Fukui, *Nano Letters*, 10, 1639 (2010).

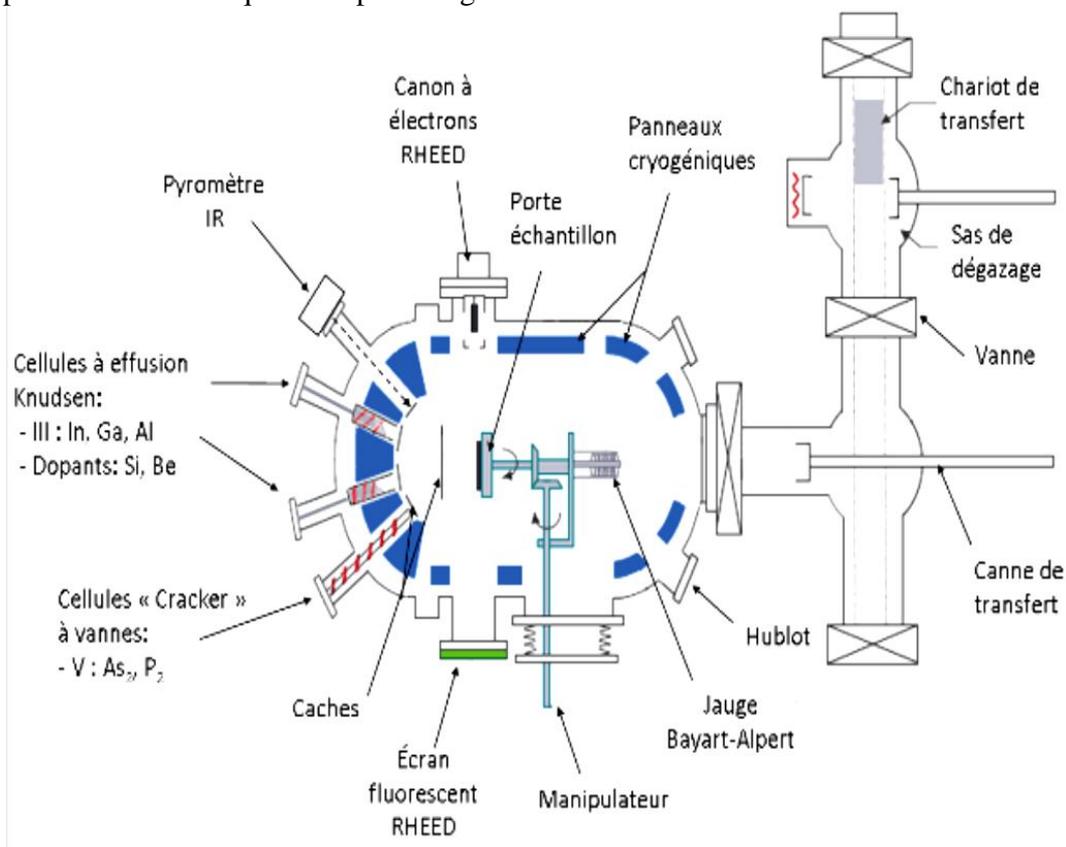
- [Wagner 1964-a] R. S. Wagner and W. C. Ellis, Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth, *Appl. Phys. Lett.*, 4(5), 89 (1964).
- [Wagner 1964-b] R. S. Wagner, W. C. Ellis, K. A. Jackson and S. M. Arnold, Study of the Filamentary Growth of Silicon Crystals from the Vapor, *J. Appl. Phys.*, 35(10), 2993 (1964).
- [Wallentin2013] Jesper Wallentin, Nicklas Anttu, Damir Asoli, Maria Huffman, Ingvar Åberg, Martin H. Magnusson, Gerald Siefer, Peter Fuss-Kailuweit, Frank Dimroth, Bernd Witzigmann, H. Q. Xu, Lars Samuelson, Knut Deppert, Magnus T. Borgström, *Science* DOI: 10.1126/science.1230969
- [Xie 1994] Qianghua Xie, P. Chen, and A. Madhukar, *Appl. Phys. Lett.* 65, 2051 (1994)
- [Xu 1998] S. J. Xu, X. C. Wang, S. J. Chua, C. H. Wang, W. J. Fan, J. Jiang, and X. G. Xie *Applied Physics Letters* 72, 3335 (1998)
- [Yang 2008] B. Yang, K. D. Buddharaju, S. H. G. Teo, N. Singh, G. Q. Lo, and D. L. Kwong, *IEEE Electron Device Letters*, vol. 29, no. 7, pp. 791–794, 2008.
- [Yu 2000] J.-Y. Yu, S.-W. Chung et J. R. Heath, *J. Phys. Chem. B*, 104, 11864 (2000).
- [Zhang 2008] G. Zhang, K. Tateno, T. Sogawa, and H. Nakano, *J. Appl. Phys.*, 103, 014301 (2008).

# Chapitre II. Présentation des dispositifs expérimentaux

Le but de ce chapitre est de présenter les différentes méthodes expérimentales mises en œuvre dans le cadre de ce travail de Thèse.

## 2.1. Épitaxie à jets moléculaires (EJM ou MBE)

Les structures étudiées au cours de ce travail de thèse ont été élaborées par la technique d'épitaxie à jets moléculaires (EJM ou MBE pour Molecular Beam Epitaxy) par l'équipe « Hétérostructures et nanostructures » à l'INL. En effet, l'EJM a été développée pour la croissance des semi-conducteurs (GaAs, CdTe, ZnSe...). Elle permet notamment de déposer des couches cristallines de semiconducteurs sur un substrat mono cristallin porté à une température appropriée à la croissance épitaxiale. Le bâti EJM utilisé est présenté schématiquement par la figure 2.1.



**Figure 2.1.** Diagramme schématique du bâti EJM de l'INL en coupe transversal. Le système des pompes à vide est situé en dessous [Dupuy 2009].

La croissance est effectuée dans une chambre de croissance sous ultra vide, celui-ci étant obtenu par un pompage ionique permanent assisté par un pompage cryogénique pendant la croissance. Ainsi, l'épitaxie va permettre aux matériaux de cristalliser via des réactions entre les flux d'atomes des différents

constituants et la surface du substrat maintenue à une température élevée. L'EJM présente l'avantage de pouvoir travailler avec des vitesses lentes (quelques angström/s : 1 monocouche atomique) afin de laisser le temps aux atomes arrivant à la surface de migrer par diffusion à la surface vers les sites de nucléation. Le terme de « jets moléculaires » vient du fait que cette technique d'évaporation sous ultra-vide correspond au régime de l'effusion moléculaire (dite de Knudsen) de la théorie cinétique des gaz. Méthode de croissance plus fortement hors équilibre que l'épitaxie en phase vapeur (EPV), l'EJM est particulièrement bien adaptée à la croissance de structures multicouches complexes où les couches élémentaires sont extrêmement minces (le contrôle de la fraction de monocouche est possible, grâce à la vitesse de croissance qui peut être très faible) et où les interfaces doivent être abruptes. L'environnement ultravide de l'EJM permet d'autre part l'utilisation in situ d'outils de caractérisation et de contrôle à l'échelle atomique telle que la diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED). En contre partie, l'EJM est moins bien adaptée que l'EPV à la croissance de couches épitaxiales « épaisses » (supérieures à quelques microns) à cause de la faible vitesse de croissance et de la faible température de croissance. Plusieurs variantes du bâti de croissance EJM existent selon le besoin de croissance en matériaux. Par conséquent des éléments peuvent être ajoutés en fonction de l'évolution de ces besoins et il est possible de trouver des configurations différentes d'un bâti à un autre.

## 2.2. La Photoluminescence Stationnaire (PL) :

Parmi les méthodes utilisées pour la caractérisation optique des matériaux semiconducteurs et des isolants, la photoluminescence (PL) a connu beaucoup d'expansions et de raffinements depuis les années 70. Cette technique permet d'étudier les propriétés intrinsèques et extrinsèques (défauts) du matériau. Les principales informations fournies par cette technique sont :

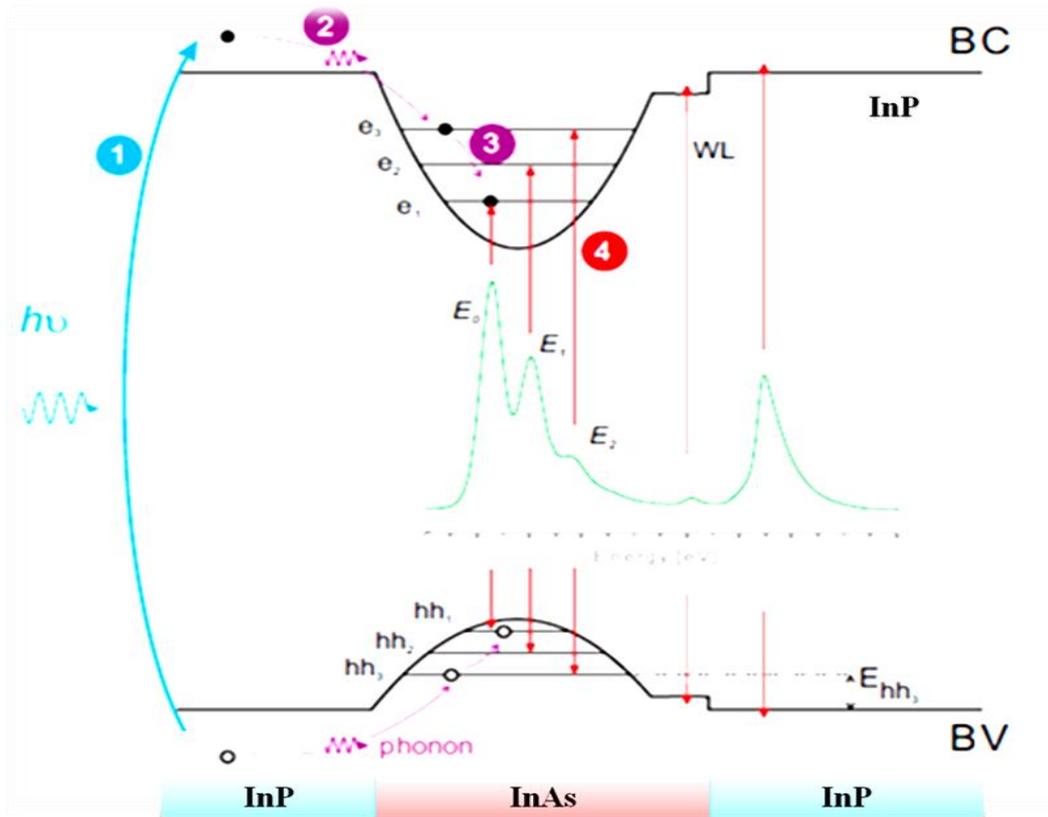
- La valeur de la largeur de la bande interdite  $E_g$ , la composition d'alliage pour les matériaux ternaires et quaternaires, les propriétés intrinsèques du matériau par l'intermédiaires des recombinaisons radiatives des porteurs libres ou des excitons.
- Le désordre d'alliage, les effets de localisation.
- La structure électronique des semi-conducteurs (niveaux d'énergie, offset des bandes, énergie d'activation,...).
- Les défauts légers et profonds.

- La largeur des raies de photoluminescence est en relation directe avec la densité d'impureté. Ceci rend cette technique d'analyse à la fois quantitative et qualitative.

### 2.2.1. Principe

La PL consiste à créer des paires électron-trou par absorption de photons et la désactivation de ces paires par divers processus radiatifs. Elle peut s'effectuer soit par excitation intrinsèque (création des paires électron-trou par absorption de photons d'énergie supérieure à celle de la bande interdite) soit par excitation extrinsèque (par absorption de photon d'énergie inférieure au gap, la transition se fait de l'impureté vers les bandes).

Le principe des mesures de PL repose sur l'analyse des photons émis par les recombinaisons radiatives possibles dans le matériau après excitation. Ces mesures se font en trois étapes (Figure 2.2) :



**Figure 2.2** Schéma principe de la PL : (1) génération d'un pair électron trou par excitation du laser, (2) capture des porteurs dans les BQs, (3) thermalisation des porteurs au bas de la BC, (4) émission et recombinaison des photons.

- 1) Excitation de la surface de l'échantillon par un faisceau laser d'une énergie lumineuse  $h\nu_{ex}$  supérieure ou égale à la bande interdite  $E_g$  du semi-conducteur dans le cas d'un matériau massif, supérieur ou égal à la bande interdite plus les énergies de confinement de l'électron et des trous dans le cas des structures confinées. Dans ce cas le photon incident est absorbé par le matériau. Alors la transition des électrons de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) se traduit comme la génération de porteurs excédentaires (paires électron-trou).
- 2) Thermalisation des paires électrons-trous photo-crées aux extrema des bandes ou au niveau des impuretés en quelques picosecondes par interaction avec les phonons ; les électrons se désexcitent vers le bas de la bande de conduction et les trous vers le haut de la bande de valence.
- 3) Recombinaison radiative des paires électrons-trous : la paire électron-trou thermalisée se recombine en émettant un photon d'énergie  $h\nu_{em}$ , soit égale à l'énergie de la bande interdite, soit égale à l'écart énergétique entre le premier niveau de confinement des électrons et celui des trous lourds. L'autre partie des porteurs se recombine non radiativement (par émission de phonons).
- 4) L'analyse des spectres de la photoluminescence permet de déterminer les niveaux électroniques entre lesquels le processus d'émission radiatif a eu lieu, et de comprendre la nature de ce processus. La luminescence émise au cours des recombinaisons radiatives est analysée en fonction de la longueur d'onde à l'aide d'un monochromateur, puis détectée et stockée afin d'être traitée.

---

## 2.2.2. Mécanismes de recombinaisons

Les porteurs excédentaires ainsi générés peuvent se recombinaisonner d'une manière radiative ou non radiative. La recombinaison radiative constitue le signal de photoluminescence (Figure 2.3).

### 2.2.2.1. Recombinaison radiative

---

Un électron de la bande de conduction se recombine avec un trou de la bande de valence en émettant un photon (pour un matériau massif).

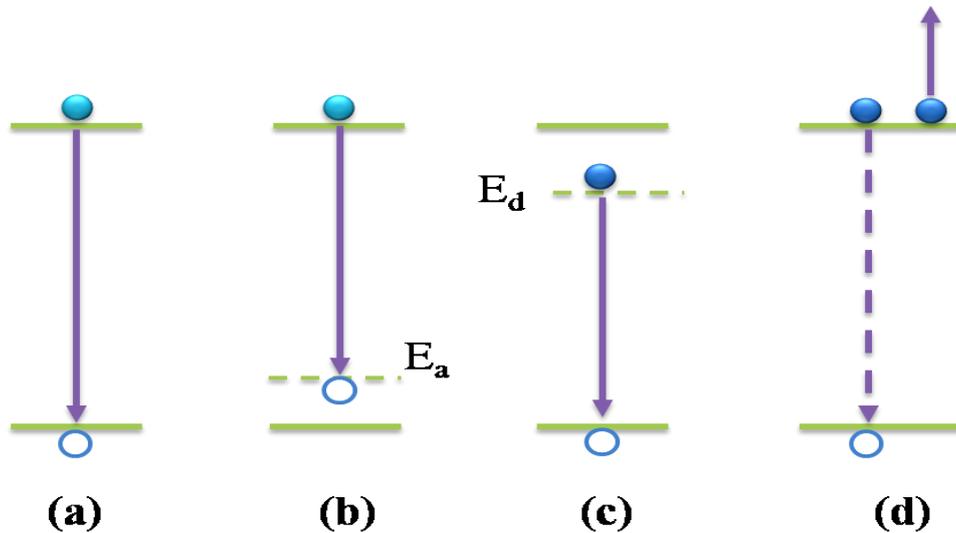
La transition radiative peut être divisée en deux :

- a) ***Transition bande à bande :***

La recombinaison des électrons libres de la bande de conduction et des trous libres de la bande de valence. L'énergie  $h\nu$  des photons émis correspond à l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur  $E_g$  (énergie de gap pour le matériau massif) ou bien à l'énergie de la bande interdite effective pour les nanostructures (Figure 3-a).

**b) Recombinaison bande-impureté superficielle:**

- ✓ Soit de type donneur (Figure 2.3-b) : d'un niveau donneur  $E_d$  vers la bande de valence. Les niveaux d'énergie des impuretés ou défauts superficiels sont localisés très près de bande de conduction, le photon émis a une énergie  $h\nu = E_g - E_d$  pour un donneur,  $E_d$  l'énergie d'ionisation du donneur.
- ✓ Soit de type accepteur (Figure 2.3-c) : De la bande de conduction vers un niveau accepteur  $E_a$ . Les niveaux d'énergie des impuretés ou des défauts sont localisés très près de la bande de valence, le photon émis a une énergie  $h\nu = E_g - E_a$  dans le cas d'un accepteur, où  $E_a$  l'énergie d'ionisation de l'accepteur.



**Figure 2.3** Processus de recombinaisons radiatives et non radiatives dans un semi-conducteur excité.

2.2.2.2. Recombinaison non radiative

Les processus de transition non radiatifs sont ceux pour lesquels l'énergie est changée avec le réseau sous forme de phonons ou de porteurs libres tels que :

- a) Recombinaison Auger (Figure 2.3-d): un électron et un trou se recombinent, et l'énergie ainsi gagnée est cédée à un autre électron.
- b) Défauts non radiatifs qui sont dus aux régions perturbées du cristal : dislocations, interfaces.

Ces transitions limitent le rendement des émetteurs et sont souvent à la base des mécanismes de dégradation des composants. La PL est une technique de caractérisation qui présente plusieurs avantages :

- ✓ C'est une technique non destructive.
- ✓ Elle fournit principalement des informations sur les propriétés des porteurs minoritaires, donc elle est complémentaire aux techniques de caractérisations électriques. En effet, la longueur de diffusion et l'efficacité quantique peuvent être déduites à partir de l'étude des trajectoires de recombinaisons. Ces quantités sont influencées par le dopage. Quand la densité des paires électrons-trous photo-crées est plus importante que la concentration des porteurs libres (condition de haute excitation), les propriétés des porteurs majoritaires sont aussi accessibles.
- ✓ Elle est sensible aux espèces chimiques des impuretés, qui peuvent être détectées même à des faibles densités.

Cependant, la photoluminescence a aussi quelques difficultés :

- ✓ Les informations quantitatives sur la densité du dopage ou sur la concentration des pièges sont difficiles à obtenir ;
- ✓ Elle fournit des informations sur les transitions radiatives, alors que, les processus de recombinaisons non radiatives sont étudiés indirectement.

---

### 2.2.3. Dispositif expérimental

Nous décrivons dans ce paragraphe les dispositifs expérimentaux utilisés dans la photoluminescence au cours de ce travail de thèse. Le faisceau exciteur issue de laser de longueur d'onde 514.5 nm est focalisé par un jeu de lentille sur un échantillon placé dans un cryostat à circulation fermé d'Hélium. À l'intérieur du monochromateur les photons émis par l'échantillon (entrée par une fente réglable du monochromateur) sont dispersés par un réseau de diffraction, des miroirs sphériques concaves et une fente de sortie réglable couplée à un détecteur. L'appareillage, dont le schéma synoptique est présenté sur la figure 2.4 comprend essentiellement :

➤ **Source d'excitation :**

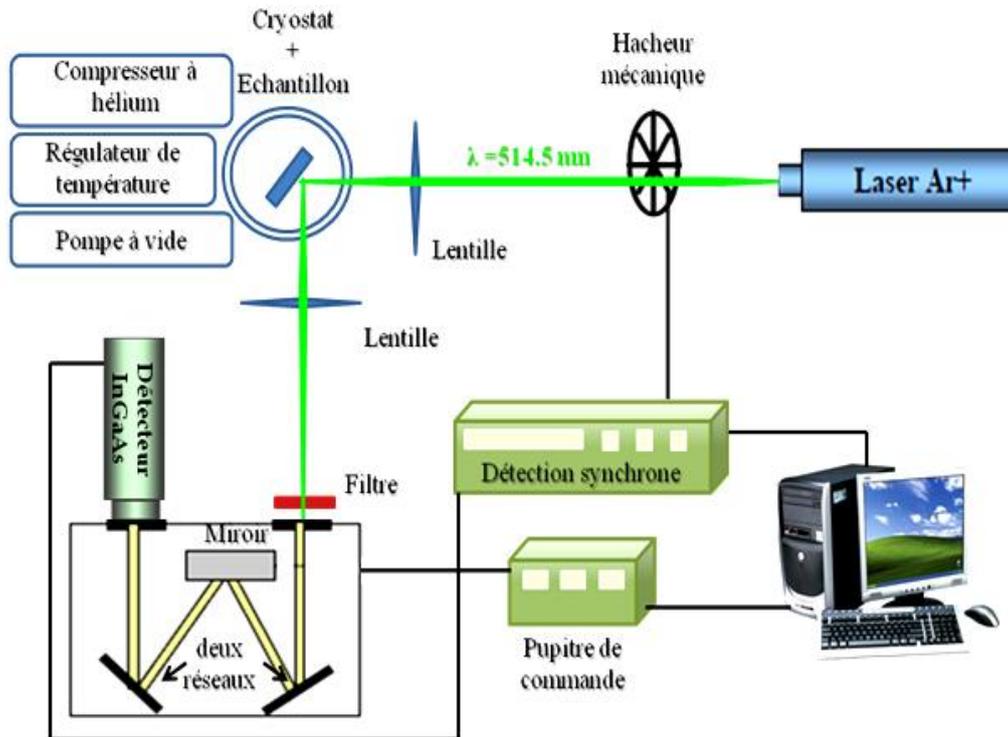
Nous utilisons comme source d'excitation, une source de lumière monochromatique, raie verte de longueur d'onde 514,5 nm, d'un laser à gaz d'Argon/Crypton ionisé, modèle 201806S de Spectra-Physics.

➤ **Optique de focalisation :**

Cet ensemble sert à focaliser la lumière émise par le laser sur la surface de l'échantillon étudié, ce dernier est placé dans un cryostat à circulation d'hélium. Cet ensemble contient des lentilles à l'entrée du cryostat qui permet de focaliser et collecter la lumière excitatrice sur la surface de l'échantillon et des lentilles à la sortie du cryostat qui permet aussi de focaliser et collecter la lumière émise par l'échantillon à la fente d'entrée du monochromateur.

➤ **Monochromateur :**

La lumière émise est analysée par un monochromateur simple réseau de type Jobin-Yvon HDR1 (de distance focale 0,6 m). Il comporte essentiellement deux réseaux de diffraction plans, miroir sphérique concave et des fentes de sortie réglables (axiale et latérale). Le défilement est assuré par un moteur pas à pas guidé par un pupitre de commande.



**Figure 2.4** Dispositif expérimental du banc de la Photoluminescence (LMO).

➤ **Système de détection :**

A la sortie de monochromateur, la luminescence est détectée par un détecteur choisi selon la gamme spectrale d'émission des structures étudiées. Dans ce travail, nous avons utilisé le détecteur InGaAs ayant une gamme spectrale qui varie entre 8000 et 17000 Å. Ce dispositif est destiné à transformer le signal optique en signal électrique. Le signal est amplifié par un préamplificateur dont la gamme du gain est comprise entre 10<sup>4</sup> et 10<sup>9</sup> V/A. Puis le signal électrique amplifié est filtré par une détection synchrone dont le rôle est d'extraire le signal du bruit. Le signal de référence nécessaire pour la synchronisation est délivré par un hacheur mécanique placé sur le chemin du faisceau laser. Le spectre de photoluminescence est obtenu en enregistrant la variation de l'intensité du signal (IPL) à la sortie de la détection synchrone en fonction de la longueur d'onde d'émission. Après détection et traitement, le signal est transmis à un ordinateur. Pour piloter automatiquement notre banc expérimental nous avons développé une commande LabView qui permet de gérer la communication entre l'ordinateur et les autres appareils utilisés telle que le monochromateur et la détection synchrone.

➤ **Système cryogénique :**

Pour refroidir l'échantillon nous utilisons un ensemble cryogénique composé d'un compresseur à Hélium et d'une cryopompe. Le système est à circulation fermée d'Hélium, et muni d'un régulateur de température. La mesure de la température est assurée au moyen d'une diode silicium sensible entre 1,7K et 400K et montée sous le porte-échantillon. Dans la tête du cryostat contenant l'échantillon doit régner un vide de 10<sup>-5</sup> Torr. Le groupe de pompage est constitué d'une pompe mécanique, qui assure un vide primaire de l'ordre de 10<sup>-2</sup> Torr, et d'une pompe à diffusion d'huile, munie d'un piège à azote liquide, permettant d'atteindre un vide secondaire de l'ordre de 10<sup>-5</sup> Torr.

La configuration précédente était celle utilisée au LMON de la faculté des sciences de Monastir. D'autre part, le dispositif de mesure de la PL à l'INL est constitué d'un laser Argon comme source d'excitation (figure 2.5). Les photons émis sont collectés via une lentille Cassegrain puis ils sont envoyés vers une fibre optique et focalisés sur la fente d'entrée d'un monochromateur imageur iHR320 muni des barrettes de détection InGaAs et CCD Si refroidis à l'azote liquide.

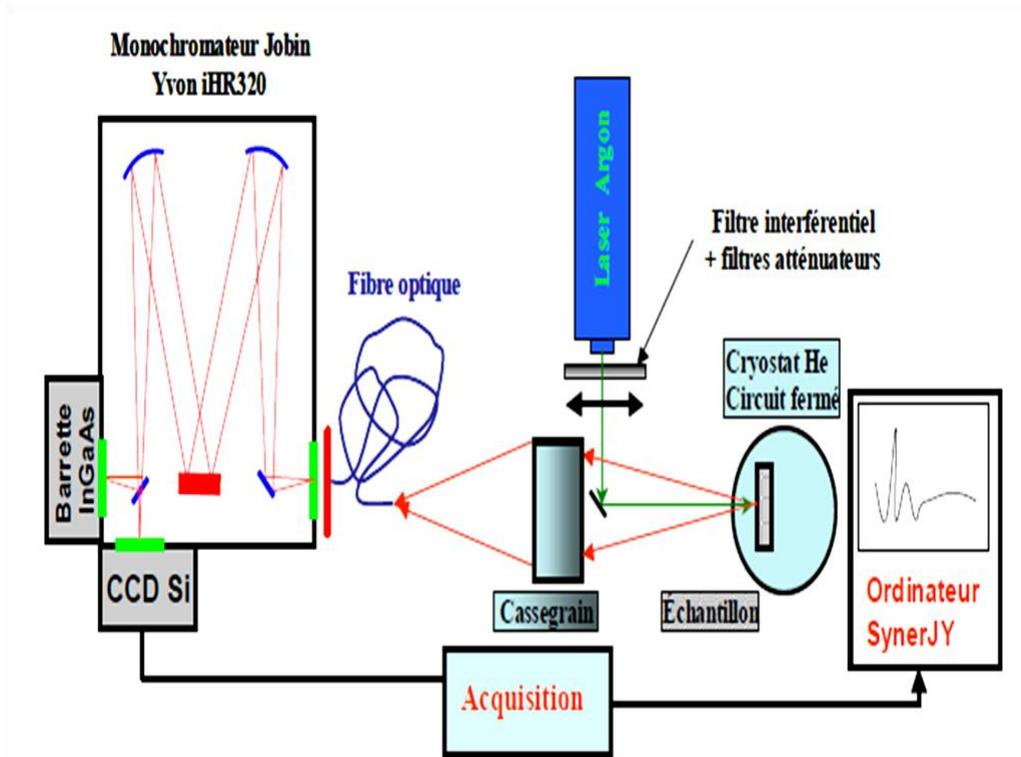
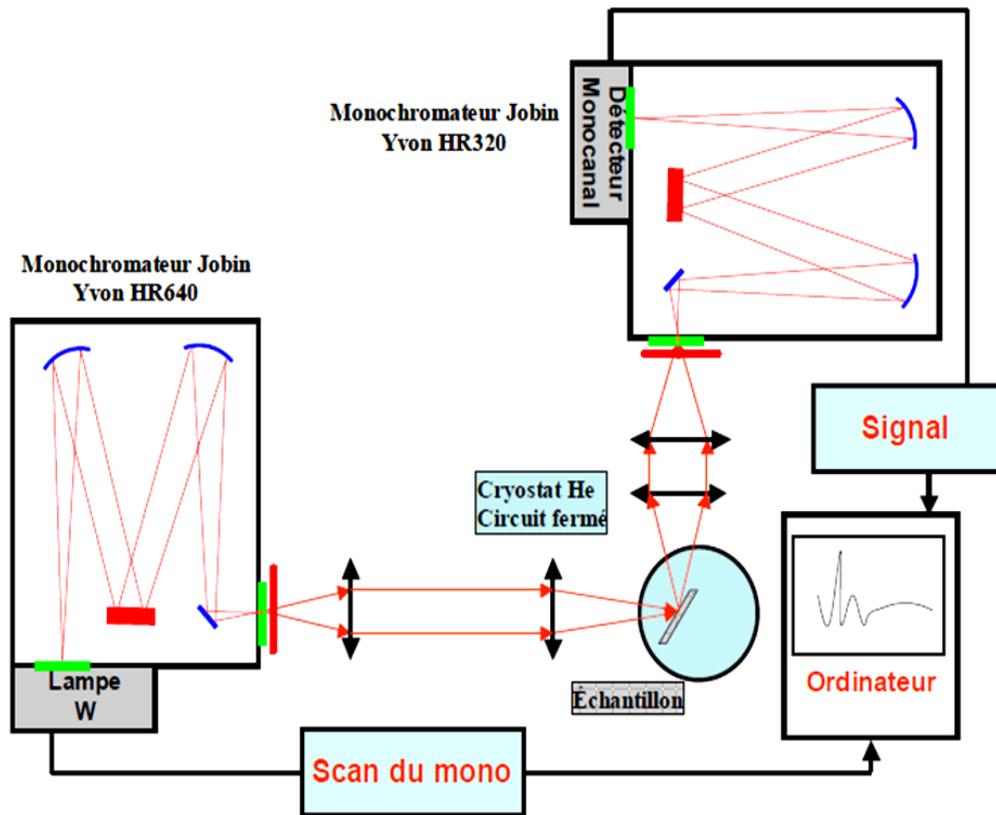


Figure 2.5 Dispositif expérimental du banc de la Photoluminescence (INL).

La barrette CCD Si permet une acquisition entre 0,2 et 1,1 $\mu\text{m}$  et la barrette InGaAs permet une acquisition entre 0,7 et 1,6  $\mu\text{m}$ . l'acquisition est plus rapide que dans la configuration précédente. Le choix du réseau se fait de façon automatique et la commande est effectuée à travers une interface de contrôle HRlink utilisant le logiciel SynerJY.

## 2.3. L'excitation de Photoluminescence (EPL)

Les transitions optiques de plus haute énergie peuvent être étudiées par spectroscopie d'excitation de la photoluminescence (EPL ou PLE), dont le schéma du dispositif est présenté sur la figure 2.6. De façon pratique dans cette configuration, l'énergie de détection est fixée dans la raie d'émission du semiconducteur (en général sur la transition fondamentale observée en PL classique) et la longueur d'onde d'excitation (lampe halogène) est continûment variée.

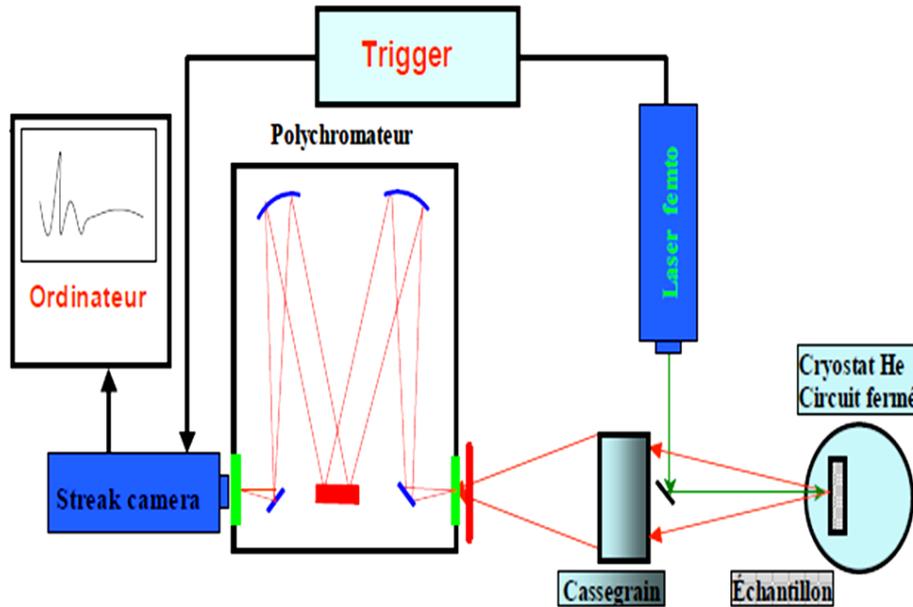


*Figure 2.6 Dispositif expérimental du banc de l'excitation de Photoluminescence*

Quand l'énergie des photons d'excitation correspond à une transition optique du spectre d'absorption du semiconducteur, le signal détecté augmente. En effet, la spectroscopie d'excitation de la photoluminescence consiste à mesurer la variation de l'intensité de la luminescence qui sera émise à une énergie donnée en fonction de l'énergie d'excitation. La PLE est donc analogue à la spectroscopie d'absorption et de fait identique dans le cas où les processus non-radiatifs de relaxation sont négligeables. Cette technique est souvent utilisée pour les puits quantiques de semiconducteurs dont la probabilité d'absorption est faible, moins de 1% et à fortiori dans l'étude d'un plan de BQs où cette probabilité est encore plus faible. Dans ces conditions, une mesure directe de l'absorption est difficile.

## 2.4. Photoluminescence résolue en temps (PLRT)

La PL résolue en temps (PLRT) permet d'étudier les propriétés dynamiques des nanostructures semiconductrices. Le principe du dispositif expérimental est illustré par la figure 2.7.

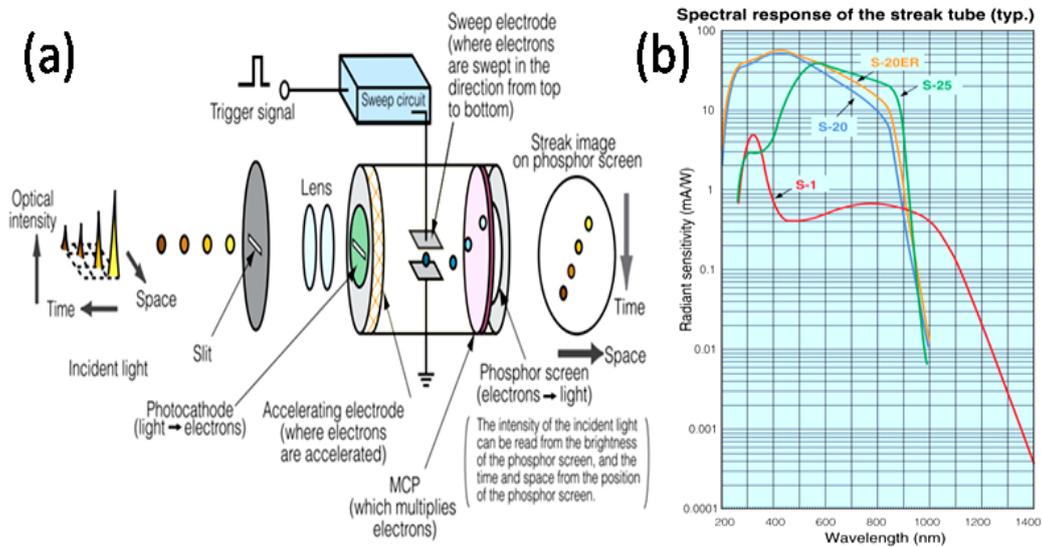


**Figure 2.7** Dispositif expérimental du banc de Photoluminescence résolue en temps (PLRT)

Pour exciter nos échantillons, nous utilisons un laser Argon émettant à 515 nm avec une durée impulsionnelle de 200 fs et un taux de répétition de 50 MHz. Le signal de luminescence est ensuite focalisé sur les fentes d'entrée d'un spectromètre avant d'être détecté par une caméra à balayage de fente ('Streak Camera') de marque Hamamatsu dont le principe général de fonctionnement est le suivant (Figure 2.8-a):

Le signal de photoluminescence en sortie du spectromètre est focalisé, par l'intermédiaire de lentilles, sur une photocathode S1 dont la réponse spectrale est donnée par la figure 2.8-b. Cette dernière génère, proportionnellement à l'intensité lumineuse, un flux d'électrons. Celui-ci va être accéléré dans un tube sous vide par une électrode accélératrice jusqu'à la collection par une galette à micro-canaux (MCP). En même temps, le flux d'électrons va être dévié périodiquement suivant l'axe vertical à la même fréquence que celle du laser. La caméra streak dispose d'un module externe dont le but est de synchroniser la mesure avec les pulses du laser. Ce module

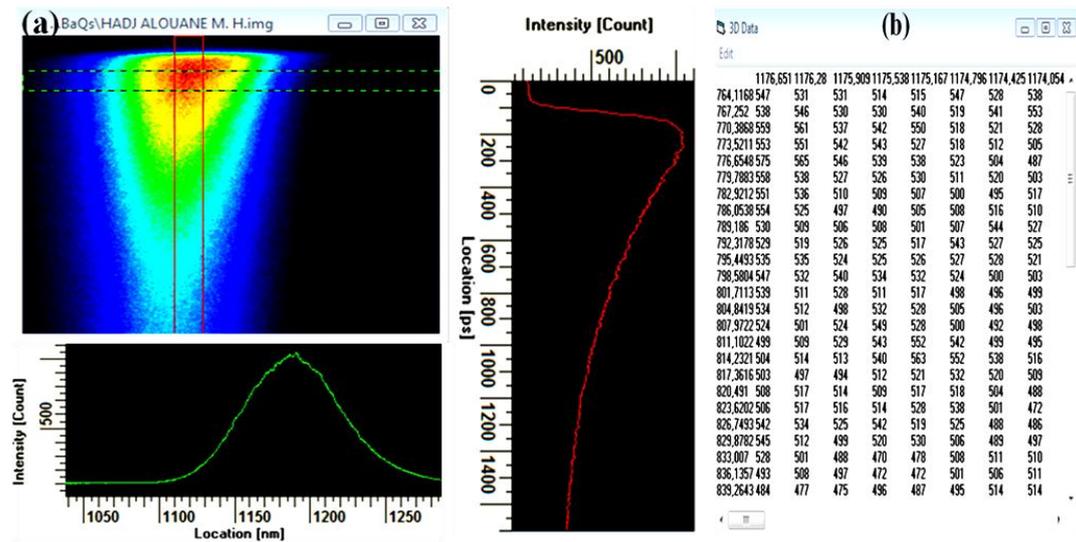
comprend une diode qui reçoit directement le signal en parallèle du montage et une unité de traitement connectée à l'appareil.



**Figure 2.8** [Hamamatsu]

- (a) Principe de fonctionnement de la caméra à balayage de fente
- (b) Réponse spectrale de la photocathode

La galette de micro-canaux amplifie les électrons qui irradient un écran de phosphore. Une caméra CCD placée derrière l'écran collecte donc le signal intégré. Nous obtenons donc, au final, une image en trois dimensions (Figure 2.9-a).



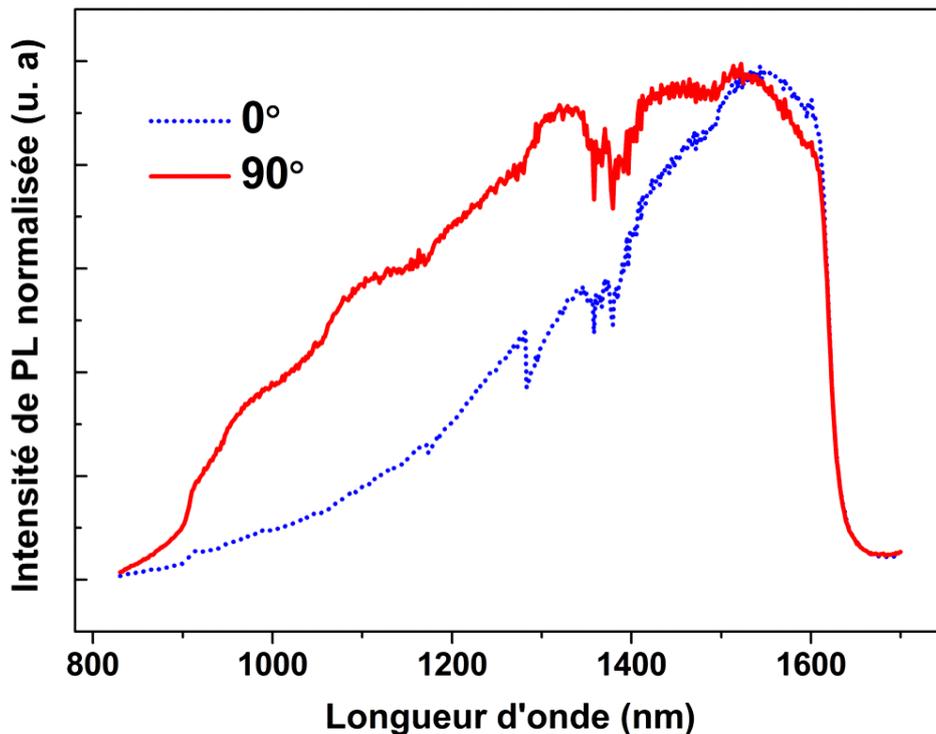
**Figure 2.9** Exemple :

- (a) d'une image obtenue par la caméra à balayage de fente
- (b) la matrice correspondante.

Cette image est une matrice d'éléments  $M_{ij}$  dont  $(i,j)$  indiquent les coordonnées temporelle et spatiale et la valeur de  $M_{ij}$  indique l'intensité (Figure 2.9-b). En résumé, la dispersion en longueur d'onde est donnée selon l'axe des abscisses, la dépendance en fonction du temps est donnée selon l'axe des ordonnées et l'intensité lumineuse, proportionnelle au nombre de coups enregistrés sur la caméra CCD, est représentée par un code de couleurs.

## 2.5. La Photoluminescence polarisée (PPL)

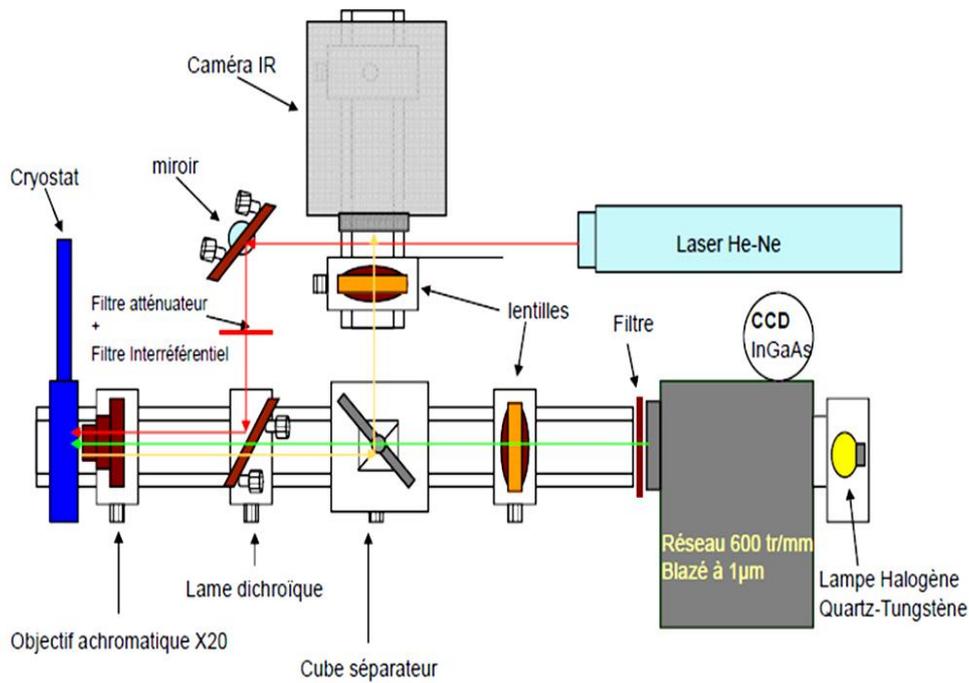
Le principe est identique à celui de la photoluminescence. La différence réside dans la présence d'un polariseur sur le chemin de la luminescence de l'échantillon. Les spectres de luminescence obtenus sont corrigés par des courbes de réponse en fonction de la position du polariseur (Figure 2.10).



**Figure 2.10** Exemples des courbes de réponse obtenues par la barrette de détection InGaAs en fonction de la position du polariseur.

## 2.6. La micro-photoluminescence ( $\mu$ PL)

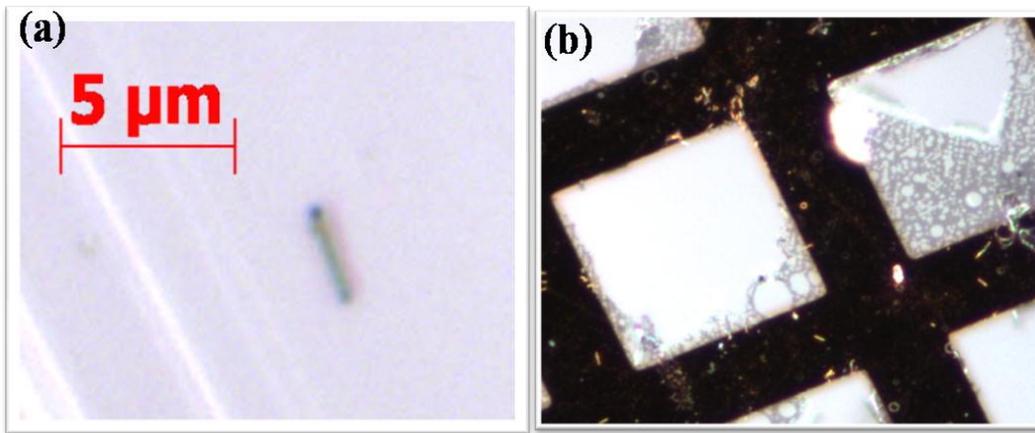
Le principe physique est le même que celui la photoluminescence. On obtient cependant une meilleure résolution spatiale car le spot laser est focalisé par un objectif de microscope. On réduit ainsi le diamètre du spot à quelques microns ainsi que la surface sondée. La  $\mu$ PL nous a permis dans ce travail d'étudier les propriétés d'un nanofil unique. Cette étude a été réalisée par Roman Anufriev à l'INL. Le dispositif expérimental est présenté sur la figure 2.11. On utilise pour l'excitation un laser He-Ne de longueur d'onde 632.8nm, de puissance maximale 10mW. La densité de puissance du laser est modifiée grâce à des filtres neutres. Comme dans la photoluminescence classique, l'échantillon est également placé dans un cryostat à circulation refroidi à l'hélium liquide. Une résistance chauffante permet la variation de la température de 4K à 300K. L'échantillon est excité en continu par le laser focalisé par un objectif microscope x20 : NA=0.4, ce qui permet un diamètre du spot laser de l'ordre de  $2\mu\text{m}$ . On utilise une lampe halogène pour éclairer une zone de l'échantillon. Cette zone est ensuite alignée avec de la zone excitée par le laser sur les fentes du monochromateur.



**Figure 2.11.** Dispositif expérimental du banc de micro-Photoluminescence ( $\mu$ PL)[Baira 2009]

On récupère ainsi la luminescence émise au point d'excitation. Le même objectif de microscope permet de collecter les photons émis en un faisceau parallèle qui seront ensuite focalisés grâce à une lentille sur la fente d'entrée d'un monochromateur Jobin Yvon SPEX 270M. Le réseau utilisé est de 600 traits/mm avec un rendement maximum à  $1\mu\text{m}$  et la lumière est détectée par une barrette InGaAs de 512 pixels refroidie à l'azote liquide. La barrette a une plage d'acquisition entre 0,7 et  $1,6\mu\text{m}$  avec une résolution maximale de l'ordre de  $70\mu\text{eV}$  à  $1,5\mu\text{m}$ .

L'EJM permet de produire une population de nanofils sans organisation particulière. Il faut alors chercher des nanofils sur la surface pour les manipuler individuellement. Pour cela, les NFs sont transférés mécaniquement vers un nouveau substrat ce qui permet d'obtenir un échantillon avec une faible densité surfacique (Figure 2.12).



**Figure 2.12.** Image au microscope optique de NFs reportés sur (a) substrat Si (b) Grille TEM

On utilise généralement une grille TEM comme substrat, ce qui permet de retrouver la position d'un NF avec ce système de repères.

## 2.7. L'implantation ionique

L'implantation ionique suivit d'un recuit thermique rapide des structures à BaQs InAs/InP étudiées dans ce travail a été réalisée en collaboration avec le Centre de Recherche en Nanofabrication et Nanocaractérisation (CRN<sup>2</sup>) de l'université de Sherbrooke.

### 2.7.1. Principe

Le principe de cette technique, largement utilisée dans le domaine de microélectronique, est simple : des atomes ou des molécules sont ionisés puis accélérés par un champ électrique jusqu'à des énergies comprises entre quelques kiloélectronvolts (keV) et quelques mégaélectronvolts (MeV). Ces ions sont ensuite séparés en masse à l'aide d'un champ magnétique, puis l'isotope sélectionné est focalisé sur l'échantillon grâce à des "lentilles" magnétiques (Figure 2.13). Lorsqu'un ion frappe une cible, divers mécanismes de perte d'énergie peuvent se produire tels que les collisions nucléaires élastiques et le ralentissement électronique (processus inélastique). Dans le premier cas, l'ion incident perd son énergie lors des chocs successifs avec les atomes de la cible en leur conférant à chaque fois de l'énergie. Ce type de collisions peut induire des déplacements d'atomes de la cible et la déviation de la trajectoire de l'ion incident. Au contraire, lors du ralentissement électronique (qui peut être assimilable à des frottements), l'ion projectile voit sa trajectoire pratiquement inchangée. La perte d'énergie subie à chaque choc est faible comparée à l'énergie cinétique de la particule mais entraîne un échauffement bref et localisé de l'échantillon du fait de l'excitation des atomes.

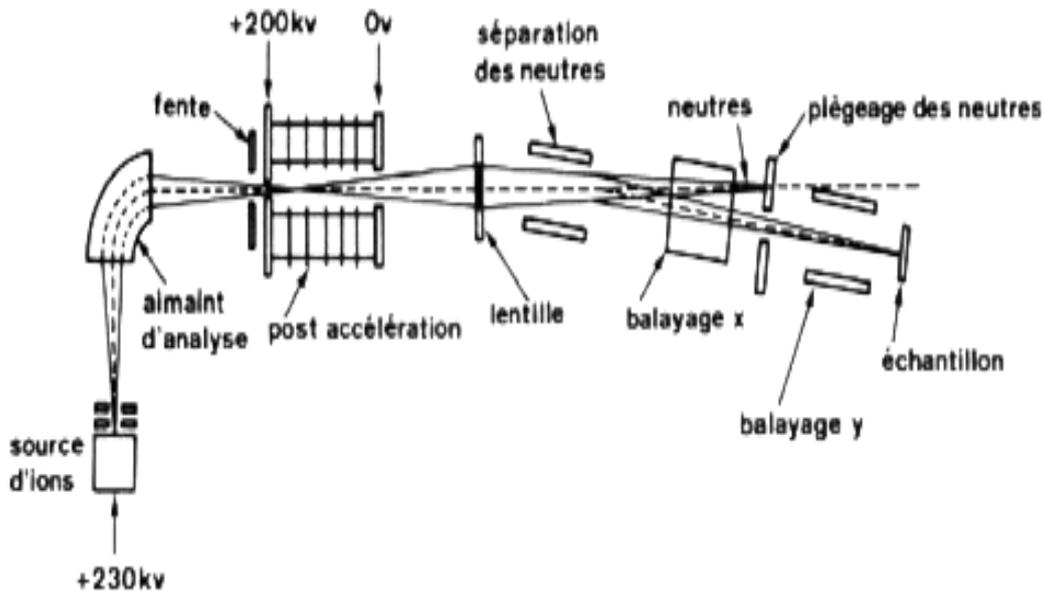
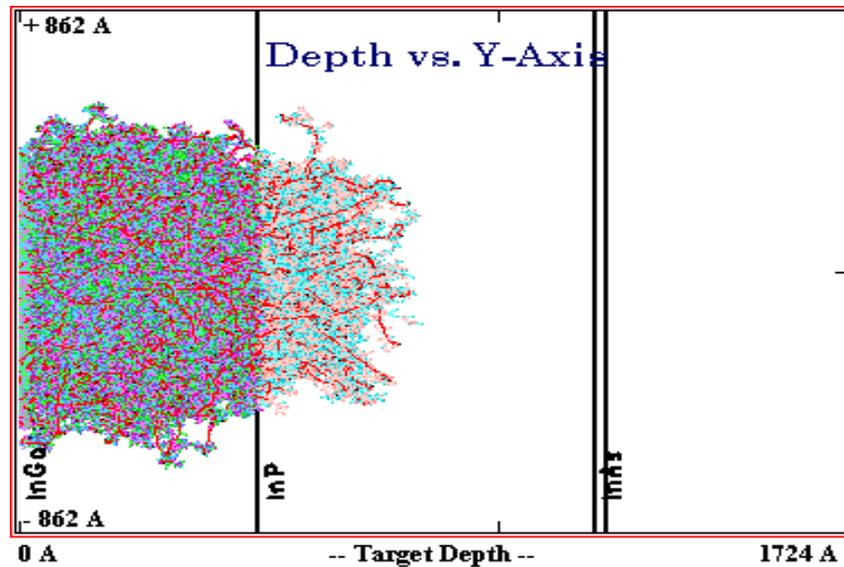


Figure 2.13. Schéma du principe d'un Implantateur ionique [Web]

### 2.7.2. Génération des défauts par implantation ionique

Le mécanisme global de l'implantation ionique peut donc s'imaginer comme une succession de chocs entre l'ion projectile et les atomes de la cible, l'ion incident change de direction à chaque collision et subit un ralentissement durant la partie rectiligne (entre deux chocs) de son trajet. Cependant il faut garder à l'esprit que les atomes sur lesquels l'ion incident vient frapper peuvent eux aussi se mettre en mouvement en fonction de l'énergie transmise par le projectile lors de la collision. Ils vont alors, à leur tour, créer de nouveaux chocs avec les atomes de la cible donnant naissance à une "cascade de collisions". Le code de calcul TRIM (Transport of Ions in Matter-<http://www.srim.org>), développé par James F. Ziegler [Ziegler 1985], nous permet de simuler l'arrêt et le parcours des ions dans la matière (Figure 2.14).



**Figure 2.14.** Cascades de collision provoquées par l'implantation d'ion de phosphore calculé par TRIM.

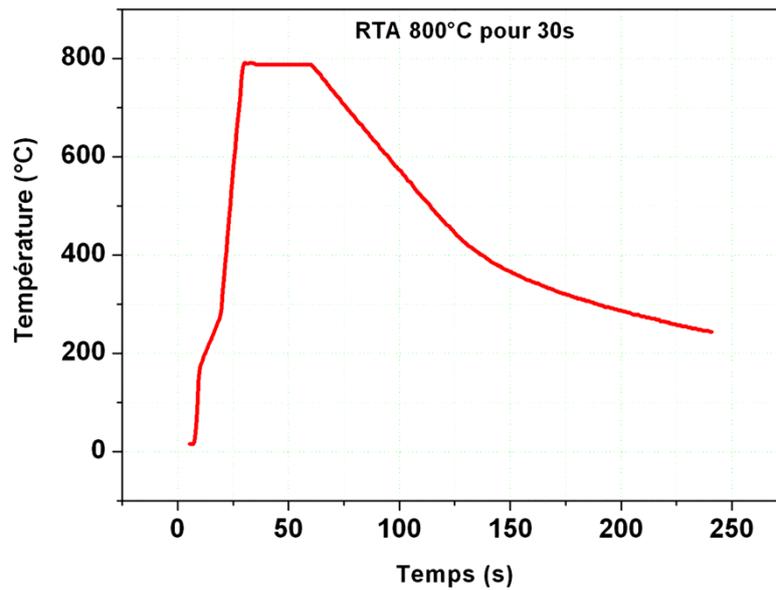
Le parcours d'un ion envoyé sur la cible est suivi pas à pas dans le matériau. Ces déplacements d'atomes, prévisibles théoriquement à l'aide de simulations de dynamique moléculaire, entraînent de nombreuses modifications structurales. Les dommages étant d'autant plus importants que la dose et l'énergie des ions incidents sont élevées. Pendant l'implantation, les cascades de déplacement d'atomes provoquées par l'ion incident se chevauchent pouvant ainsi occasionner, selon leur nombre, la création et l'accumulation de défauts ponctuels et de petits agrégats de défauts. Les défauts créés lors de l'implantation sont cependant majoritairement ponctuels. Les lacunes (atome manquant), les sites substitutionnels (atome B remplaçant un atome A) et les

sites interstitiels (une impureté ou un atome du réseau occupe un site interstitiel) peuvent se combiner, l'arrangement le plus fréquent correspondant aux couples lacune+interstitiel (paire de Frenkel). Ces paires peuvent cependant être rapidement annihilées si leur vitesse de diffusion est élevée (car une lacune pourra alors se retrouver plus facilement dans le voisinage d'un atome en site interstitiel). Il existe donc, lors de l'irradiation, une compétition entre la création de défauts et la guérison des défauts par la température d'implantation. La distribution en profondeur des défauts est différente de celle des ions implantés du fait de la perte d'énergie du projectile au cours de son trajet. Le nombre et la nature de défauts après implantation dépendent principalement :

- ✓ La masse de l'ion implanté: le profil de défaut d'un ion lourd se trouve plus près de la surface que le profil de défaut d'un ion léger,
- ✓ L'énergie d'implantation: la quantité de désordre augmente linéairement avec l'énergie d'implantation pour une taille d'ion donnée.
- ✓ La dose: à taille d'ion égale, une plus forte dose crée plus de défauts.
- ✓ La température de la cible : plus la température est élevée, plus le nombre de défauts résiduels est faible (recuit dynamique).

## 2.8. Recuit thermique rapide (RTR)

Il est impératif de reconstruire le cristal et réorganiser le réseau perturbé par l'implantation ionique afin d'obtenir les propriétés optiques requises pour la fabrication des dispositifs optoélectroniques. En effet, après implantation les matériaux sont généralement fortement endommagés. Il est ainsi nécessaire de faire subir au matériau implanté un traitement thermique rapide pour réparer les défauts d'implantation. Le recuit thermique rapide (RTR) consiste à chauffer des lampes halogènes dans un four, permettant une montée rapide en température (figure 2.15).



**Figure 2.15.** Courbe de température enregistrée dans un four RTA lors d'un recuit RTA de 30 s à 800°C

Cette méthode permet donc d'effectuer des recuits de très courte durée à des températures relativement élevées. Pour cette technique, il y a deux paramètres ajustables ; la température et le temps de recuit. Pour les structures à BQs on utilise une température élevée (600-900 °C) pendant un temps relativement rapide (30s -2 mn). Cette technique a deux rôles majeurs :

- i) Le RTR s'avère suffisamment efficace pour restaurer la cristallinité du matériau endommagé, redistribuer les ions implantés et réduire la densité des défauts avec un temps de recuit court permettant un contrôle précis de leur diffusion.
- ii) Une homogénéité acceptable de la température sur des échantillons même de grands diamètres (100 mm). En effet, le cycle RTR provoque un échauffement très rapide de tout le matériau pendant la durée du plateau variant de 1 à quelques dizaines de secondes. Cette durée est suffisamment longue devant le temps de réponse thermique des matériaux et suffit pour produire une élévation de la température homogène en profondeur.

Il faut noter que le RTR est une étape intéressante pendant laquelle se produit l'activation des ions implantés, la diffusion et la réparation des défauts. L'activation thermique permet l'interdiffusion des atomes III/V à l'interface BQs/barrières d'où la variation de la taille et la forme des BQs. Avant d'appliquer un RTR, les échantillons sont encapsulés par un substrat proprement poli de GaAs (pour protéger la surface de la perte excessive d'atomes d'élément V pendant le recuit).

## Bibliographie chapitre II

- [Baira 2009] M. Baïra, Propriétés optiques et modélisation des structures à base de boîtes quantiques pour l'émission à 1.3  $\mu\text{m}$ , thèse de l'Université de Monastir et de l'Institut National des sciences Appliquées de Lyon, 2009.
- [Dupuy 2009] E. Dypuy, Croissance et spectroscopie de boîtes quantiques diluées d'InAs/InP(001) pour des applications nanophotoniques à 1,55  $\mu\text{m}$ , Thèse d'Ecole Centrale de Lyon et de l'Université de Sherbrooke, 2009.
- [Hamamatsu] [http://www.hamamatsu.com/resources/pdf/sys/e\\_c10910.pdf](http://www.hamamatsu.com/resources/pdf/sys/e_c10910.pdf)
- [Web] [http://michel.hubin.pagesperso-orange.fr/physique/solide/chap\\_s4.htm](http://michel.hubin.pagesperso-orange.fr/physique/solide/chap_s4.htm)
- [Ziegler 1985] J. Ziegler, J. Biersack, and U. Littmark, Stopping Powers and Ranges of Ions in Matter (Pergamon Press, New York, 1985)

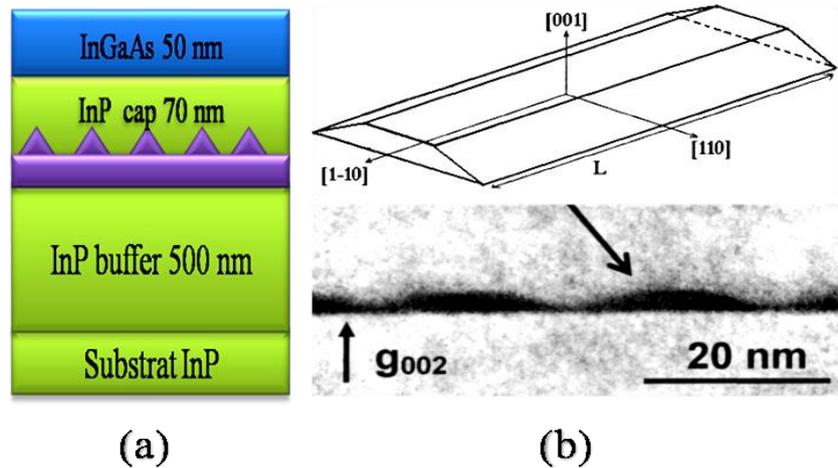


## Chapitre 3 : Etude de l'effet de l'implantation ionique suivit d'un recuit thermique rapide sur les propriétés optiques des bâtonnets quantiques InAs/InP.

L'application avec succès des techniques d'ajustement ex-situ des propriétés optiques, morphologiques et structurales des structures à BQs, tel que le recuit thermique rapide (RTR), et l'implantation ionique suivie d'un RTR, ont ouvert la voie à de nouveaux champs d'investigations et d'applications de ces îlots quantiques. Des prototypes de nouveaux composants tels que les diodes superluminescentes, les lasers et les photodétecteurs multi-longueur d'ondes ont déjà été démontrés avant même que l'impact d'un tel traitement sur les propriétés optiques et structurales des structures à îlots quantiques ne soit complètement étudié. Cette partie de la thèse est dédiée à l'étude de l'effet de l'interdiffusion atomique (As/P) sélective sur les propriétés de photoluminescence des structures à Bâtonnets Quantiques (BaQs) InAs/InP. Les structures ont été élaborées par l'épitaxie par jets moléculaires (EJM) à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) et la technique d'interdiffusion sélective par implantation ionique suivie d'un recuit thermique rapide a été réalisée au Centre de Recherche en Nanofabrication et Nanocaractérisation (CRN<sup>2</sup>) à l'université de Sherbrooke (Canada).

## 3.1. Les structures étudiées

Les échantillons examinés dans le cadre de ce travail sont constitués de Bâtonnets Quantiques (BaQs) d'InAs/InP élaborés par EJM (figure 3.1).



**Figure 3.1:** (a) Schéma de la structure à BaQs InAs/InP(001).  
(b) Représentation schématique des BaQs et leur morphologie en imagerie TEM en coupe transverse selon [110] [Miska 2004].

Une couche buffer de 500 nm d'InP est épitaxiée sur substrat InP orienté [001] à 480 °C avec une vitesse de croissance de 1  $\mu\text{m}$  /h et une pression de phosphore de  $10^{-5}$  torr. Les BaQs ont été formés suite au dépôt d'une couche d'InAs ayant une épaisseur nominale de 4 monocouches (MC) en utilisant des paramètres de croissance optimisés pour réduire la dispersion en taille des îlots quantiques [Gendry 2004]. Les BaQs sont ensuite couverts avec 70 nm d'InP. Des observations par microscopie à force atomique (AFM), réalisées sur des structures identiques non encapsulées, indiquent que les BaQs sont allongés suivant la direction [1-10] et que leurs longueurs varient de 50 à 100 nm [Monat 2004]. Une étude structurale par microscopie électronique en transmission (TEM), montre que ces BaQs possèdent une forme pyramidale tronquée avec une largeur de base typique de  $22 \pm 1.2$  nm et une hauteur de 2.4 nm (Figure 3.1-b). Cette observation semble confirmer la présence d'une seule famille d'îlots de même hauteur. Les images AFM et TEM indiquent une haute densité d'îlots d'environ  $7.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . Dans notre cas, les échantillons sont couverts d'une couche de 50 nm d'InGaAs (utilisée comme une couche sacrificielle) puis elles sont implantées avec des ions de phosphore aux dose variant de  $10^{11}$  à  $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  avec une énergie fixe de 18 keV à une température de 200°C suivit d'un RTR du 650°C [Salem 2005]. Afin d'éviter le phénomène de canalisation, le faisceau des ions incidents a été dévié de 7° par rapport à la normale des échantillons. L'énergie d'implantation choisi permet d'assurer une longueur de pénétration

des ions de l'ordre de 50 nm (dans la couche sacrificielle qui peut être sélectivement enlevée après RTR et permet ensuite la reprise de croissance [Skogen 2005]) et conduit à la génération des lacunes et des interstitiels le long de cette profondeur (figure 3.2).

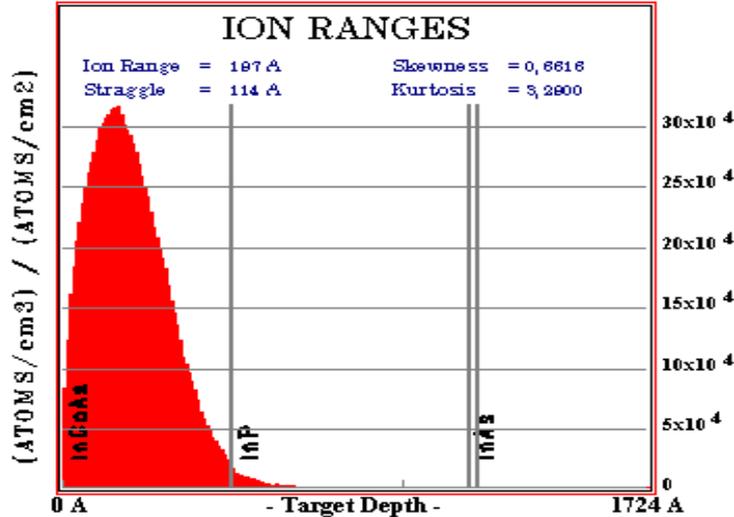


Figure 3.2. Profil d'implantation calculé par TRIM (Transport of Ions in Matter) 2008

Les conditions de RTR choisi dans ce travail correspond à la température de recuit la plus élevée qui n'introduit pas de shift thermique. Ceci nous permettra d'examiner seulement le décalage énergétique produit par l'implantation des ions de phosphore. En effet, Ji et al. [Ji 2003] ont montré, en étudiant l'implantation ionique suivie d'un RTR de BQs InAs/GaAs, que la température de recuit la plus élevée provoque le plus grand déplacement énergétique de la raie de la PL pour la même dose d'implantation. Donc il est nécessaire de supprimer ou au moins de réduire l'effet de l'interdiffusion activée thermiquement. Pour cela, une température de recuit à 650°C des échantillons implantés a été choisie [Salem 2005] pour activer l'interdiffusion As/P à travers la diffusion des défauts ponctuels vers le plan de BaQs. Le choix de ces conditions de recuit nous permettra l'investigation du décalage énergétique purement induit par implantation ionique. Le tableau suivant récapitule les caractéristiques des différentes structures mises en jeu dans le cadre de cette étude :

	Référence	Recuit	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8
RTA (°C)	-	650	650	650	650	650	650	650	650	650
Dose de P <sup>++</sup> (Ions/cm <sup>2</sup> )	-	-	10 <sup>11</sup>	5.10 <sup>11</sup>	10 <sup>12</sup>	5.10 <sup>12</sup>	10 <sup>13</sup>	5.10 <sup>13</sup>	10 <sup>14</sup>	5.10 <sup>14</sup>

Tableau 3.1 : Tableau récapitulatif des échantillons implantés

## 3.2. Influence de la dose d'implantation sur les propriétés de PL à 10K

L'étude par PL à 10K (Figure 3.3) menée sur les différentes structures a montré que la bande d'émission peut être ajustée sur une gamme de longueur d'onde de l'ordre de 340 nm tout en gardant une qualité optique proche de celle de la structure de référence qui n'a pas subi de traitement.

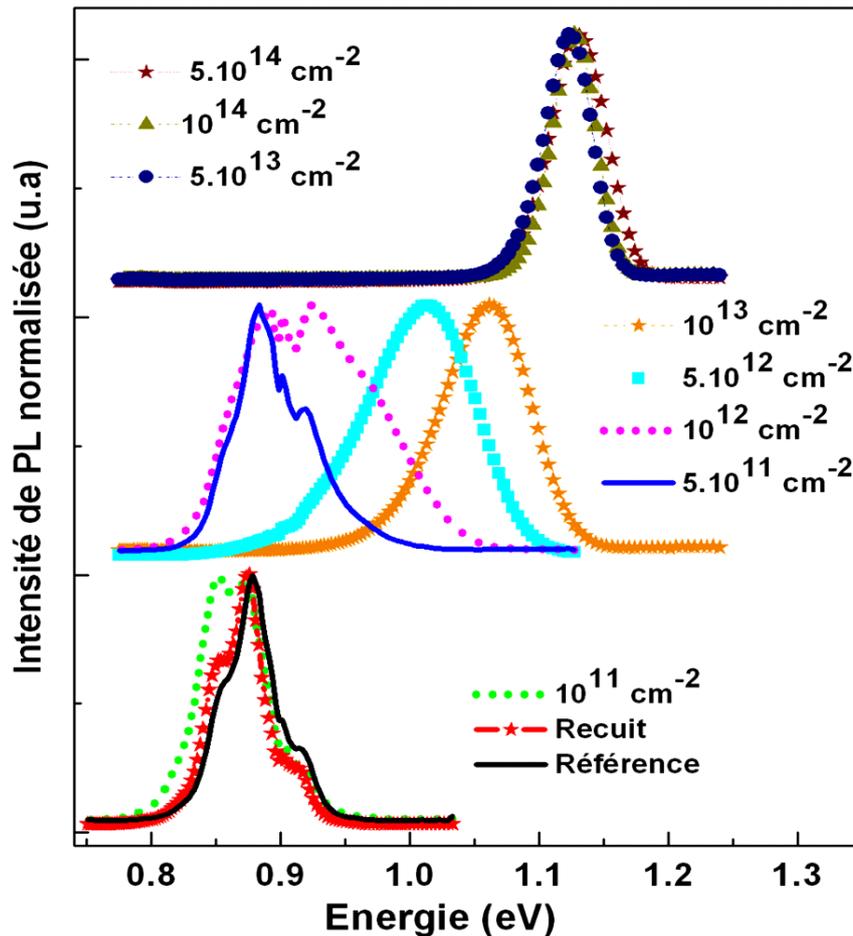
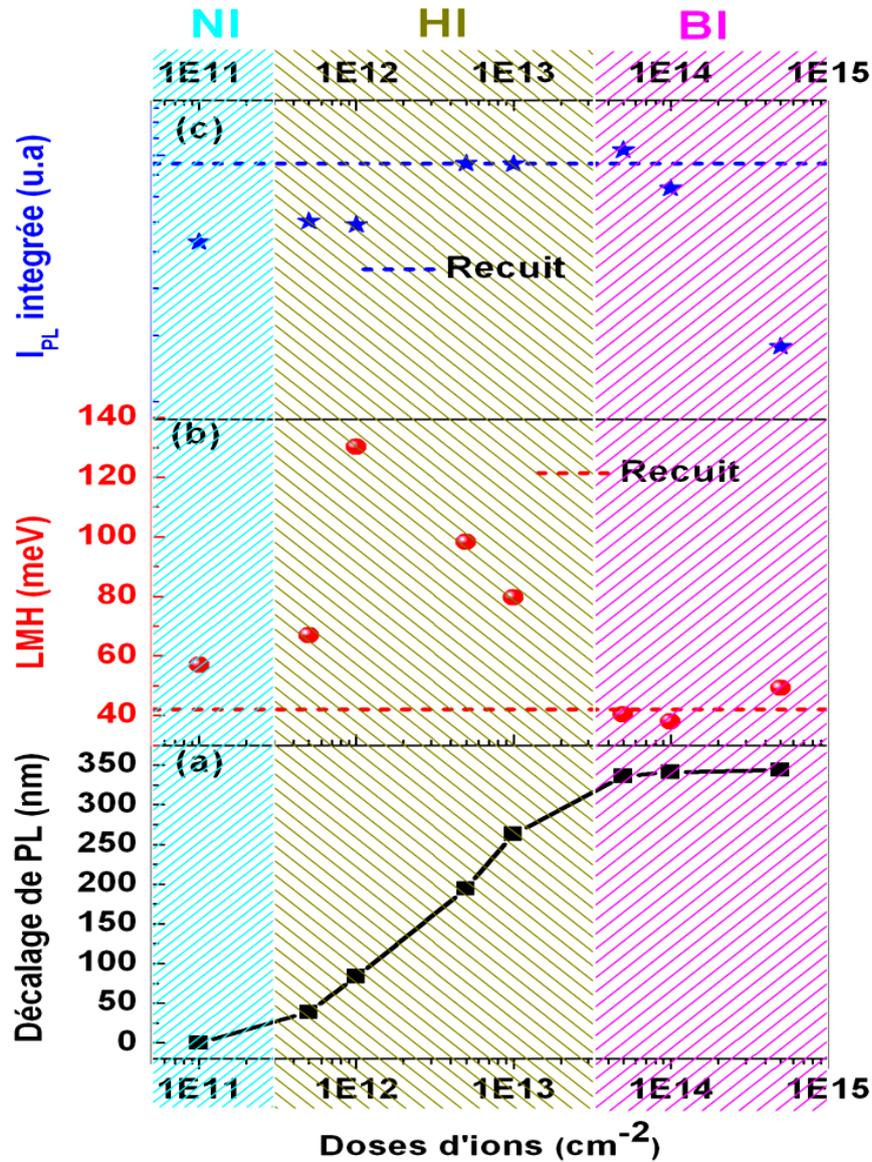


Figure 3.3 : Spectres de PL à 10K des échantillons InAs/InP en fonction de la dose d'implantation de phosphore.

Pour plus de détails, nous avons présenté dans la figure 3.4 la variation du décalage de la longueur d'onde, la largeur à mi-hauteur (LMH) et l'intensité intégrée de PL à basse température en fonction de la dose d'implantation.



**Figure 3.4.** Variation en fonction de la dose d'implantation de :  
 (a) la longueur d'émission  
 (b) la LMH  
 (c) l'intensité intégrée de PL.

En effet, le décalage vers le bleu de l'énergie d'émission des BaQs augmente avec la dose d'implantation. Au-delà de  $5 \cdot 10^{13}$  ions/ $\text{cm}^2$ , une saturation du décalage est observée. Ce régime de saturation traduit une limite d'interdiffusion due à l'accumulation des défauts ponctuels qui se transforment

de plus en plus en défauts étendus [Xu 2000], et qui demeurent stables même après recuit thermique. Il est intéressant de noter que le décalage en longueur d'onde obtenu pour ce système est de l'ordre de 340 nm. Cet interval de longueur d'ondes ajustable est environ trois fois plus élevé que celui obtenu pour le système InAs/GaAs [Ilahi 2006]. Ce résultat montre l'utilité à la fois de la technique d'interdiffusion employée et du système InAs/InP.

Cependant nous avons noté une augmentation de la LMH des pics de PL lorsque la dose d'implantation varie de  $10^{11}$  à  $10^{12}$  Ions/cm<sup>2</sup> accompagnée par une augmentation de l'intensité intégrée synonyme de l'existence d'un phénomène d'interdiffusion inhomogène pour les faibles doses d'implantations. Une étude récente sur l'influence de la dose d'implantation des protons sur la distribution des tailles des îlots quantiques a montré qu'il y a un seuil de lacunes nécessaire pour qu'une BQ soit interdiffusée [Ilahi 2009]. L'élargissement des spectres de PL pour les faibles doses d'implantation dans notre cas peut donc être directement corrélé au fait que la moyenne des défauts ponctuels (par îlot) diffusés vers les BaQs est en dessous du seuil nécessaire pour avoir une interdiffusion homogène. L'augmentation de la distribution de taille des BaQs résulte de la dépendance du phénomène d'interdiffusion de plusieurs facteurs tels que, l'auto-organisation en surface, la variation de taille et de contrainte d'un bâtonnet à l'autre [Perret 2000]. Au dessus de la dose  $10^{12}$  Ions/cm<sup>2</sup>, la LMH diminue et atteint 38 meV pour la dose d'implantation de  $5.10^{13}$  Ions/cm<sup>2</sup>. Nous remarquons aussi qu'une intensité intégrée élevée du pic de PL est maintenue pour les structures implantées dans cette gamme de dose intermédiaire. Donc, l'interdiffusion tend à améliorer l'uniformité en taille de BaQs InAs/InP.

Pour les hautes doses ( $>5.10^{13}$  Ions/cm<sup>2</sup>), on observe une augmentation de la LMH accompagnée d'une chute de l'intensité intégrée. Comme nous l'avons mentionné pour la saturation de décalage vers le bleu du pic de PL, ceci peut être attribué à la saturation de l'interdiffusion et au fait que les défauts ponctuels s'agglomèrent pour former des clusters thermiquement stables pendant le recuit et dégradent la qualité optique du matériau. Il est important de signaler que pour les doses d'implantation autour de  $5.10^{13}$  Ions/cm<sup>2</sup>, correspondant à la limite d'ajustement en longueur d'onde (saturation du décalage), l'intensité intégrée des pics de PL et de la LMH correspondante restent au voisinage de celles de la structure de référence. Ceci renseigne sur l'utilité de la technique d'interdiffusion par implantation ionique dans une couche sacrificielle. Une telle procédure a permis l'exploitation des défauts ponctuels générés par les ions implantés sans faire subir au plan de BaQs la conséquence de l'impact direct des espèces implantées. En effet, l'exposition directe du plan de BaQs à un bombardement avec des ions volumineux tels que les ions phosphores pourra

engendrer l'endommagement des propriétés structurales et de confinement des îlots quantiques [Barik 2007].

En conclusion de cette partie, nous avons noté trois comportements à signaler suivant le degré d'interdiffusion (Figure 3.4):

- les BaQs non-interdiffusées (NI): les échantillons de référence, recuit et implanté à  $10^{11}$  Ions/cm<sup>2</sup>

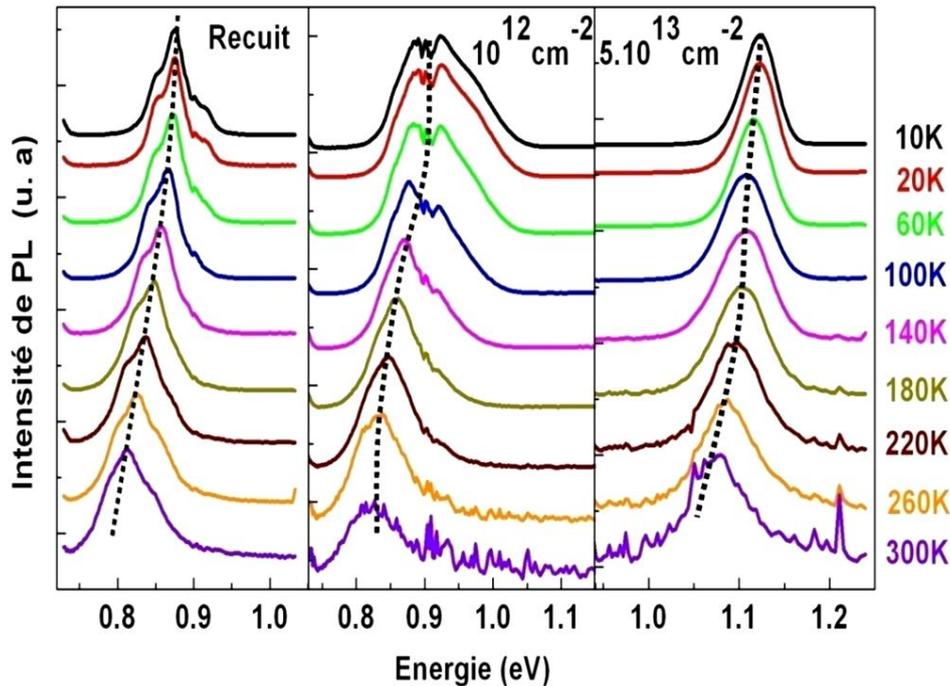
-les BaQs interdiffusées (I) : lorsque la dose d'implantation varie de  $5.10^{11}$  à  $10^{13}$  Ions/cm<sup>2</sup>

-interdiffusion bloqué ou saturé (S) : lorsque la dose d'implantation varie de  $5.10^{13}$  à  $5.10^{14}$  Ions/cm<sup>2</sup>

Les résultats obtenus à basse température sont très encourageants et montrent la possibilité d'utiliser une telle technique d'interdiffusion pour réaliser de nouveaux composants optoélectroniques présentant à la fois de nouvelles fonctionnalités et de hautes performances. Cependant, la conclusion quand à la faisabilité d'un tel processus passe à travers l'exploration de l'impact de l'implantation ionique suivie d'un recuit thermique sur l'évolution des propriétés de PL en fonction de la température.

### 3.3. Evolution en fonction de la température des propriétés de PL de BaQs : influence du degré d'interdiffusion

Afin d'étudier l'effet du degré d'interdiffusion sur l'évolution en température des propriétés de PL, nous avons mené une étude de PL en fonction de la température. La Figure 3.5 présente la variation des spectres de PL, pour une structure de chaque gamme de degré d'interdiffusion, en fonction de la température [Hadj Alouane 2010].



**Figure 3.5.** Evolution de la luminescence des échantillons Recuit, implantés  $10^{12}$  et  $5.10^{13}$  Ions/cm<sup>-2</sup> en fonction de la température

Nous avons constaté un maintien de la PL jusqu'à la température ambiante des structures non-interdiffusées. La forte localisation spatiale des porteurs est due au confinement 3D des porteurs dans les BaQs. La persistance de la PL jusqu'à la température ambiante renseigne sur la bonne qualité optique de ces structures. De plus, Le spectre de PL à 300K de ces structures montre une longueur d'onde d'émission proche de  $1.55 \mu\text{m}$  (0.8 eV). Cette longueur d'onde, comme il a été précédemment mentionné, est importante pour les applications en télécommunication par fibre optique. Ce résultat confirme que les îlots InAs/InP possèdent des caractéristiques favorables pour le fonctionnement des dispositifs optoélectronique à la température ambiante [Salem 2001].

### 3.3.1. Evolution de l'intensité intégrée en fonction de la température

Comme typiquement observé pour les BQs, l'augmentation de la température induit une chute progressive de l'intensité intégrée du pic de PL. En effet, les porteurs se trouvent délocalisés et l'intensité de PL décroît avec l'augmentation de la température suite à l'activation thermique vers la couche de mouillage ou directement vers la barrière InP. Pour avoir plus d'informations sur

l'évolution des barrières de potentiel des paires électrons-trous en fonction de la dose d'implantation, nous avons extrait l'énergie d'activation ( $E_a$ ) associée aux états fondamentaux à partir de la représentation d'Arrhenius [Ilahi 2007] de nos échantillons recuits et implantés (Figure 3.6) [Hadj Alouane 2011].

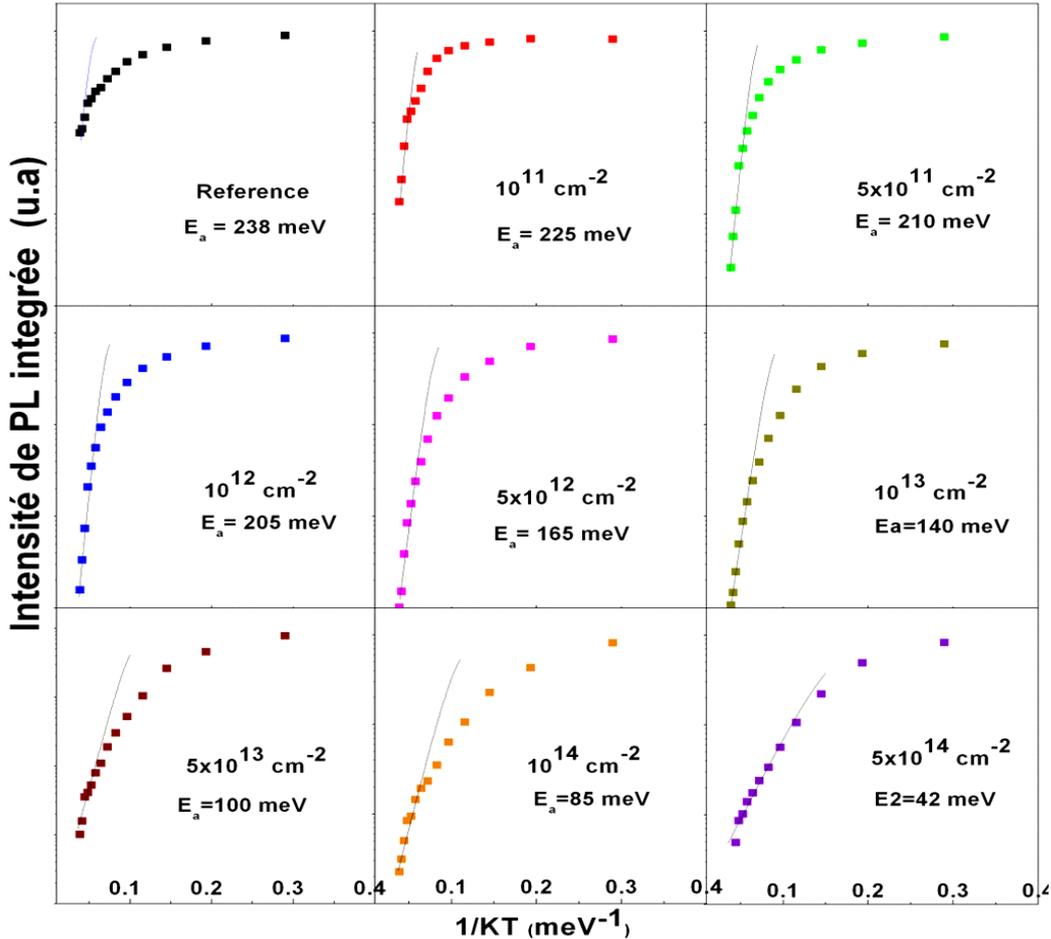
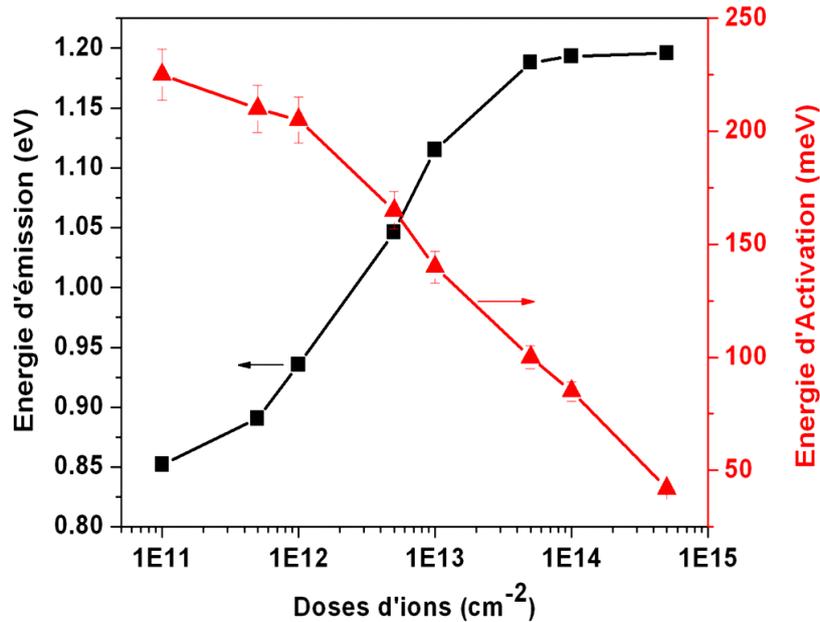


Figure 3.6 : Représentation d'Arrhenius pour les BaQs InAs/InP de référence, recuit et implantés

Nous avons noté l'absence d'un changement significatif des énergies d'activation entre les échantillons recuit et implanté à  $10^{11}$  Ions/cm<sup>2</sup>. Une diminution des énergies d'activation commence à se produire pour les doses d'implantation plus élevées, comme conséquence directe du processus d'interdiffusion. Pour plus de détails, nous avons représenté dans la figure 3.7, la variation d'énergie d'activation comparée au décalage énergétique des raies d'émission de PL (variation de l'énergie de gap) en fonction de la dose d'implantation.



**Figure 3.7 :** Variation d'énergie d'activation comparée au décalage énergétique des raies d'émission de PL en fonction de la dose d'implantation.

Lorsqu'on augmente la dose d'implantation on augmente l'interdiffusion As/P qui modifie la composition des BaQs. Ce changement de composition et de taille affecte la forme et la hauteur de barrière de potentiel de confinement. Le décalage vers le bleu de la longueur d'onde des raies d'émission des BaQs signifie une augmentation de l'énergie du gap et par la suite une diminution de la hauteur de la barrière. Ceci facilite l'activation des porteurs vers le matériau barrière et/ou la couche de mouillage. La valeur de l'énergie d'activation mesurée reflète donc la hauteur de la barrière de confinement des porteurs de charges.

D'autre part, pour les fortes doses d'implantation (S), l'énergie d'activation thermique continue à diminuer lorsque la dose d'implantation augmente, tandis que le décalage énergétique des pics d'émissions sature. En effet, l'accumulation des défauts ponctuels pour les fortes doses d'implantation entraîne la formation de clusters de défauts thermiquement stables. Cependant, les faibles valeurs des énergies d'activation thermique pour les structures implantées  $10^{14}$  et  $5 \cdot 10^{14}$  Ions/cm<sup>2</sup> peuvent être attribuées à l'augmentation de la densité des centres non radiatifs qui dégrade la qualité optiques de ces structures en limitant le rôle de l'émission thermoïonique des porteurs.

---

### 3.3.2. Evolution de l'énergie d'émission et de la LMH en fonction de la température

Plus de détails sur l'évolution en fonction de la température des propriétés de ces structures peuvent être déduits de la variation des positions énergétiques des pics de PL et des largeurs à mi hauteurs (LMH) correspondantes. Avant de présenter et analyser les résultats expérimentaux, nous allons dans un premier temps détailler les modèles théoriques attendus pour les BaQs.

#### 3.3.2.1. Présentation des modèles conventionnels.

---

On compare souvent une BQ à un atome artificiel. Cette analogie est certes valides avec quelques différences, mais dans le cadre de l'atome, ce dernier est considéré comme étant isolé et pouvant interagir avec d'autres atomes. Dans le cas d'une BQ semiconductrice, le dipôle est inséré dans une matrice solide d'un grand nombre d'atomes [Hostein 2009]. Ces atomes sont notamment capables de vibrer (création de phonons) et peuvent interagir avec la boîte. Cette interaction entraine une forte dépendance de l'émission spectrale des BQs avec la température (énergie d'émission et LMH du pic de PL). Partant du principe que la température a une influence sur le matériau semiconducteur massif (en effet son gap et les densités de phonons en sont fortement dépendants), des études approfondies ont été menées afin de déterminer son impact sur les BQs [Brusaferrri 1996, Sanguinetti 1999, Mazur 2002]. Il a été montré que les modèles applicables au matériau massif le sont aussi pour les BQs. La forte dépendance de l'émission spectrale des BQs peut provenir de diverses raisons dont les principales sont :

La dilatation thermique du réseau cristallin et le couplage électron-phonon sont à l'origine de la dépendance du gap en fonction de la température. Lorsque la température augmente, on observe généralement un décalage de l'émission vers les basses énergies (red-shift), caractéristique pour les semiconducteurs. Habituellement on utilise le modèle empirique de Varshni [Varshni 1967] pour décrire et quantifier ce phénomène. Dans ce modèle, l'énergie de gap  $E_g(T)$  s'exprime en fonction de la température  $T$  par la formule :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (1)$$

Où  $\alpha$  et  $\beta$  sont des constantes dépendantes du matériau étudié. Ces valeurs sont données dans le tableau suivant pour les matériaux massifs InAs [Paul 1991] et InP [Vurgaftman 2001].

Matériau	$\alpha$ (meV/K)	$\beta$ (K)
InAs	0.42	271
InP	0.36	671

**Tableau 3.2.** Valeurs des paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  du modèle de Varshni pour l'InAs et InP massif.

A température non nulle, l'interaction avec les vibrations des atomes de la maille cristalline (phonons) est une source de processus déphasant, entraînant un élargissement spectral. Le couplage exciton-phonon se traduit sur le spectre de PL par l'apparition de bandes latérales autour de la raie centrale. Si l'énergie thermique  $k_b T$  est nettement supérieure à l'énergie des phonons acoustiques qui est de l'ordre du meV, l'exciton a une certaine probabilité d'absorber ou d'émettre un ou plusieurs phonons ce qui entraîne la présence de nouvelles raies qui constituent des ailes à plus basse et à plus haute énergie que l'exciton. Le couplage avec les phonons aboutit à un élargissement de la LMH suivant la formule [Talalaev 2002, Smirnov 2007]:

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + \Gamma_{ac} T + \Gamma_{Lo} \frac{1}{\exp\left(\frac{E_{Lo}}{k_b T}\right) - 1} \quad (2)$$

Où  $\Gamma_0$  désigne la LMH à 0K,  $\Gamma_{ac}$  et  $\Gamma_{Lo}$  désigne les constantes de couplage exciton-phonons acoustiques et optiques, respectivement.  $E_{Lo}$  représente l'énergie de couplage exciton-phonon optique.

### 3.3.2.2. Evolution de l'énergie d'émission et de la LMH en fonction de la température des BQs non-interdiffusées (NI)

La variation de la position énergétique de pic de PL en fonction de la température pour les échantillons référence, recuit et faibles doses ( $10^{11}$  Ions/cm<sup>2</sup>) est présentée dans la figure 3.8.

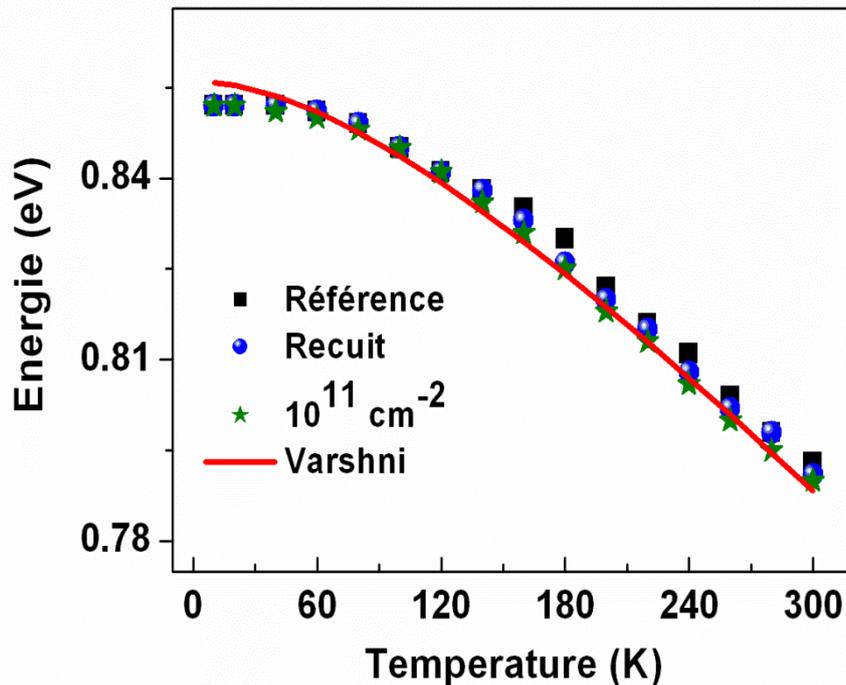


Figure 3.8. Evolution de l'énergie d'émission des pics de PL en fonction de la température comparée à la loi empirique de Varshni des BQs non-interdiffusées.

Le décalage en énergie a été ajusté en utilisant de modèle semi-empirique de Varshni avec les paramètres de l'InAs massif. De plus, nous avons noté un comportement analogue de la structure recuit et implantée à  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  par rapport celle de référence. Ce résultat peut être expliqué par l'absence d'une interdiffusion thermique. En effet, ce comportement est prévisible pour la structure recuit étant donné que les conditions de recuit sont choisies de telle sorte que les BaQs conservent leurs propriétés intrinsèques. Cependant, pour la structure  $10^{11} \text{ Ions/ cm}^2$ , la dose d'implantation semble insuffisante pour déclencher l'interdiffusion As/P à l'interface BaQs(InAs)/Barrière(InP) du moment que cette dose n'introduit pas de déplacement de la raie d'émission des BaQs.

La LMH de ces structures montre une augmentation continue avec la température (Figure 3.9).

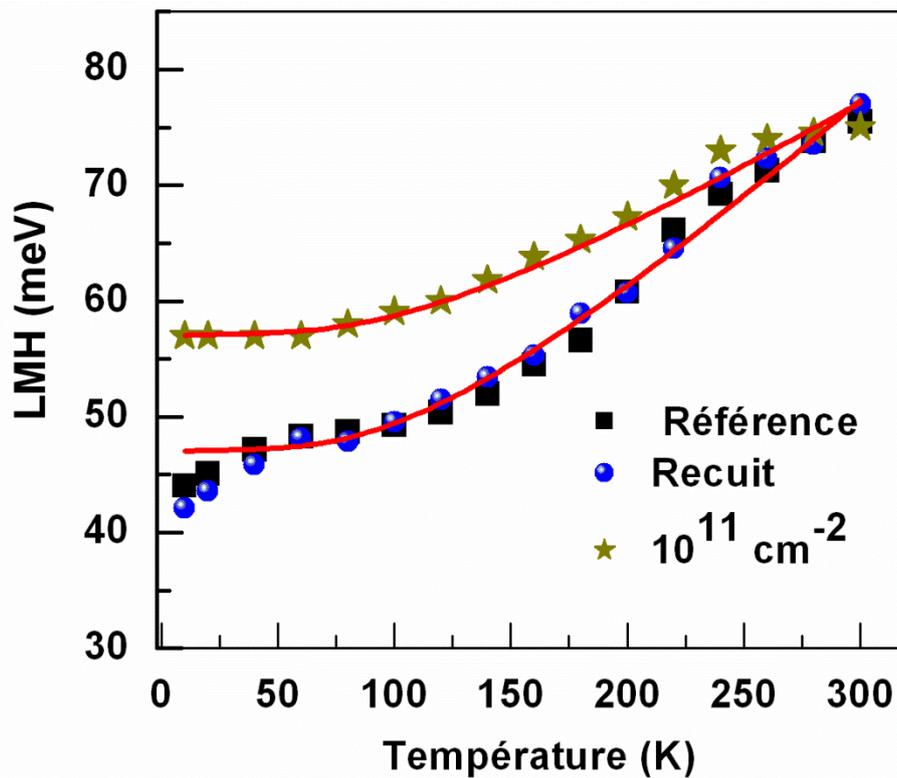


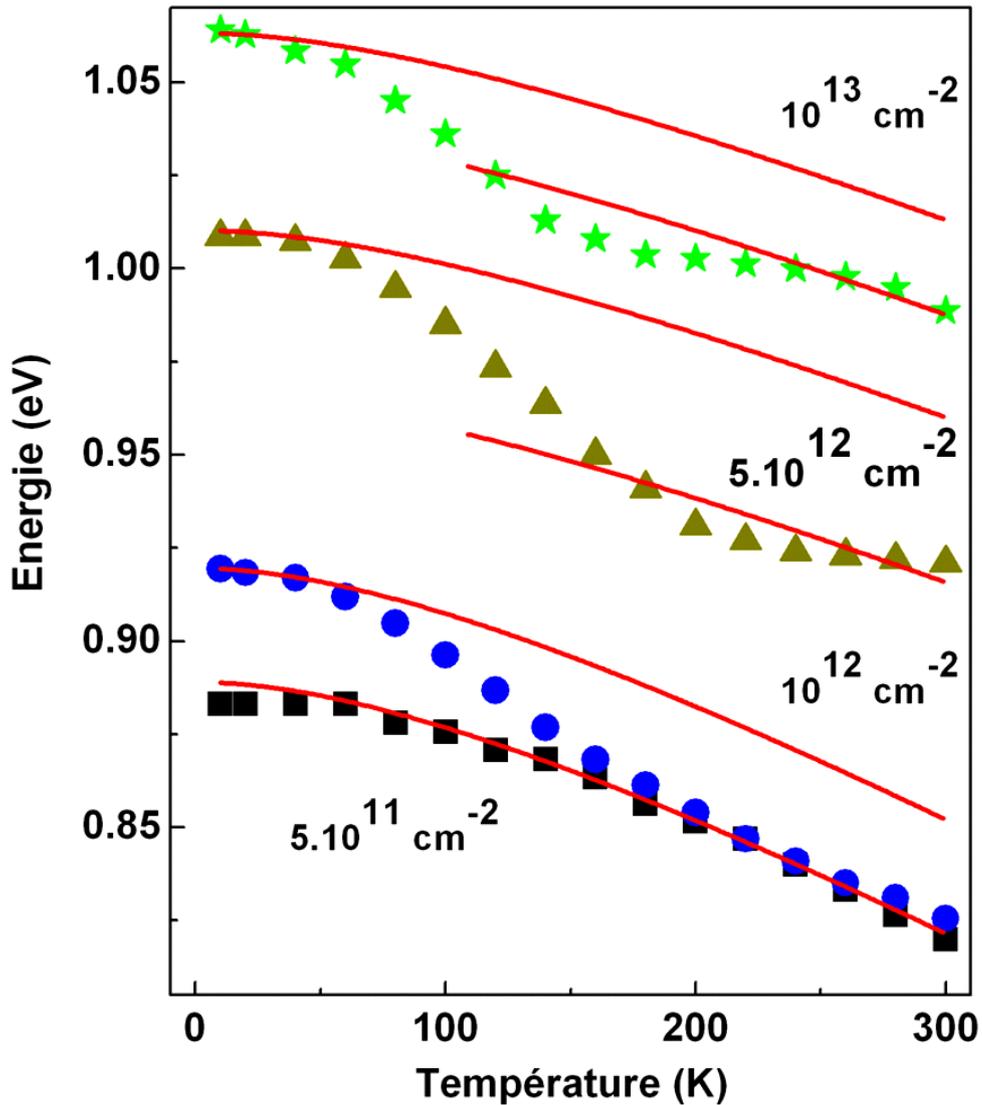
Figure 3.9. Evolution de la LMH des pics de PL en fonction de la température des BQs non-interdiffusées.

La variation de la LMH en fonction de la température pour ces structures non-interdiffusées est bien ajustée avec l'équation (2) en utilisant  $E_{Lo}=30.5$  meV [Rudin 1990] (énergie de couplage exciton-phonon optique). Cette ressemblance vient de confirmer l'interprétation précédente concernant la conservation des propriétés intrinsèques des BaQs dans ces trois structures.

### 3.3.2.3. Evolution de l'énergie d'émission et de la LMH en fonction de la température des BaQs interdiffusées (I)

Les variations en fonction de la température des positions énergétiques des pics de PL des BaQs interdiffusées sont représentées dans la figure 3.10. Pour ces structures, nous avons noté une déviation des énergies d'émission des BaQs par rapport à celles prévues par la loi de Varshni en utilisant les paramètres de l'InAs massif. Cette déviation est assez faible pour la structure implantée à  $5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ . Lorsque la dose d'implantation augmente de  $10^{12}$  à  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , les énergies suivent la relation empirique de Varshni à basse température ( $<80$  K) avec les paramètres d'InAs massif. Cependant, pour de températures

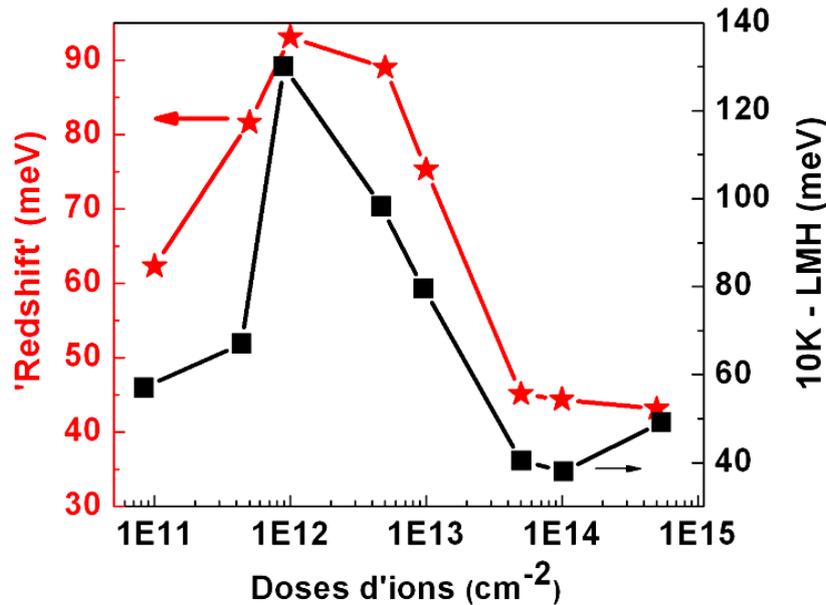
intermédiaires ( $80 < T < 240$  K), la diminution de l'énergie d'émission est plus grande que celle prévue pour le gap d'InAs.



**Figure 3.10.** Evolution des énergies des pics de PL en fonction de la température des BQs (I) comparées à la loi empirique de Varshni.

A haute température ( $>240$  K), les énergies suivent de nouveau la relation de Varshni avec les paramètres d'InAs massif. Ce comportement atypique de la PL en fonction de la température est relié à la structure intrinsèque de chaque échantillon dans le sens que l'énergie d'émission dépend essentiellement de la distribution en taille des BaQs qui se trouve considérablement affectée par l'interdiffusion inhomogène. Ce comportement est corrélé par la suite avec la distribution des porteurs entre les îlots quantiques

de tailles différentes. D'après cette hypothèse, les porteurs pourraient être transférés thermiquement des BaQs de petite taille vers des BaQs de tailles plus grande possédant des niveaux d'énergies plus profonds [Torchynska 2007]. Pour plus de détails, nous avons comparé la différence en énergie 'Redshift= $E_{PL}(10\text{ K}) - E_{PL}(300\text{ K})$ ' et la variation de la LMH ( dispersion en tailles des BaQs) en fonction de la dose d'implantation (Figure 3.11) [Hadj Alouane 2011].



**Figure 3.11.** Evolution de la 'Redshift' en fonction de la dose d'implantation (étoile). La dispersion en taille des BaQs (LMH à 10 K) est également présentée (carrée).

On remarque que le décalage de l'émission vers les basses énergies est d'autant plus élevée que la dispersion en taille des îlots quantiques est grande.

De plus, nous avons noté un comportement atypique de l'évolution la LMH en fonction de la température lorsque la dose d'implantation augmente (Figure 3.12). Pour les structures implantées  $5 \cdot 10^{11}$  et  $10^{12}$  Ions/ $\text{cm}^2$ , la LMH décroît dans un premier temps lorsque la température augmente, elle passe par un minimum puis elle augmente avec la température. Ce comportement est une conséquence de la redistribution des porteurs entre BaQs de tailles différentes [Fafard 1996, Lobo 1999]. Les résultats obtenus pour la variation de la LMH en fonction de la température confirment bien les interprétations avancées pour la variation de la position énergétique de pic de PL en fonction de la température. En conclusion, cette étude a révélé l'existence d'un phénomène de transfert de porteurs entre îlots quantiques pour les doses d'implantation intermédiaires. Ce phénomène est une conséquence directe du processus d'interdiffusion et

notamment de la dispersion de tailles et de la diminution des barrières de potentiel entre les BaQs.

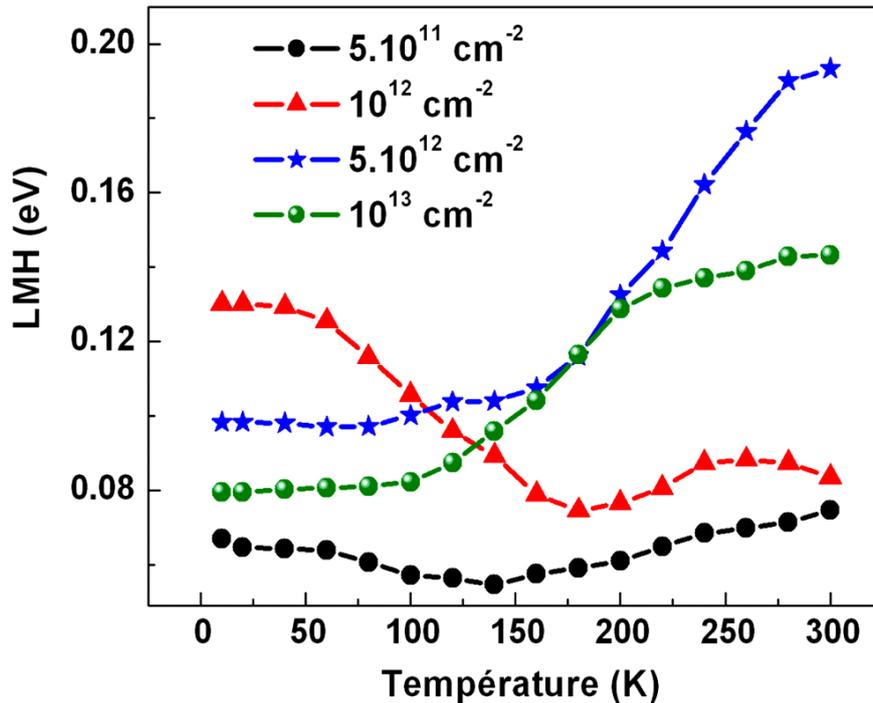


Figure 3.12. Evolution de la LMH des pics de PL en fonction de la température des BaQs (I).

Ces interprétations restent toujours qualitatives, donc il est intéressant de faire une analyse détaillée du comportement en température de l'émission et la LMH à travers un modèle théorique plus développé que les modèles conventionnels (1) et (2). Plusieurs modèles ont été proposés pour étudier les BQs et leur population de porteurs en fonction de la température [Sanguinetti 1999, Yang 1997]. En effet ces groupes ont étudié une seule famille de BQs. Vu la forte variation de taille des BaQs dû au processus d'interdiffusion non uniforme pour les doses d'implantation intermédiaires, nous étudions ici le transfert thermique des porteurs entre les BaQs de tailles différentes. En outre, Qing Li est à l'origine d'un modèle théorique qui explique le transfert thermique des porteurs entre les états localisés [Li 2001-2008, Wei 2006]. Ces travaux couvrent une large gamme de matériaux semiconducteurs (GaN, AlGaIn, GaInNP..) et différents types de dimensionnalité (massif, PQs, BQs,...). Nous allons adapter ce modèle à la redistribution des porteurs entre BaQs de tailles différentes afin de corrélérer ce processus avec le degré d'interdiffusion.

### 3.3.2.4. Modèle de la luminescence d'une distribution d'états localisés

#### a) Description du modèle

Le modèle en question utilise une distribution Gaussienne  $\rho(E)$  pour les états localisés des BQs défini par :

$$\rho(E) = \rho_0 e^{-(E-E_0)^2/2\sigma^2} \quad (3)$$

avec  $\rho_0$ ,  $E_0$  et  $\sigma$  sont respectivement l'amplitude, la position énergétique et l'élargissement de la distribution. La probabilité des porteurs  $n$ , participant à la luminescence, dépend de l'énergie  $E$  et de la température  $T$  à travers la relation suivante :

$$n(E, T) = f(E, T)\rho(E) \quad (4)$$

$$\text{Où } f(E, T) = \left[ e^{\frac{E-E_{ch}}{k_b T}} + \frac{\tau_{tr}}{\tau_r} \right]^{-1} \quad (5)$$

$f(E, T)$  désigne l'occupation des porteurs dans les BQs au niveau d'énergie de transfert avec un taux de transfert de  $1/\tau_{tr}$ . Le transfert thermique des porteurs entre les BaQs est assisté par  $E_{ch}$ .  $k_b$  est la constante de Boltzmann et  $1/\tau_r$  est le taux de recombinaison radiative. L'utilisation de  $f(E)$  dans le modèle signifie que les auteurs traitent les porteurs comme étant des paires électron/trou non-corrélées ou des excitons, ce choix a été fait pour des raisons de simplicité car traiter les électrons et les trous de manière séparée engendre beaucoup de contraintes mathématiques. Comme nous l'avons mentionné précédemment,  $n(E, T)$  présente la 'forme' du spectre de PL et la position énergétique de pic de PL peut être obtenu par la résolution de l'équation  $\partial n(E, T)/\partial E = 0$  et on obtient les relations suivante :

$$E(T) = E_0 - x(T) \cdot k_B T \quad (6)$$

$x(T)$  étant une constante sans dimension et elle sera déterminé par la résolution de manière numérique de l'équation :

$$x \cdot e^x = \left[ \left( \frac{\sigma}{k_B T} \right)^2 - x \right] \left( \frac{\tau_r}{\tau_{tr}} \right) e^{(E_0 - E_{ch})/k_B T} \quad (7)$$

Cette équation possède une seule solution pour :  $0 < x < (\sigma/k_B T)^2$

La différence en énergie  $\Delta E_L = E_{ch} - E_0$  est liée à l'activation thermique des porteurs de la BQ (niveau  $E_0$ ) vers le niveau de transfert  $E_{ch}$  (''canalisation'').

La Figure 3.13 illustre schématiquement les mécanismes considérés.

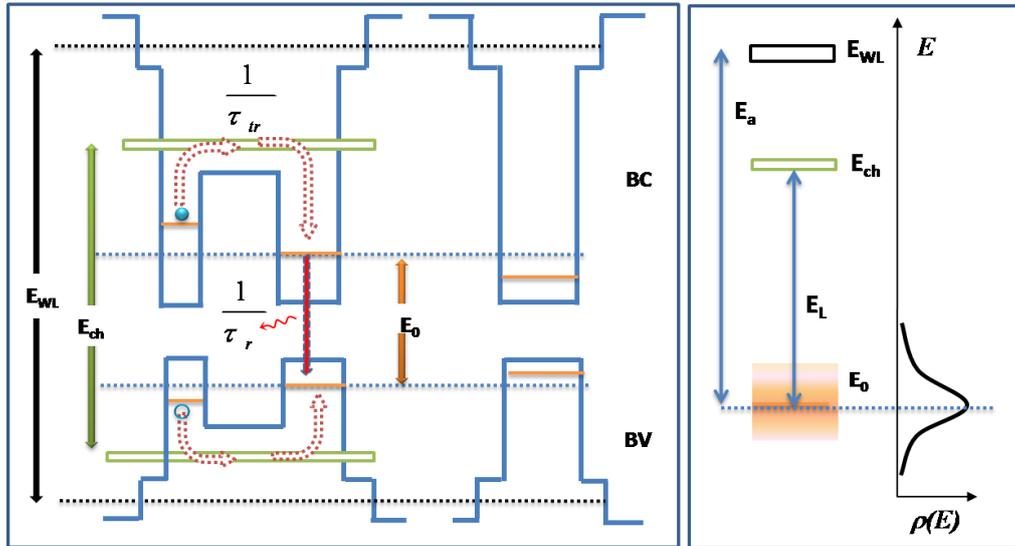


Figure 3.13. Représentation schématique des états d'énergie et des transitions prises en considération dans le modèle.

Il est à signaler que le modèle de ce groupe se base sur le transfert thermique des porteurs directement vers la barrière. Il a noté que cet écart est proportionnel à l'énergie d'activation  $E_a$  déterminée à partir la représentation d'Arrhenius. Dans notre cas, la dérivation des énergies d'émission de BaQs par rapport à celle prévue par la loi de Varshni est observée à des températures intermédiaires. Il sera donc important d'inclure un niveau de transfert ( $E_{ch}$ ) afin de vérifier s'il joue un rôle dans le processus de repeuplement des BaQs. Finalement, on se basant sur le fait que le décalage de l'émission d'un semiconducteur massif vers les basses énergies en fonction de la température est décrit par le modèle de Varshni, la variation d'énergie de pic de PL en fonction de la température dans le modèle est écrite par :

$$E(T) = E_0 - \alpha \frac{T^2}{\theta + T} - x(T) \cdot k_B T \quad (8)$$

Le terme  $x(T) \cdot k_B T$  représente la déviation des énergies d'émission (induit par le transfert thermique des porteurs entre les BaQs de tailles différentes) par rapport à celle prévu par la loi de Varshni. D'autre part, l'évolution de la LMH des pics de PL en fonction de la température des états localisés peut être également décrite en utilisant le produit de convolution de la fonction  $n(E, T)$  et le paramètre d'élargissement  $\delta(T)$  défini par :

$$\delta(T) = (4[E(T)]^2 + [\Gamma(T)]^2)^{-1} \quad (9)$$

$\Gamma(T)$  est l'élargissement conventionnel défini par l'équation 2.

b) Résultats et discussion

Nous pouvons voir dans les figures 3.14 et 3.15 que l'évolution théorique de la variation des énergies de pic de PL et la LMH en fonction de la température des BaQs (I) calculée à partir de transfert thermique des porteurs entre les états localisés, reproduit correctement l'évolution expérimentale [Hadj Alouane 2012].

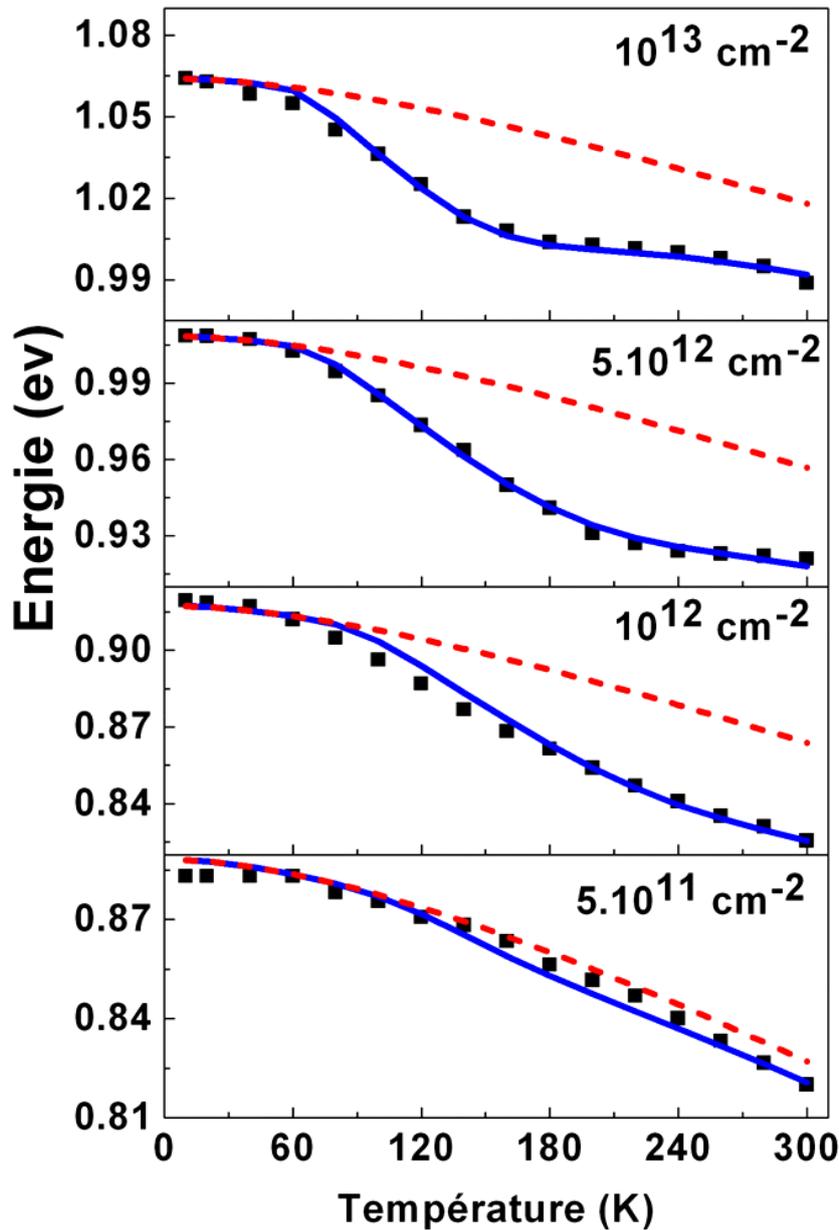


Figure 3.14. Evolution des énergies des pics de PL des BaQs (I) en fonction de la température comparée au modèle développé (traits pleins) et la loi empirique de Varshni (traits pointillés).

De manière générale, les optimisations sont faites en plusieurs étapes en raison du nombre élevé de paramètres à ajuster. On obtient des valeurs de  $\Gamma_{ac}$ ,  $\Gamma_{Lo}$  et  $E_{Lo}$  autour de  $5 \cdot 10^{-3}$ , 50 et 20 meV, respectivement. Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs suggérées dans la littérature.  $\Gamma_0$  correspond au LMH à 10K.

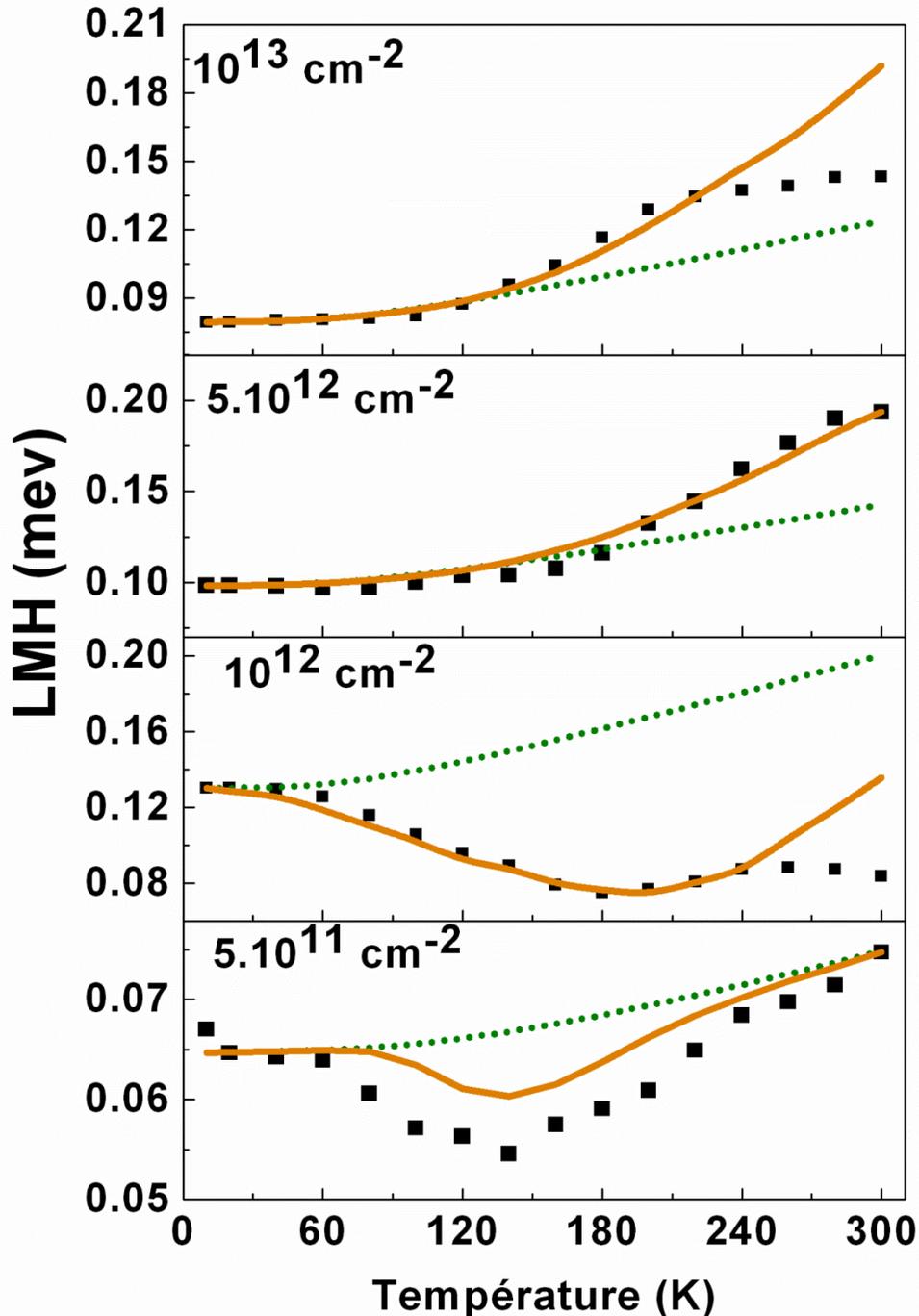


Figure 3.15. Evolution des LMH des pics de PL en fonction de la température des BaQs (I) comparée au modèle développé (traits plein).

Les paramètres optimisés sont présentés dans le tableau suivant :

dose d'implantation (ions.cm <sup>-2</sup> )	E <sub>0</sub> (eV)	ΔE <sub>L</sub> (meV)	τ <sub>tr</sub> / τ <sub>r</sub>	σ (meV)	Γ <sub>0</sub> (eV)
5. E+11	0.883	90	1000	13	0.064
1. E+12	0.917	86	1200	33	0.130
5. E+12	1.008	75	4000	32	0.098
1. E+13	1.064	75	20000	26	0.079

Tableau 3.3. Les paramètres optimisés dans le modèle.

Il est possible d'observer que la différence en énergie ΔE<sub>L</sub> diminue lorsqu'on augmente la dose d'implantation à cause de la diminution de barrière de confinement, ce qui explique aussi le comportement similaire de l'évolution de E<sub>a</sub> et ΔE<sub>L</sub> en fonction de la température. La contribution du transfert thermique des porteurs entre les BaQs est présentée par le terme x(T).k<sub>b</sub>T. Nous avons présenté dans la figure 3.16 la variation du terme x(T).k<sub>b</sub>T en fonction de la température des BaQs (I). Ce terme comporte tous les paramètres d'ajustement et permet une analyse quantitative des comportements observés expérimentalement.

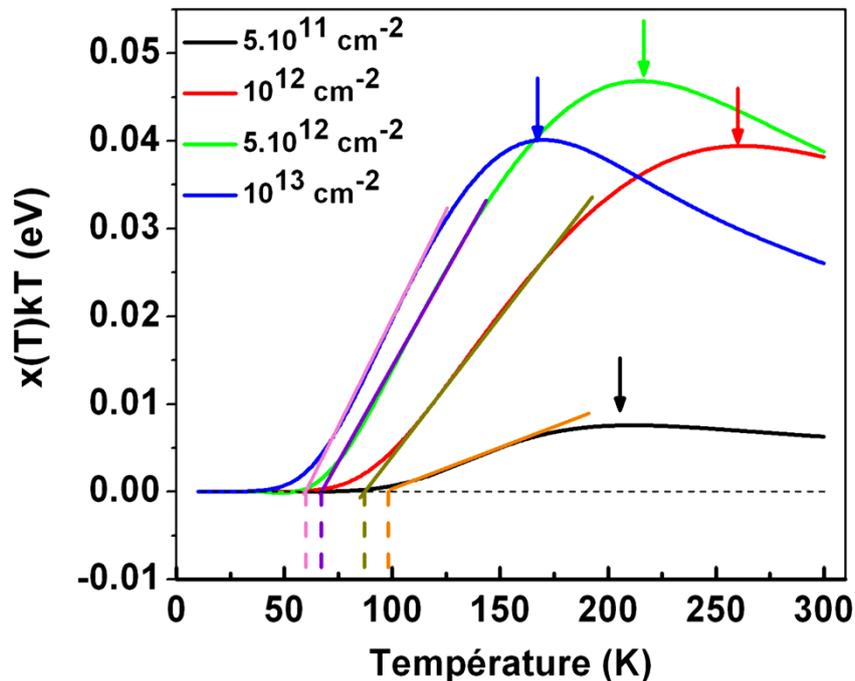
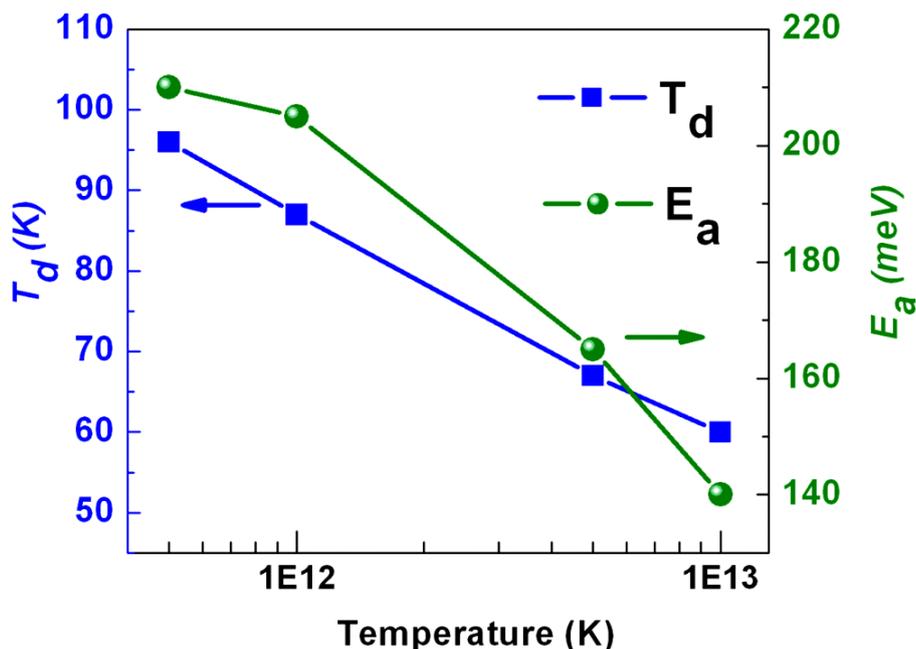


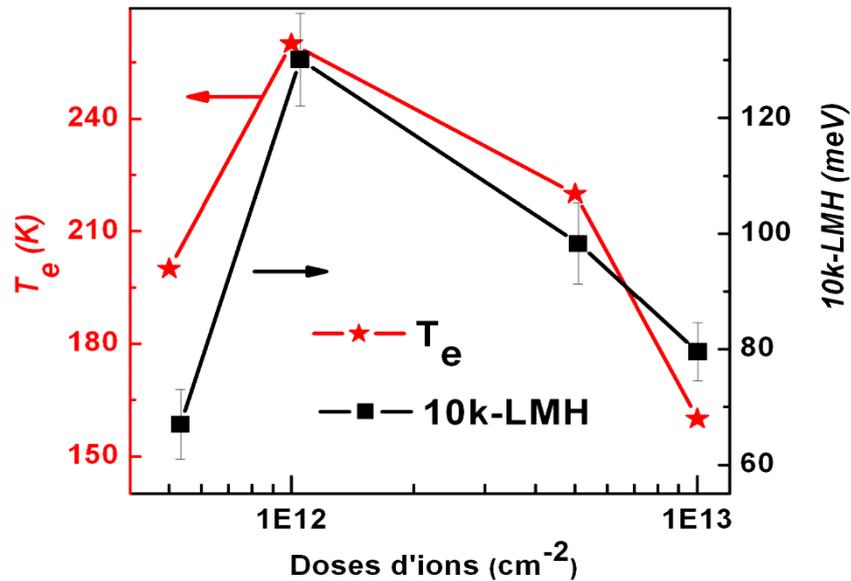
Figure 3.16. Evolution du terme de transfert  $x(T)k_B T$  en fonction de la température des BaQs (I). Les traits verticaux (pointillés) et les flèches indiquent les températures caractéristiques  $T_d$  et  $T_e$ , respectivement.

A basse température,  $x(T)k_bT$  reste nul et augmente rapidement à partir d'une température qu'on notera caractéristique  $T_d$ .  $T_d$  indique le début du processus de transfert (température de délocalisation) des porteurs des BaQs les plus petites vers les BaQs de plus grandes tailles à travers  $E_{ch}$  [Ding 2007]. Ce phénomène est essentiellement dû à la diminution de la barrière de potentiel entre BaQs voisins d'une part et le changement de la distribution en taille d'autre part. Telle que montrée par la figure 3.17, la diminution de  $T_d$  suit la chute de barrière de confinement des porteurs ( $E_a$ ) lorsque le degré d'interdiffusion augmente.



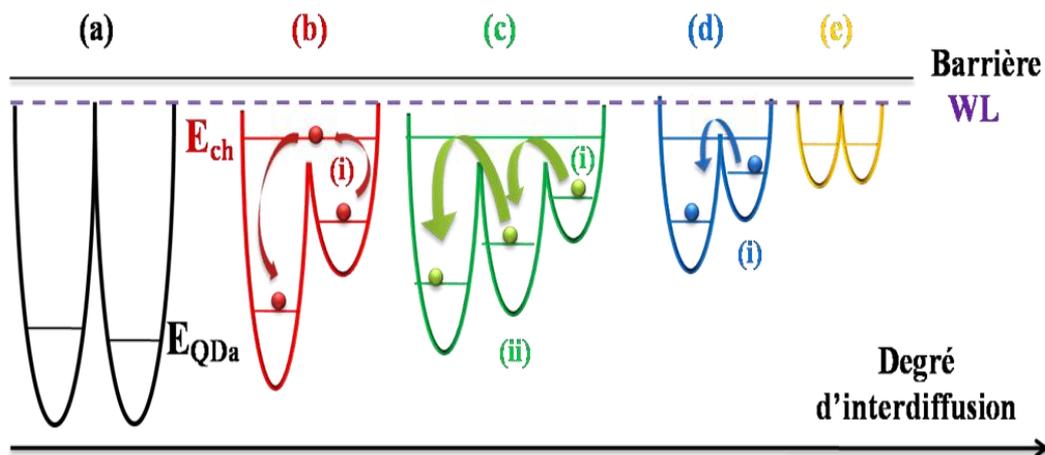
**Figure 3.17.** Evolution de la température de délocalisation  $T_d$  en fonction de la dose d'implantation (Carré). L'hauteur de barrière des BaQs (énergie d'activation  $E_a$ ) est également présentée (rond).

Le facteur  $x(T)k_bT$ , il passe par un maximum à une certaine température qu'en pourra, là aussi, qualifier de caractéristique ( $T_e$ ), puis il décroît pour les hautes températures.  $T_e$  indique la fin du transfert des porteurs comme phénomène dominant le processus de luminescence. En effet, pour des températures  $T_d < T < T_e$  nous avons noté l'existence du transfert des porteurs entre BaQs de tailles différentes se manifestant par le décalage rapide vers les basses énergies des pics de PL et la diminution de la LMH dans cette gamme de température. Contrairement à  $T_d$ , nous avons observé un comportement différent de  $T_e$  suivant la dose d'implantation. Afin de corrélérer les observations relatives à la variation du gap effectif et de la LMH en fonction de la température, nous avons présenté dans la figure 3.18 la variation de la température caractéristique  $T_e$  et la variation de la LMH en fonction de la dose d'implantation.



**Figure 3.18.** Evolution de la température caractéristique  $T_e$  en fonction de la dose d'implantation (étoile). La dispersion en taille des BaQs (LMH à 10 K) est également présentée (carrée).

$T_e$  suit la même variation que la LMH à 10 K en fonction de la dose d'implantation. Ce résultat montre que ce paramètre est fortement dépendant de la dispersion en tailles des BaQs. En effet, l'augmentation de  $T_e$  pour les doses intermédiaires  $\leq 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  est une conséquence de l'augmentation de la dispersion en taille ou encore avec le nombre effectif des BaQs les plus affectés par l'interdiffusion. Etant les plus sensibles aux changements de composition et de profil de potentiel, les BaQs de plus petites tailles sont probablement les plus affectés par l'interdiffusion (Figure 3.19-b).



**Figure 3.19.** Schéma décrivant le transfert thermique des porteurs en fonction du degré d'interdiffusion.

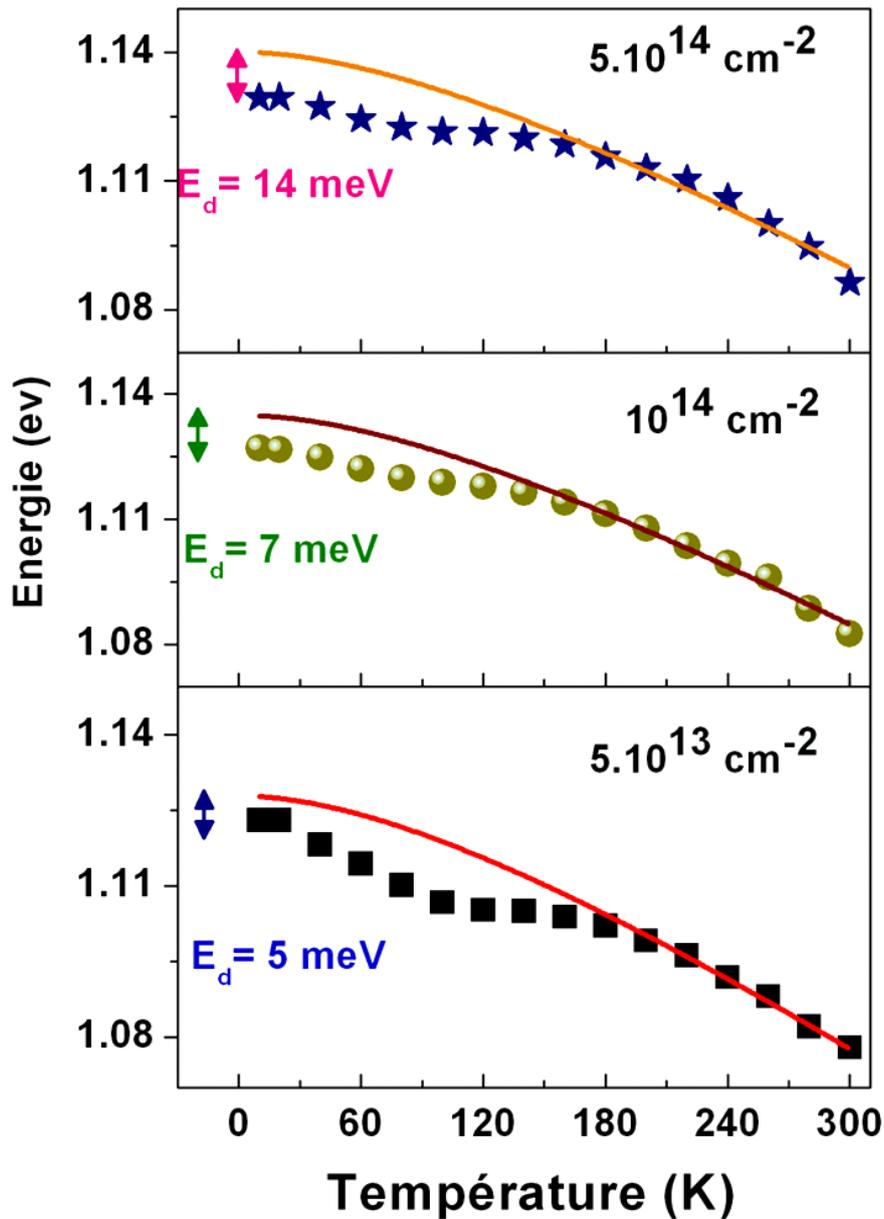
Les BaQs ayant des tailles de plus en plus grandes vont être interdiffusés à leur tour (Figure 3.19-c) et il leur faut plus d'énergie pour extraire thermiquement les porteurs vers le niveau de transfert  $E_{ch}$  où ils seront redistribués vers les BaQs ayant des niveaux d'énergie plus profonds (étape -ii).

Lorsque la dose d'implantation varie de  $10^{12}$  à  $10^{13}$  Ions/cm<sup>2</sup>, les BaQs sont majoritairement interdiffusés. L'augmentation du degré d'interdiffusion améliore la dispersion et abaisse les barrières de potentiel ce qui diminue l'énergie thermique nécessaire au transfert de porteurs marquant ainsi la diminution de  $T_e$  avec l'augmentation de la dose d'implantation (Figure 3.19-d). Cette uniformité d'interdiffusion permet la récupération de la dispersion en taille de la structure de référence (Figure 3.19-e), donc une augmentation monotone de la LMH en fonction de la température commence à apparaître et qui sera 'redominé' par le couplage électron-phonon.

### 3.3.2.5. Evolution de l'énergie d'émission et de la LMH en fonction de la température des BaQs implantées à fortes doses (interdiffusion bloqué ou saturé : S)

---

Les variations en fonction de la température des positions énergétiques des pics de PL des BaQs implantés à fortes doses sont représentées dans la figure 3.20. Pour ces structures, la variation de l'énergie d'émission dévie de la relation de Varshni à basse température. Les énergies d'émission se situent en dessous de celles prévues par la loi de Varshni en utilisant les paramètres de l'InAs massif. L'énergie du pic de PL diminue à haute température selon une pente similaire à celle de l'InAs massif. Ce comportement est assimilable à celui observé pour les puits quantiques présentant des rugosités d'interface ou encore les matériaux III-V-N possédant des états localisés dans le gap [Grenouillet 2000, Onuma 2006]. Dans notre cas, l'origine du comportement observé pourrait être attribué à l'accumulation de défaut dans ce régime de saturation qui devient susceptible de piéger les porteurs à basse température. Les spectres de PL dans cette gamme de température se trouvent dominés par l'émission radiative des porteurs localisés dans des niveaux au dessous du minimum de la bande de conduction [Lai 2006, Bank 2005]. L'écart énergétique à 10 K entre la loi de Varshni utilisant les paramètres de l'InAs massif et la position du pic de PL  $E_d = (E_{Varshni} - E_{PL})10K$  traduit le degré de localisation.  $E_d$  augmente de 5 à 14 meV lorsque la dose d'implantation augmente de  $5.10^{13}$  à  $5.10^{14}$  Ions/cm<sup>2</sup> dû à l'augmentation de la concentration en défauts stables pendant le RTR.



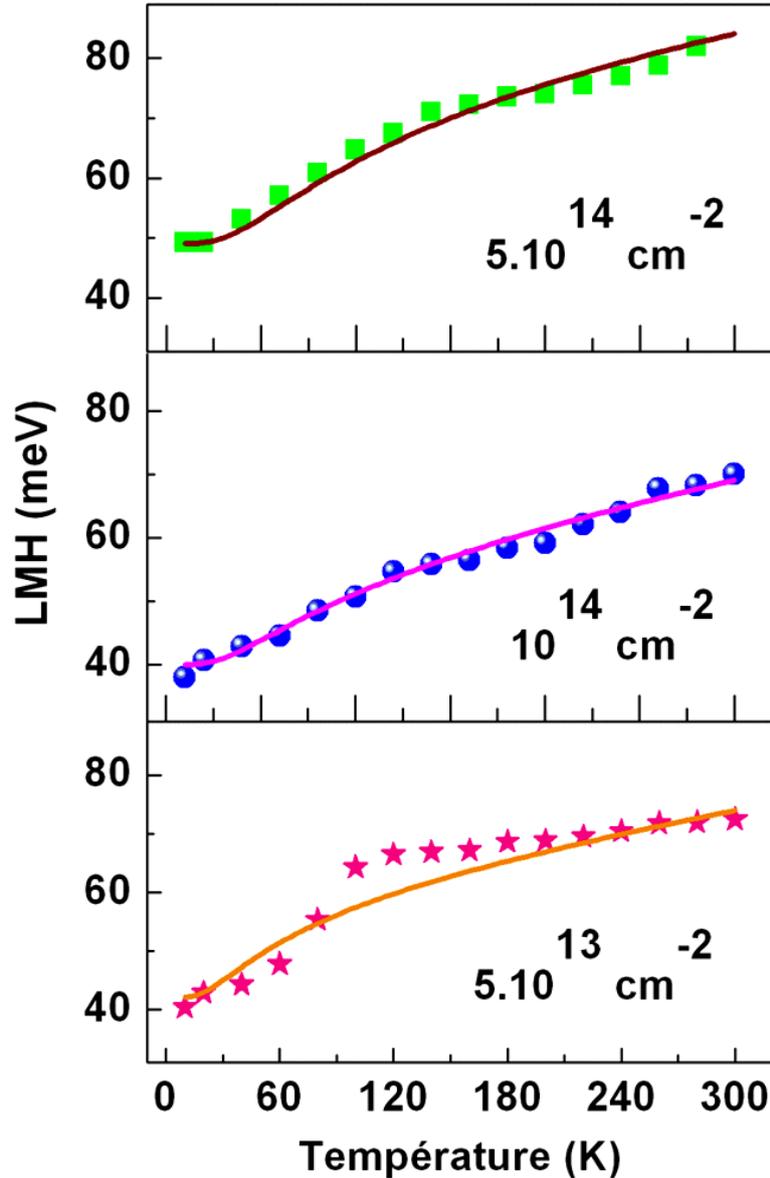
**Figure 3.20.** Evolution des énergies des pics de PL en fonction de la température des BaQs implantés à fortes doses comparées à la loi empirique de Varshni.

Ce comportement atypique apparaît également dans la variation de la LMH du spectre dont l'augmentation n'est pas parfaitement monotone avec la température (Figure 3.21). En effet, un élargissement rapide et anormal de la LMH est constaté à basse température suivi d'une faible augmentation selon une pente plus faible à celle du couplage électron-phonon. Par la suite la relation monotone (équation 2) ne permet pas de décrire le comportement de la LMH du

pic de PL sur des structures implantées à fortes doses. Cette variation peut être décrite par l'expression [Rudin 1990]:

$$\Gamma'(T) = \Gamma(T) + \Gamma_{\text{imp}} \exp\left(-\frac{E_{\text{imp}}}{k_b T}\right) \quad (10)$$

$\Gamma(T)$  est l'élargissement conventionnel défini par l'équation 2. Le dernier terme indique la présence d'un couplage avec les impuretés.  $\Gamma_{\text{imp}}$  et  $E_{\text{imp}}$  sont la constante de couplage et l'énergie thermique de transfert dans des niveaux localisés au dessous de minimum de la bande de conduction.



**Figure 3.21.** Evolution de la LMH des pics de PL en fonction de la température des BaQs implantées à fortes doses. Les données sont ajustées avec l'équation 10.

Les paramètres optimisés sont présentés dans le tableau suivant :

	$\Gamma_0$ (meV)	$\Gamma_{ac}$ ( $\mu$ eV)	$\Gamma_{LO}$ (meV)	$\Gamma_{imp}$ (meV)	$E_{imp}$ (meV)
$5.10^{13} \text{cm}^{-2}$	42	5	17	29	6
$10^{14} \text{cm}^{-2}$	40	5	16	29	9
$5.10^{14} \text{cm}^{-2}$	49	5	13	41	10

**Tableau 3.4.** Les paramètres optimisés dans l'équation 10.

$\Gamma_0$  désigne toujours la LMH à 10 K et les valeurs de  $\Gamma_{ac}$  sont constantes autour de  $5.10^{-3}$  meV dû au faible couplage avec les phonons acoustiques. D'autre part, le couplage avec les phonons optiques ( $\Gamma_{LO}$ ) diminue et la variation de la LMH se trouve dominée par les états localisés au dessous du gap effectif. Lorsque la dose d'implantation augmente de  $5.10^{13}$  à  $5.10^{14}$  Ions/cm<sup>2</sup>, l'énergie d'activation des porteurs vers ces états localisés augmente de 6 à 10 meV. La profondeur de ces niveaux augmente en fonction de la dose d'implantation ce qui explique l'augmentation de l'énergie de transfert  $E_{imp}$ . Par ailleurs, lors du transfert, les porteurs peuvent être capturés par les défauts non-radiatifs qui sont présents en grande quantité dans les structures implantées à fortes doses. Ainsi, nous pouvons expliquer le décalage vers les basses énergies du spectre de PL à basse température.

En résumé, les spectres de PL dans cette gamme de température se trouvent dominés par l'émission radiative des porteurs localisés dans des niveaux au dessous du minimum de la bande de conduction.

## Bibliographie chapitre 3

- [Bank 2005] S. R. Bank, M. A. Wistey, H. B. Yuen, V. Lordi, V. F. Gambin, and J. S. Harris J. Vac. Sci. Technol. B 23, 1320 (2005)
- [Barik 2007] S. Barik, H. H. Tan, and C. Jagadish Nanotechnology 18, 175305 (2007)
- [Djondang 2010] R. R- Djondang, Spectroscopie optique de boîtes quantiques d'InAs sur substrats d'InP et de GaAs Nanopixel semiconducteur pour l'étude de l'influence d'un champ électrique, Thèse doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2010).
- [Ding 2007] Fei Ding, Y. H. Chen, C. G. Tang, Bo Xu, and Z. G. Wang, Phys. Rev. B 76, 125404 (2007)
- [Fafard 1996] S. Fafard, S. Raymond, G. Wang, R. Leon, D. Leonard, S. Charbonneau, J. L. Merz, P. M. Petroff, and J. E. Bowers Surf. Sci. 361, 778 (1996)
- [Gendry 2004] M. Gendry, C. Monat, J. Brault, P. Regreny, G. Hollinger, B. Salem, G. Guillot, T. Benyattou, C. Bruchevallier, G. Bremond, and O. Marty, J. of Appl. Phys. 95, 4761 (2004)
- [Grenouillet 2000] L. Grenouillet, C. Bru-Chevallier, G. Guillot, P. Gilet, P. Duvaut, C. Vannuffel, A. Million, and A. Chenevas-Paule, Appl. Phys. Lett. 76, 2241 (2000)
- [Hadj Alouane 2010] M. H. Hadj Alouane, B. Ilahi, H. Maaref, B. Salem, V. Aimez, D. Morris, A. Turala, P. Regreny, and M. Gendry, J. Appl. Phys. 108, 024317 (2010).
- [Hadj Alouane 2011] M. H. Hadj Alouane, B. Ilahi, H. Maaref, B. Salem, V. Aimez, D. Morris, and M. Gendry, J. Nanosci. Nanotechnol. 11, 9251 (2011)
- [Hadj Alouane 2012] M. H. Hadj Alouane, A. Helali, H. Maaref, B. Ilahi, B. Salem, V. Aimez, D. Morris, et M. Gendry , Soumis (2012)
- [Hostein 2009] R. Hostein, Étude des propriétés optiques et dynamiques des boîtes quantiques InAsP/InP(001); Application à la réalisation de sources de photons uniques et lasers à cristaux photoniques émettant à 1.5  $\mu\text{m}$ , Thèse doctorat de l'université paris VI (2009).
- [Ilahi 2006] B. Ilahi, B. Salem, V. Aimez, L. Sfaxi, H. Maaref and D. Morris Nanotechnology 17, 3707 (2006)

- [Ilahi 2007] B. Ilahi, L. Sfaxi, and H. Maaref, *J. Luminescence* 27, 741 (2007).
- [Ilahi 2009] B. Ilahi, Z.Zaâboub , B.Salem , D.Morris , V.Aimez , L.Sfaxi , H.Maaref , *Mater. Sci. Semicond. Process* 12, 71 (2009)
- [Ji 2003] Y. Ji, W. Lu, G. Chen, X. Chen, and Q. Wang, *Journal of Applied Physics* 93, 1208 (2003)
- [Lai 2006] F. L. Lai, S. Y. Kuo, J. S. Wang, H. C. Kuo, S. C. Wang, H. S. Wang, C. T. Liang, and Y. F. Chen *J. Vac. Sci. Technol. A* 24, 1223 (2006)
- [Li 2001] Q. Li, S. J. Xu, W. C. Cheng, M. H. Xie, S. Y. Tong, C. M. Che and H. Yang, *Appl. Phys. Lett.* 79, 1810 (2001)
- [Li 2005-a] Q. Li, S. J. Xu, M. H. Xie and S. Y. Tong, *J. phys.: Condens. Matter*, 17, 4853 (2005)
- [Li 2005-b] Q. Li, S. J. Xu, M. H. Xie and S. Y. Tong, *Europhys. Lett.*, 71, 994 (2005)
- [Li 2008] Q. Li, S. Barik, H. H. Tan and C. Jagadish *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 205107 (2008)
- [Lobo 1999] C. Lobo, R. Leon, S. Marcinkevicius *PHYSICAL REVIEW B* 60, 16647 (2001)
- [Monat 2002] C. Monat, M. Gendry, J. Brault, M. P. Besland, P. Regreny, G. Hollinger, B. Salem, J. Olivares, G. Bremond, and O. Marty, in 14th Indium Phosphide and Related Materials Conference IEEE, Stockholm, p. 565. (2002)
- [Miska 2004] P. Miska, J. Even, C. Platz, B. Salem, T. Benyattou, C. Bru-Chevalier, G. Guillot, and G. Bremond, Kh. Moumanis, F. H. Julien, O. Marty, C. Monat et M. Gendry, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 95,1074 (2004)
- [Onuma 2006] T. Onuma, S. Keller, S. P. DenBaars, J. S. Speck, S. Nakamura, U. K. Mishra, T. Sota, S. F. Chichibu, *Appl. Phys. Lett.* 88, 111912 (2006).
- [Paul 1991] S. Paul, J. B. Roy, and P. K. Basu, *J. Appl. Phys.* 69, 827 (1991).
- [Perret 2000] N. Perret, D. Morris, L. Franchomme-Fossé, R. Côté, S. Fafard, V. Aimez et J. Beauvais, *Phys. Rev. B* 62, 5092 (2000).
- [Rudin 1990] S. Rudin, T. L. Reinecke, and S. Segall, *Phys. Rev. B* 42, 11218 (1990)

- [Salem, 2005] B. Salem, V. Aimez, D. Morris. Turala, P. Regreny, and M. Gendry APPLIED PHYSICS LETTERS 87, 241115 (2005)
- [Salem 2001] B. Salem, J. Olivares, G. Guillot, G. Bremond, J. Brault, C. Monat, M. Gendry, G. Hollinger, F. Hassen and H. Maaref APPLIED PHYSICS LETTERS 79, 4435 (2001)
- [Sanguinetti 1999] S. Sanguinetti, M. Henini, M. G. Alessi, and M. Capizzi. Physical Review B, 60, 8276 (1999).
- [Smirnov 2007] M. B. Smirnov, V. G. Talalaev, B. V. Novikov, S. V. Sarangov, G. É. Tsyrlin and N. D. Zakharov, Physics of the Solid State 49, 1184 (2007)
- [Skogen 2005] E. J. Skogen, L. A. Coldren, J. W. Raring and S. P. DenBaars Applied Physics Letters 86, 241117 (2005)
- [Talalaev 2002] V. G. Talalaev, B. V. Novikov, M. B. Smirnov, V.V. Kachakanov, G. Gobsch, R. Golhahhn, A. Winzer, G. E. Cirilin, V. A. Egorov, et V. M. Ustinov Nanotechnology 13, 143 (2002)
- [Torczynska 2007] T.V. Torczynska, J.L. Casas Espinola, L.V. Borkovska, S. Ostapenko, M. Dybiec, O. Polupan, N.O. Korsunsk, A. Stintz, P.G. Eliseev and K.J. Malloy Journal of Applied Physics 101, 024323 (2007)
- [Varshni 1967] Y. P. Varshni, Physica (Amsterdam) 34, 149 (1967).
- [Vurgaftman 2001] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. 89, 5815 (2001).
- [Wei 2006] Z. F. Wei, S. J. Xu, et Q. Li, J. Appl. Phys. 100, 124311 (2006)
- [Xu 1996] Z. Xu, Z. Lu, X. Yang, Z. Yuan, B. Zheng, J. Xu, W. Ge, Y. Wang, J. Wang, and L. Chang, PHYSICAL REVIEW B 54, 11528 (1996)
- [Xu 2000] S. J. Xu, X. C. Wang, S. J. Chua, C. H. Wang, W. J. Fan, J. Jiang, and X. G. Xie, APPLIED PHYSICS LETTERS 72 , 3335 (2000)
- [Yang 1997] W. D. Yang, R. R. LoweWebb, H. Lee, and P. C. Sercel. Physical Review B, 56, 13314, (1997).



# Chapitre 4 : Caractérisation optique de nanofils III-V intégrés sur silicium.

## 4.1. Introduction

L'intégration de fonctionnalités micro-optoélectroniques sur silicium (Si) est une thématique de recherche explorée depuis plusieurs dizaines d'années et qui suscite toujours beaucoup d'intérêt. Récemment, l'intérêt croissant des recherches pour la technologie « nanofils » (NFs) et leur fabrication par croissance épitaxiale en mode VLS (Vapeur-Liquide-Solide) a permis de redynamiser cette thématique de recherche. La croissance de semiconducteurs III-V sur silicium permet d'envisager de nombreuses applications liées à leurs propriétés optoélectroniques, aussi bien en optique intégrée qu'en photovoltaïque. Dans ce contexte, et pour assurer la compatibilité avec les substrats de la microélectronique actuelle, nos travaux sont en grande partie menés sur Si orienté (001). Cette étude revêt donc un intérêt stratégique pour le développement de fonctions optiques sur Si. Dans ce chapitre nous présenterons les propriétés optiques des NFs III/V sur Si. La première partie est consacrée à l'étude de l'influence de la température de croissance sur les propriétés optiques des NFs InP. Nous faisons une corrélation de l'étude structurale de ces NFs à leurs spectres de PL et les durées de vie radiative. Nous nous intéressons ensuite à l'étude des propriétés optiques d'hétérostructures InAs/InP au sein des NFs sur substrat de Si. Nous montrons en particulier que la variation du temps de croissance des segments d'InAs dans les NFs InP permet de contrôler la longueur d'onde d'émission de ces émetteurs entre 1,3 et 1,7  $\mu\text{m}$ . Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un projet CMCU entre l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL), le Laboratoire de Micro-Optoélectronique et de Nanostructures (LMON) de l'Université de Monastir et le Laboratoire de Photonique et de Nanostructures (LPN) de Marcoussis (collaboration avec G. Patriarche pour la partie propriétés structurales par microscopie électronique à transmission-TEM). Plus de détails sur les mécanismes de croissance de ces NFs élaborés par épitaxie par jets moléculaires (EJM) en mode vapeur liquide solide (VLS) et leurs propriétés structurales par microscopie électronique à balayage (MEB), réalisés à l'INL-site de l'Ecole Centrale de Lyon, ont été présentés dans les travaux de thèses de K. Naji [Naji 2010] et H. Khmissi [Khmissi 2013].

## 4.2. Effet de la température de croissance sur les propriétés des nanofils d'InP

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, les semiconducteurs III-V peuvent adopter une structure de type wurtzite (Wz) lorsqu'ils cristallisent sous

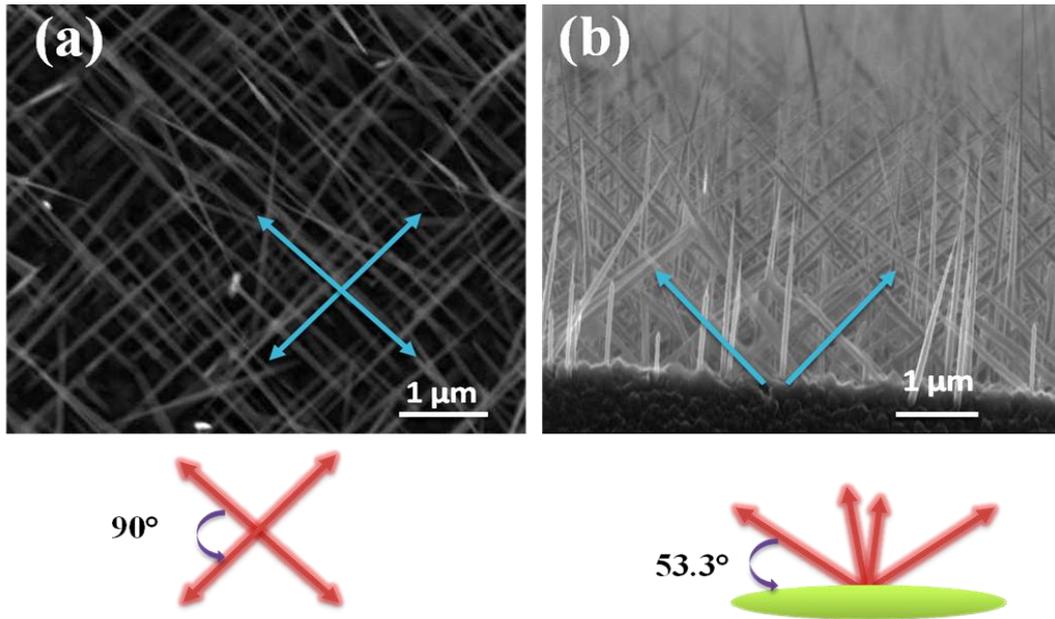
forme de nanofils (NFs). La croissance des NFs ainsi que leur structure cristalline dépend directement des conditions de sursaturation de la phase liquide du catalyseur et donc les conditions de croissance. L'influence de ces paramètres, tels que la température de croissance et le rapport V/III, sur les propriétés morphologiques et structurale a été étudiée intensivement [Joyce 2010, Mattila 2006, Dayeh 2007, Paiman 2009]. Les dernières études menées à l'INL sur des NFs InP/Si montrent que l'augmentation du rapport V/III (entre 10 et 19) réduit très fortement la densité des segments cubiques [Naji 2010]. Cette étude a montré que les spectres de PL étaient fortement dépendants de la qualité cristalline de ces NFs. En revanche, la température de croissance est en général un paramètre capital en élaborations des NFs puisqu'elle peut influencer la phase cristalline. Dans ce travail, nous proposons d'étudier de manière plus systématique l'influence de la température de croissance sur les propriétés optiques des NFs InP/Si. La compréhension de ce paramètre est nécessaire en vue de maîtriser la phase cristalline des NFs InP/Si. L'objectif de ce travail est de corréliser les propriétés structurales et optiques pour produire des NFs purement Wz dans le but de déterminer les propriétés optiques de l'InP Wz.

Dans cette étude, nous avons fait croître des NFs d'InP à différentes températures de croissance ( $T_c$ ) respectivement de 340, 380, 420, 460 et 500°C sur un substrat de Si(001) obtenus après démouillage d'un film d'or à 700°C. Les croissances ont été réalisées avec 20 minutes de pression équivalente des flux (PEF) d'indium et de phosphore. La PEF d'In de  $7.9 \times 10^{-7}$  torr et la PEF de phosphore est réglée à  $1.5 \times 10^{-5}$  torr pour obtenir un rapport des PEF V/III optimal de 19.

---

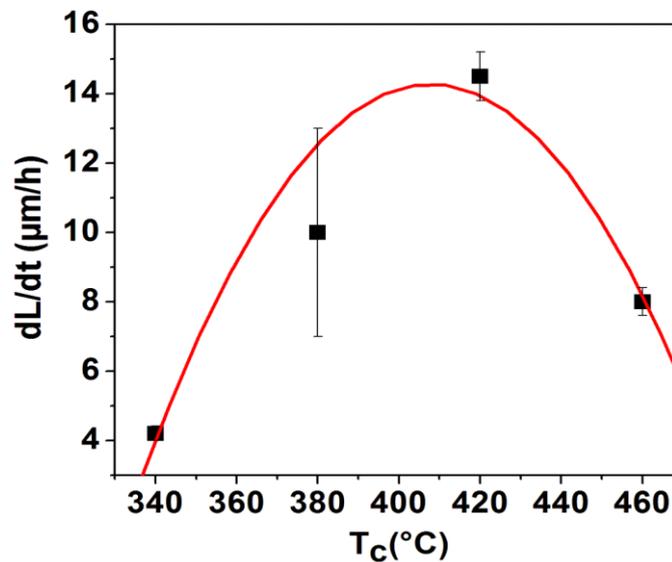
### 4.2.1. Propriétés morphologiques et structurales

La figure 4.1 montre les images MEB de la croissance du NFs InP/Si(100). On présente ici uniquement la structure élaborée à 380°C alors que les images MEB pour différentes  $T_c$  sont quasi identiques. Nous remarquons que les quatre directions équivalentes  $\langle 111 \rangle$  du substrat sont les directions dominantes des NFs InP/Si(001), telles que observées dans la littérature [Ihn 2007, Gao 2009]. Avec une vue de dessus (Figure 4.1-a), les quatre axes de croissance inclinées forment un angle de 90° entre elles. Observées en coupe (Figure 4.1-b), les directions  $\langle 111 \rangle$  sont inclinées à 35° par rapport au plan du substrat. En plus de ces orientations usuelles, des nanofils plus courts et moins inclinés (à 74° par rapport au plan du substrat) ont aussi été observés. Le mécanisme à l'origine de cette orientation originale a été détaillé dans la thèse de Khalid Naji [Naji 2010].



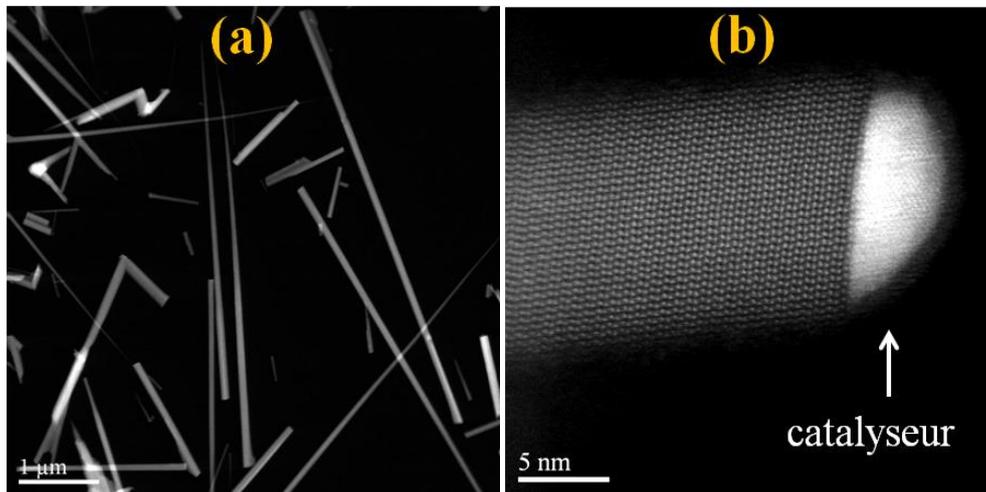
**Figure 4.1.** Image MEB de nanofils d'InP élaborés à 380°C sur Si(001)  
 (a) vue de dessus  
 (b) vue de côté.

A partir de ces images nous avons étudié l'évolution de la vitesse de croissance axiale des nanofils  $dL/dt$  (défini par le rapport de la longueur moyenne du NFs estimé à partir des images MEB par unité de temps) en fonction de la température (Figure 4.2).



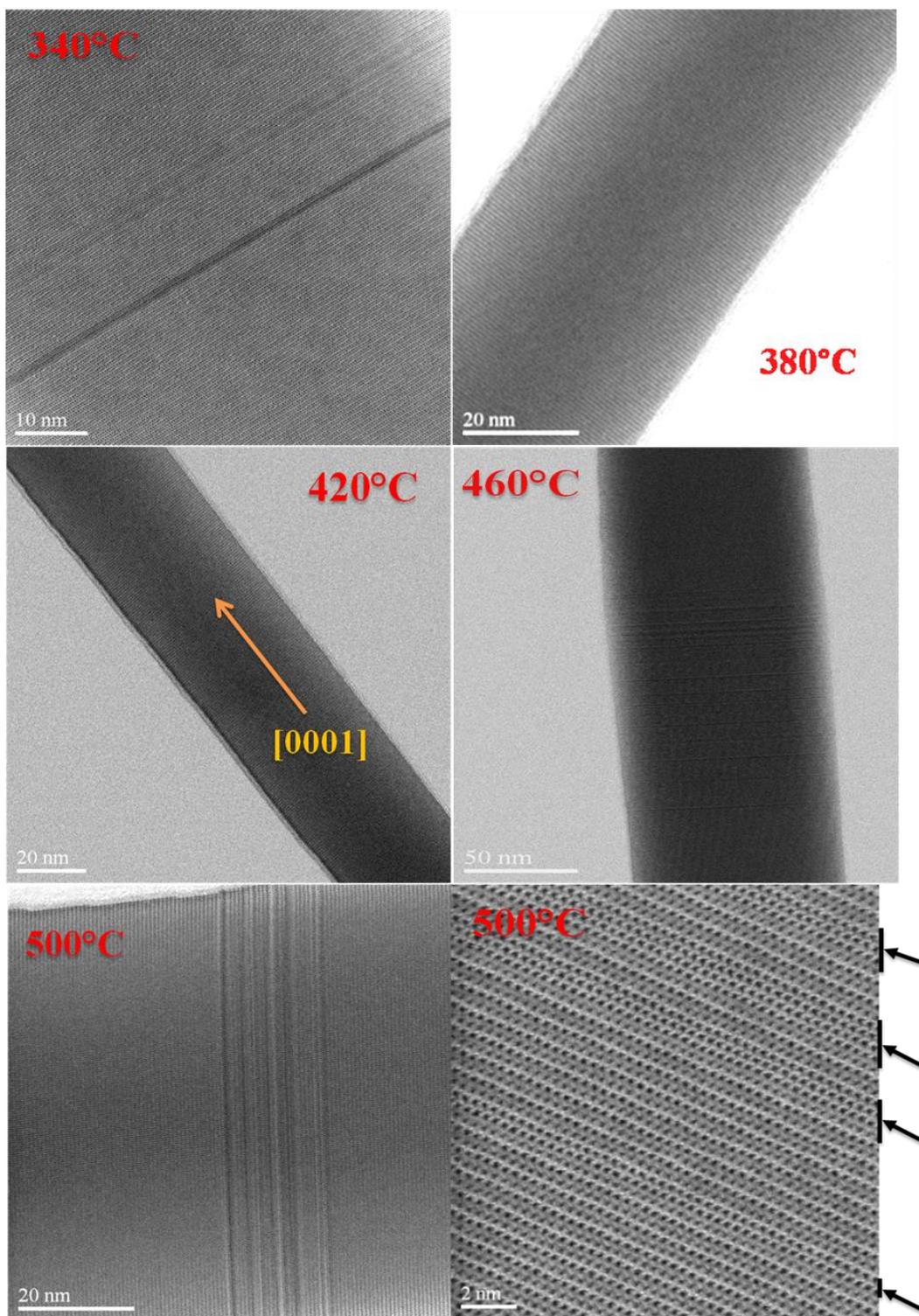
**Figure 4.2.** Evolution de la vitesse de croissance axiale des nanofils en fonction de la température de croissance

Cette courbe présente un maximum comme prévu par le modèle de Dubrovski [Dubrovski 2008]. En effet, la vitesse de croissance axiale augmente lorsque  $T_c$  augmente pour atteindre un maximum dans la gamme 400-440°C puis elle diminue avec la température. Il faut tenir compte que la vitesse de croissance des NFs dépend de la sursaturation dans le liquide qui elle-même dépend de la diffusion des adatoms qui vont alimenter la goutte. L'augmentation de  $T_c$  favorise la diffusion des adatoms mais réduit le potentiel chimique de la phase vapeur. Le maximum de la vitesse de croissance correspond donc au meilleur compromis entre ces deux effets opposés. Afin de mieux comprendre l'impact de la  $T_c$  sur les propriétés structurales, nous avons ensuite étudié ces propriétés structurales par la microscopie électronique à transmission (TEM). Cette étude a été réalisée par Gilles Patriarche au LPN. Les images TEM en champ sombre (Figure 4.3) montrent que le diamètre des NFs n'est pas constant le long du NFs.



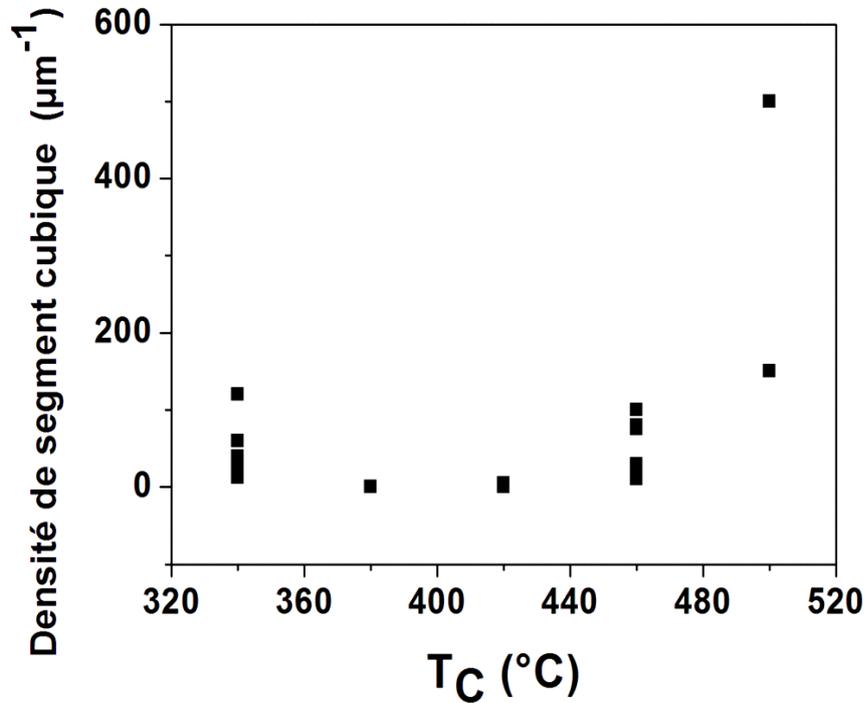
**Figure 4.3.** Images TEM en champ sombre de  
(a) quelques NFs d'InP  
(b) la goutte du catalyseur au sommet du NFs.

Le diamètre varie entre 60-80 nm près de la base des NFs jusqu'à 10-20 nm vers les sommets. Ce diamètre final correspond aussi au diamètre des gouttes de catalyseur qui sont visibles en bout des NFs (figure 4.3-b). Les images TEM en champ sombre (Figure 4.4) montrent une structure cristallographique hexagonale de type Wz avec un axe de croissance orienté selon [0001].



**Figure 4.4.** Images TEM de nanofils d'InP élaborés avec différentes températures de croissance. Les zones sombres et les flèches noirs correspondent aux segments cubiques.

D'autre part, nous avons observé des fautes d'empilement qui forment des segments cubiques (les zones sombres) dont la densité dépend de la température de croissance. La Figure 4.5 montre l'évolution de la densité de segments ZB avec  $T_c$ .



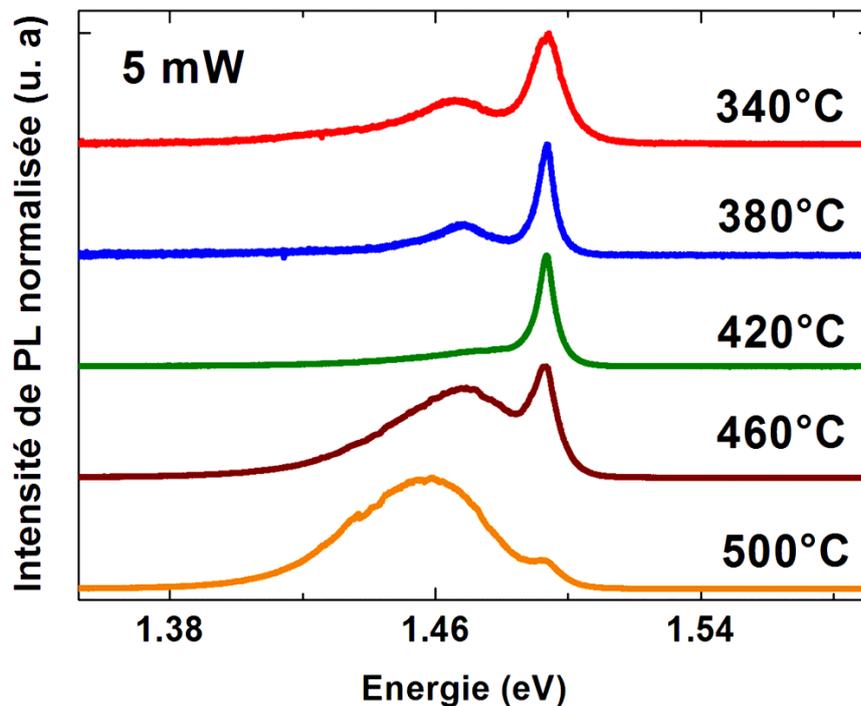
**Figure 4.5.** Evolution de la densité des segments cubiques dans les NFs d'InP en fonction de la température de croissance. La densité est calculée pour différents NFs à chaque température de croissance.

On distingue trois groupes : deux échantillons avec une faible densité de segments ZB de l'ordre de 0-5 segments/ $\mu\text{m}$  (S380 et S420), deux échantillons avec une forte densité dans la gamme 10-100 segments/ $\mu\text{m}$  (S340, S460) et un échantillon avec une très forte densité dans la gamme 150-500 segments/ $\mu\text{m}$  (S500). Cette étude montre que les températures 380 et 420°C sont mieux adaptées à la formation des NFs de bonnes qualités.

## 4.2.2. Propriétés optiques

### 4.2.2.1. Impact de la température de croissance sur le spectre d'émission à 14 K

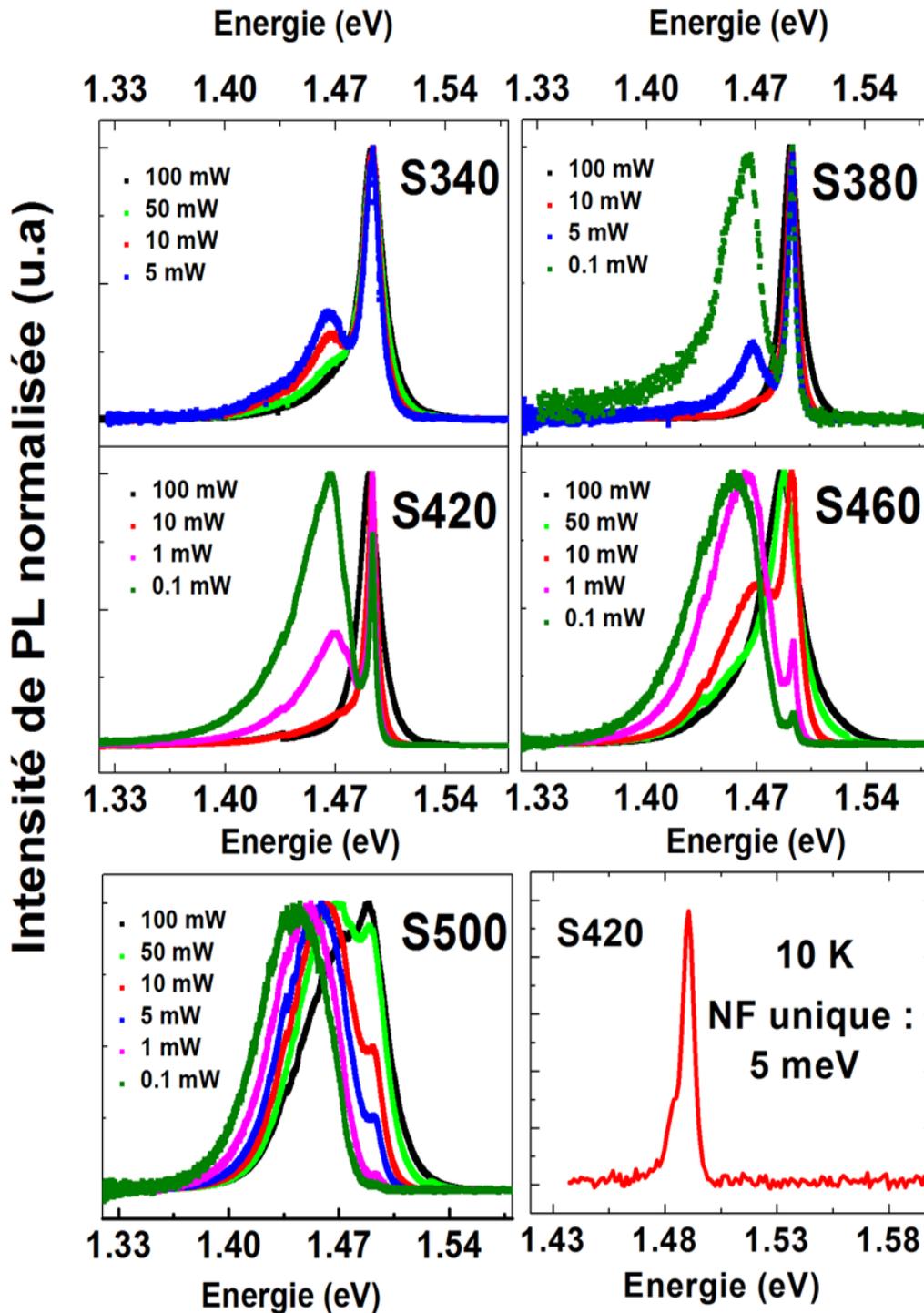
Il faut noter tout d'abord et comme nous l'avons vu précédemment à partir des images TEM que les NFs d'InP étudiés dans ce travail avaient un diamètre d'environ 80-60 nm, un diamètre bien supérieur au rayon de Bohr de l'InP Wz (10.5 nm). On aura dans ce cas l'absence des effets de confinement. Les spectres de PL à 14 K des NFs InP crus sur Si(001) avec différentes température de croissance sont présentés dans la Figure 4.6.



**Figure 4.6.** Spectres de PL à 14K des NFs InP crus sur Si(001) respectivement avec une température de croissance de 340, 380, 420, 460 et 500°C.

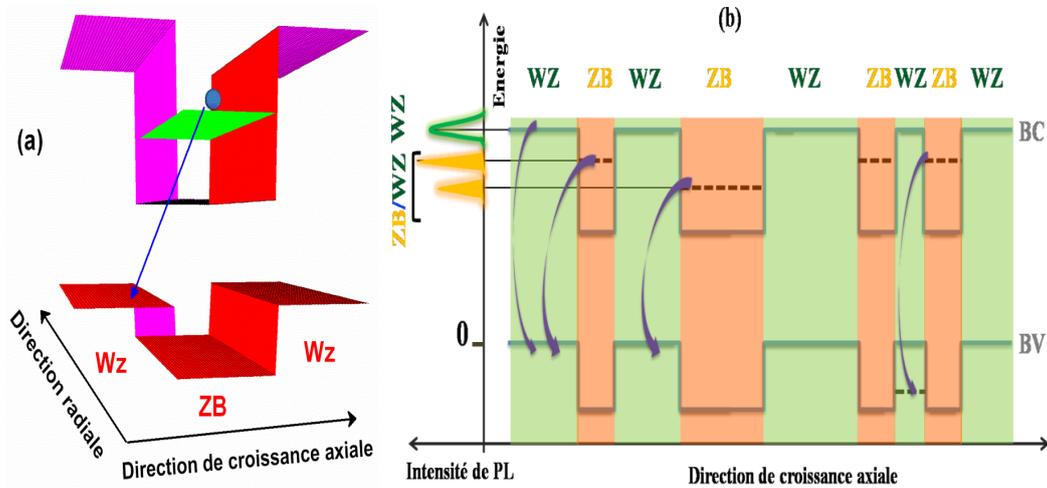
Les spectres de PL sont composés de deux pics : un pic fin centré autour de 1,49 eV associé aux recombinaisons dans la phase Wz de l'InP [Hoang 2009, Monatazeri 2011] et un pic large à plus basse énergie (entre 1,45 et 1,47 eV) associé aux segments cubiques [Bao 2008] dont l'intensité augmente lorsque la densité de fautes d'empilement augmente. Pour confirmer cette attribution, nous avons effectué une étude de PL en fonction de la puissance d'excitation. La figure 4.7 illustre la dépendance des spectres de PL en fonction

de la puissance d'excitation à 14 K. L'ensemble des spectres ont été normalisés par rapport à la transition qui présente un maximum d'intensité.



**Figure 4.7.** Spectres de PL normalisée à 14K des nanofils d'InP élaborés avec différentes températures de croissance en fonction de la puissance d'excitation. Un spectre d'un NF unique de la structure S420 est également présenté.

L'augmentation de la puissance d'excitation induit un décalage vers les hautes énergies du pic associé aux segments cubique de l'ordre de 9 meV/décade. En effet, les insertions de segments cubiques ZB dans la structure WZ conduisent à un alignement de bande de type II (Figure 4.8-a).



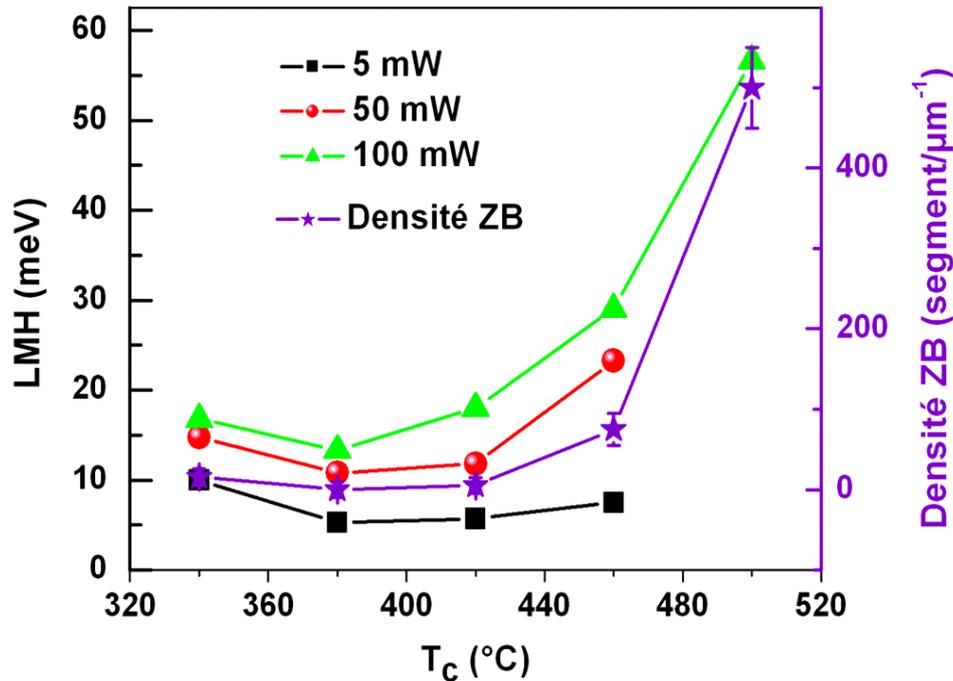
**Figure 4.8.** (a) Alignement des bandes de type II de l'InP ZB et Wz dans un nanofils.

(b) Les différentes recombinaisons possible des multi-puits quantique dans un NF d'InP ZB/Wz.

Considérons maintenant, une série de plusieurs segments cubiques adjacents séparés par des barrières d'InP Wz (Figure 4.8-b). Une telle série possède dans chaque puits N états d'énergie distincts dont les positions énergétiques dépendent de la largeur du puits, donc de la largeur des insertions cubique. De plus, la densité d'excitation détermine le nombre des porteurs photogénérés et par la suite le peuplement de niveaux recevant les porteurs. L'augmentation de la puissance d'excitation a pour effet de saturer les états les plus localisés et de favoriser progressivement le régime de recombinaison des états moins localisés. Dans cette situation, la contribution relative du régime de recombinaison des porteurs sur les états les plus localisés devient moins importante et les états situés à haute énergie (les moins localisés) dominent le spectre de PL, ce qui explique le décalage vers le bleu du pic associé aux segments cubiques.

La figure 4.9 regroupe des mesures de la LMH de l'InP Wz en fonction de la température de croissance comparé à l'évolution de la densité de segments ZB. A basse puissance d'excitation, la LMH est proche de 5,4 meV pour les structures S380 et S420 présentant une faible densité d'insertions ZB. Cette valeur de LMH est très proche de celle observé pour un NF unique de la structure S420 (figure 4.7). Nous pouvons donc confirmer qu'il y a peu ou pas

d'élargissement inhomogène dans nos structures. On remarque aussi que la LMH est d'autant plus élevée que la densité de segment ZB est grande. Cette étude a révélé que les NFs élaborés avec différentes températures de croissance ne se comportent pas tous de la même manière en fonction de la puissance d'excitation. L'étude de cet élargissement sera analysée en détails dans la section étude par PL résolue en temps.

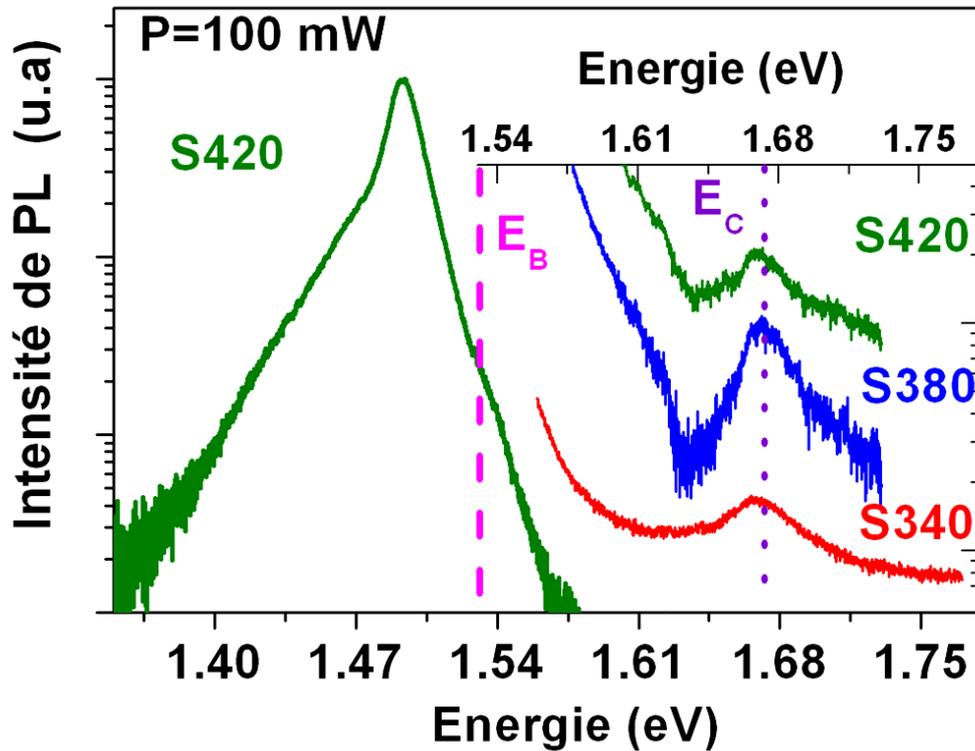


**Figure 4.9.** Evolution avec la puissance d'excitation de la LMH d'excitons A, pour une température de 14 K comparé à l'évolution de la densité de segments ZB avec la température de croissance.

D'autre part, ces observations nous permet plutôt d'étudier l'exciton A de l'InP Wz. Cependant des mesures optique à haute énergie permettent d'identifier les transitions liées aux excitons B et C.

#### 4.2.2.2. Etude de la bande de valence de l'InP Wz.

La figure 4.10 présente les spectres de PL à forte puissance d'excitation. Nous avons observé l'apparition de deux nouveaux pics à forte puissance d'excitation situés à 1.53 et 1.67 eV (respectivement  $E_B$  et  $E_C$ )

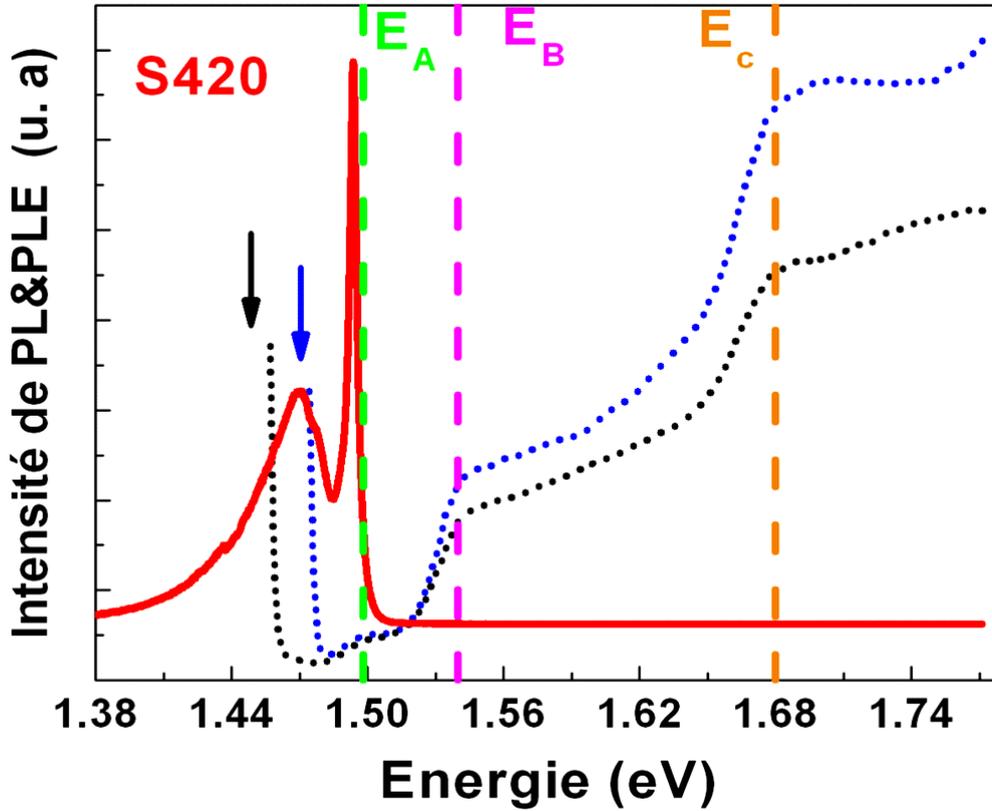


**Figure 4.10** Spectres de PL à forte puissance d'excitation en échelle semi-logarithmique

Comme nous l'avons décrit précédemment dans le chapitre I, pour la structure Wz, l'abaissement de la symétrie entraîne une levée de dégénérescence partielle de la bande de valence par l'interaction de champ cristallin. En tenant compte de couplage spin-orbite, la bande de valence est séparée en trois bandes appelées bandes A, B et C. Les bandes situées à 1.53 et 1.67 eV pourraient être liées à des recombinaisons depuis les bandes B et C. Le splitting mesuré entre ces bandes est en accord avec celui mesuré récemment par EPL des NFs InP élaborés sur substrat GaAs [Gadret 2010] et InP [Perera 2010]. Ce splitting n'a jamais été observé directement par PL, à basse température sur InP Wz [Hadj Alouane 2013].

Afin de vérifier l'attribution de ces pics de luminescence, une des meilleures techniques qui permet de sonder les états électroniques supérieurs est l'excitation de photoluminescence. La Figure 4.11 présente un spectre d'EPL de l'échantillon S420 à 14 K. Nous avons réalisé ces mesures en détectant le signal au niveau de la transition situé à basse énergie (détectations présentées par des flèches sur le spectre). Ces mesures permettent d'observer la marche d'absorption située autour de 1.49 eV ( $E_A$ ) associée à la bande A de l'InP WZ. Ces spectres nous indiquent aussi l'existence des transitions situées à

hautes énergies ( $E_B$  et  $E_C$ ). Les pics observés correspondent en énergie aux pics associés aux recombinaisons électrons-trous des bandes B et C misent en évidence par PL. Le léger décalage de quelques meV entre les énergies du spectre de PL et celles d'EPL, est probablement du aux effets d'interactions coulombiennes.



**Figure 4.11.** Spectre de PL à 14K de l'échantillon réalisé avec une  $T_c$  de 420°C (traits plein en rouge). Les courbes en pointillés sont les spectres d'EPL à 14K avec les détections de photons réglées sur le pic associé aux segments cubique (détections présentées par des flèches). Les pics  $E_A$ ,  $E_B$  et  $E_C$  sont respectivement les excitons A, B et C.

Le modèle quasi cubique permet de calculer le couplage spin-orbite  $\Delta_{so}$  et le champ cristallin  $\Delta_{cr}$  à partir des énergies de ces trois transitions [Dacal 2011] soit :

$$\Delta_{AB} = E_B - E_A, \Delta_{AC} = E_C - E_A,$$

$$\Delta_{so} = \frac{1}{2} [\Delta_{AB} + \Delta_{AC} - \sqrt{(\Delta_{AB} + \Delta_{AC})^2 - 6\Delta_{AB}\Delta_{AC}}] \quad (1)$$

et

$$\Delta_{cr} = \frac{1}{2} [\Delta_{AB} + \Delta_{AC} + \sqrt{(\Delta_{AB} + \Delta_{AC})^2 - 6\Delta_{AB}\Delta_{AC}}] \quad (2)$$

Les deux valeurs déduites de ces expressions sont alors  $\Delta_{so} = 74$  meV et  $\Delta_{cr} = 154$  meV. D'autre part, les valeurs de  $\Delta_{so}$  et  $\Delta_{cr}$  de l'InP Wz trouvées dans la littérature sont très dispersées. On donne au tableau 4.1 les valeurs typiques de ces deux paramètres.

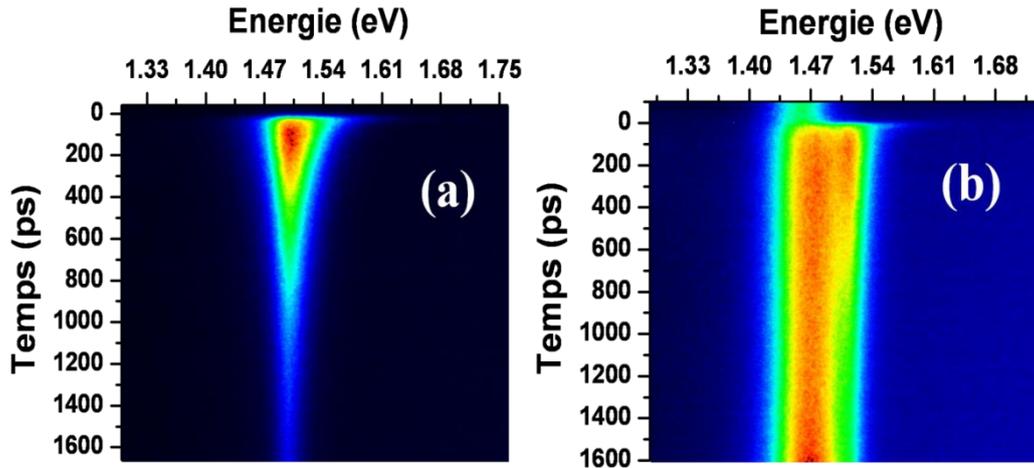
	$\Delta_{so}$ (meV)	$\Delta_{cr}$ (meV)
<b>Nos mesures</b>	74	145
<b>Expériences</b>	84 [Gadret 2010] 139 [Perera 2010]	147 [Gadret 2010] 52 [Perera 2010]
<b>Théories</b>	99 [Jancu 2010] 100 [Gadret 2010] 108 [De 2010]	115 [Jancu 2010] 150 [Gadret 2010] 303 [De 2010] 82 [Murayama 1994]

**Table 4.1.** Tableau récapitulatif des valeurs de  $\Delta_{so}$  et  $\Delta_{cr}$  de l'InP Wz.

Cette diversité dans les valeurs observées peut être expliquée par différents paramètres qui influent sur les énergies d'émission des excitons et par la suite sur le couplage spin-orbite et le champ cristallin, tels que la présence du confinement quantique ou l'étude des NFs contraints. Pour cette dernière, Perera et al [Perera 2010] ont étudié des NFs uniques d'InP Wz par  $\mu$ PLE transférés vers un nouveau substrat de silicium pour les manipuler individuellement. Cette méthode peut créer des contraintes mécaniques au cours du refroidissement de l'échantillon induites par la différence de coefficient de dilatation thermique entre l'InP et le silicium [Anufriev 2012]. Dans cette situation, les écarts énergétiques entre les bandes A, B et C seront modifiés. Nos valeurs sont en bon accord avec les valeurs théoriques [Jancu 2010] et expérimentales pour des NFs InP crûs sur substrat GaAs [Gadret 2010].

#### 4.2.2.3. Durée de vie en fonction de la température de croissance des NFs InP/Si.

Dans cette partie nous étudions l'effet de la température de croissance sur le comportement dynamique des NFs. La figure 4.12 présente deux exemples d'images obtenues par la caméra à balayage de fente sur l'échantillon sur les échantillons élaborés à 420°C et 500°C.

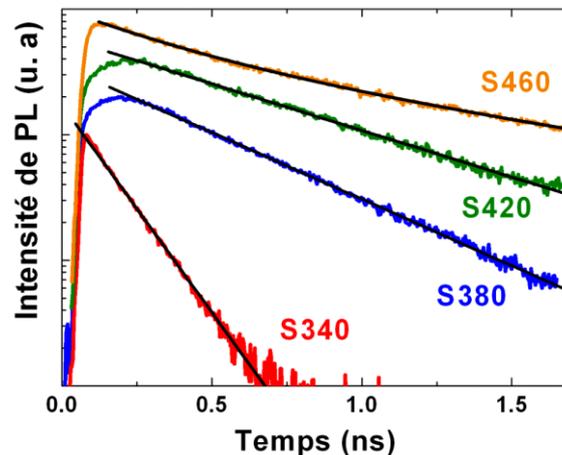


**Figure 4.12.** Images obtenues par la caméra à balayage de fente des structures :  
 (a) S420  
 (b) S500.

La raie discrète à 1.49 eV correspond à l'émission de l'exciton A. L'émission associée aux segments cubiques a lieu à plus basse énergie sous forme d'une raie large et des temps de vie plus longs que la fenêtre temporelle de la caméra (>1600 ps).

*a) Estimation des recombinaisons de surface (Approche A1)*

Nous nous intéressons d'abord à l'évolution de la raie discrète (Exciton A de l'InP WZ) en fonction de la température de croissance. L'étude de la structure élaborée à 500°C (très forte densité de segments ZB) sera étudiée en détails dans la section suivante. L'étude de PLRT de l'exciton A à 14 K des NFs InP crus sur Si(001) avec différentes températures de croissance sont présentés dans la Figure 4.13.



**Figure 4.13.** Spectres de PLRT à 14K de l'exciton A (1.49 eV) des NFs InP crus sur Si(001) avec une température de croissance de 340, 380, 420 et 460°C.

On remarque tout d'abord que pour des températures de croissance inférieures à 460°C, les données expérimentales peuvent être ajustées par des fonctions de type monoexponentielles avec un temps de décroissance de 0.11, 0.38 et 0.56 ns pour les structures S340, S380 et S420, respectivement. Pour effectuer un ajustement convenable de la structure S460, nous avons introduit une décroissance bi-exponentielle avec un temps cours de l'ordre 0.3 ns et une composante lente de 1.2 ns. En raison de à la forte densité des insertions ZB dans la structure S460, la courte durée de vie est attribuée aux transferts des électrons de l'InP WZ vers l'InP ZB. L'étude de la durée de vie de l'exciton A a révélé une augmentation monotone en fonction de la température de croissance tandis que la densité des insertions cubique ZB diminue pour des températures de croissance intermédiaire (380 et 420°C).

Dans la littérature, les durées de vie mesurées sur le pic Wz de nanofils InP ont révélé des valeurs extrêmement variées de 0.12 à 7.5 ns [Reitzenstein 2007, Crankshaw 2008, Münch 2010, Akopian 2010]. Dans un NF la durée de vie se décompose en deux contributions : les recombinaisons de surface et les recombinaisons dans le matériau massif. Pour étudier les effets de la surface, nous allons introduire un premier modèle proposé par F. Léonard [Léonard 2009] et développé par Y. Dan et al. [Dan 2011] et H. J. Joyce et al. [Joyce 2012].

Du fait de leur géométrie, un NF peut être approximé à un cylindre de longueur infinie. On obtient alors l'équation de continuité pour décrire le profil de concentration des électrons :

$$\frac{\partial(\Delta n)}{\partial t} = D \frac{\partial^2(\Delta n)}{\partial r^2} + \frac{\Delta n}{\tau_{\text{volume}}} \quad (3)$$

avec  $\Delta n$  est la densité des électrons photogénérés,  $D$  est la constante de diffusion,  $r$  est la coordonnée radiale et  $\tau_{\text{volume}}$  est la durée de vie des électrons dns l'InP massif. On peut déterminer la condition à la surface pour la résolution de l'équation de continuité :

$$D \left. \frac{\partial(\Delta n)}{\partial r} \right|_{r=\frac{d_{\text{NF}}}{2}} = -S \Delta n \quad (4)$$

avec  $d_{\text{NF}}$  est le diamètre du NF et  $S$  la vitesse de recombinaison à la surface (VRS). La solution de ces équations est donnée par:

$$\Delta n(r, t) = \Delta n_0 e^{-\frac{t}{\tau_{\text{volume}}}} \frac{\sum_{i=1}^{\infty} e^{-D\lambda_i^2 t} J_0(\lambda_i r)}{\sum_{i=1}^{\infty} J_0(\lambda_i r)} \quad (5)$$

Où  $J_v$  est la fonction de Bessel d'ordre  $v$  donnée par [Watson 1922]:

$$J_v(r) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m \left(\frac{r}{2}\right)^{v+2m}}{m!(v+m)!} \quad (6)$$

$$\text{et } \lambda_i \text{ est la solution de l'équation : } D\lambda_i J_1(\lambda_i d/2) = S J_0(\lambda_i d/2) \quad (7)$$

La solution de l'équation (5) contient une infinité de terme, le mode le plus ralenti est donné par le premier terme de la sommation :

$$\Delta n(r, t) \approx \Delta n_0 e^{\frac{-t}{\tau_{\text{volume}}}} e^{-D\lambda_1^2 t} = \Delta n_0 e^{\frac{-t}{\tau}} \quad (8)$$

$$\text{avec } \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{volume}}} + D\lambda_1^2 \quad (9)$$

$$\text{Si on pose } \beta = \lambda_i d/2, \text{ l'équation (7) devient : } \beta J_1(\beta) = \frac{Sd}{2D} J_0(\beta) \quad (10)$$

D'autre part, pour faible valeur de  $\beta$  (faible diamètre du NF) l'équation (7) devient :

$$J_v(\beta) = \frac{1}{2^v v!} \beta^v \quad (11)$$

D'où  $J_0(\beta) = 1$  et  $J_1(\beta) = (1/2)\beta$ . En injectant ces valeurs dans l'équation (12) on aura :

$$\beta = \sqrt{\frac{sd}{D}} d \text{ où } \lambda_1^2 = \frac{4S}{dD} \text{ par la suite (9) devient :}$$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{volume}}} + \frac{4S}{d}$$

Si les charges sont accumulées à la surface du NFs, une courbure de bande  $\phi$  apparaît et  $S$  aura pour valeur :

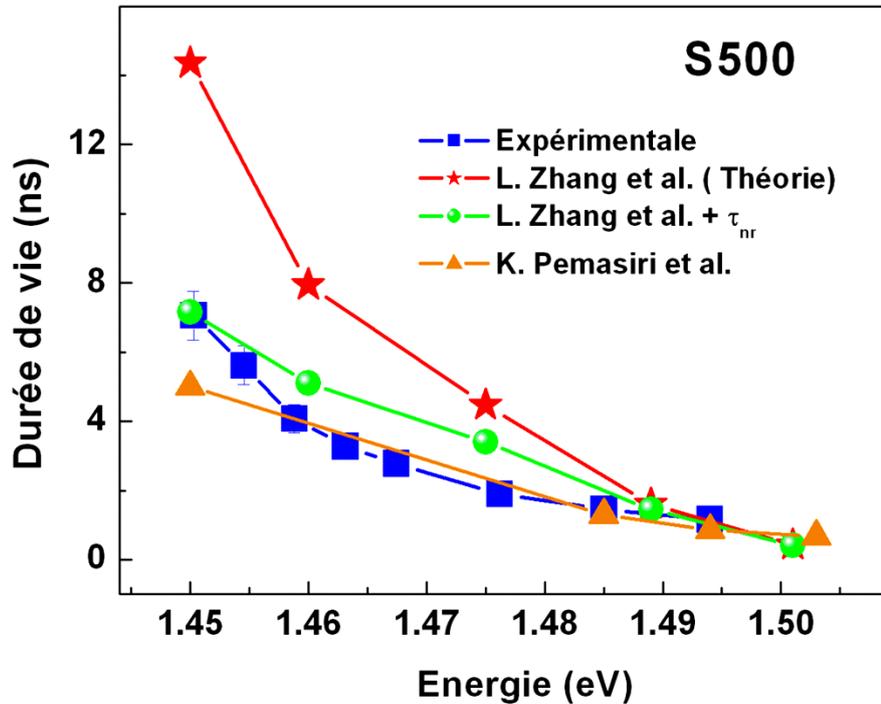
$$S = S_0 e^{-\frac{|\phi|}{kT}} \quad (13)$$

où  $S_0$  est la vitesse de recombinaison intrinsèque. Généralement, la courbure de bande induit un décalage vers les hautes énergies des pics de PL lorsque la puissance d'excitation augmente [Van Weert 2006]. Dans notre cas, nous n'avons pas observé ce comportement en fonction de la puissance d'excitation et on suppose donc que  $S = S_0$ .

En fixant le diamètre des NFs  $d_{\text{NF}}=70$  nm et en supposant que la durée de vie radiative est de l'ordre de 1.4 ns [Joyce 2012], le calcul aboutit à des valeurs de VRS de  $14,7 \times 10^3$ ,  $3,4 \times 10^3$ ,  $1,9 \times 10^3$  et  $0,23 \times 10^3$   $\text{cm s}^{-1}$  pour les structures S340, S380, S420 et S460 respectivement. Ces résultats sont comparables voire meilleures que les valeurs trouvées dans la littérature pour des NFs d'InP [Munch 2010, Reitzenstein 2007]. En ce qui concerne le S460, la valeur mesurée est proche du record ( $0,17 \text{ cm s}^{-1}$ ) annoncé par Joyce et al. en 2012 en utilisant la même approche (modélisation de la durée de vie et recombinaison radiative identiques) [Joyce 2012].

b) La dynamique du type II.

En ce qui concerne l'échantillon réalisé à la température de croissance de 500°C, le spectre de PL est très large et la durée de vie augmente au point d'être difficilement mesurable par la caméra à balayage de fente (Figure 4.12-b). La figure 4.14 montre l'évolution de la durée de vie des porteurs en fonction de l'énergie d'émission de la structure S500.



**Figure 4.14.** Evolution de la durée de vie à 14K en fonction de l'énergie des NFs InP crus sur Si(001) avec une température de croissance de 500°C. On représente également les résultats théoriques de Zhang et al. [Zhang 2010] (sans et avec une composante non radiative  $\tau_{nr}$ ) et expérimentales de Pemasiri et al. [Pemasiri 2009]

Sur le même graphique, nous avons présenté les résultats théoriques développées par Zhang et al. [Zhang 2010] et les observations expérimentales de Pemasiri et al. [Pemasiri 2009] des hétérostructures ZB/Wz des NFs InP.

Nous avons mesuré des durées de vie lentes entre 2 et 8 ns dans la gamme 1.4-1.48 eV associée aux recombinaisons dans le puits quantique de type II [Yablonovitch 1987]. Nous avons observé précédemment que pour les excitons A (transition type I), l'électron et le trou associé sont confinés dans la même phase Wz. Le temps de vie de l'exciton est alors court. Par contre, pour la transition de type II, l'électron et le trou sont confinés dans des matériaux différents. En effet, le trou reste localisé dans la phase Wz mais l'électron est

localisé dans la phase ZB des NFs InP. Le recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou est donc faible et, par conséquent, le temps de vie est plus long. Il est également intéressant de comparer nos observations expérimentales avec les résultats théoriques développés par Zhang et al. [Zhang 2010] pour des NFs InP 'mixtes' ZB/Wz. Nos valeurs expérimentales sont inférieures à celles calculées entre 1.45 et 1.475 eV. On peut expliquer cette différence par la présence de processus non-radiatifs dans l'échantillon étudié, processus qui ne sont pas pris en compte dans le calcul théorique. Pour obtenir des temps de vie comparables aux valeurs mesurées, il faudrait ajouter au calcul de Zhang un processus non radiatif ( $\tau_{nr}$ ) de 14 ns. Nos valeurs plus faibles sont en assez bon accord avec les observations expérimentales (triangles dans la figure 4.14) des NFs InP ZB/Wz élaborés par MOCVD sur substrat InP [Pemasiri 2009]. Ainsi, La variété d'alignements de bandes existant dans le système de NFs mixtes ZB/Wz offre une grande latitude pour l'application des concepts de l'ingénierie de bande dans la conception des composants.

Dans ces études précédentes des NFs d'InP sur Si, nous avons observés une forte diminution de la densité des fautes d'empilement pour une température de croissance de 420°C. Nous avons aussi noté pour cette structure une très bonne qualité optique de l'InP WZ avec un LMH du pic de l'exciton A d'ordre 5 meV et une faible VRS de  $2.1 \times 10^3 \text{ cm s}^{-1}$ .

#### 4.2.2.4. Impact de la puissance d'excitation sur les propriétés optiques des nanofils

---

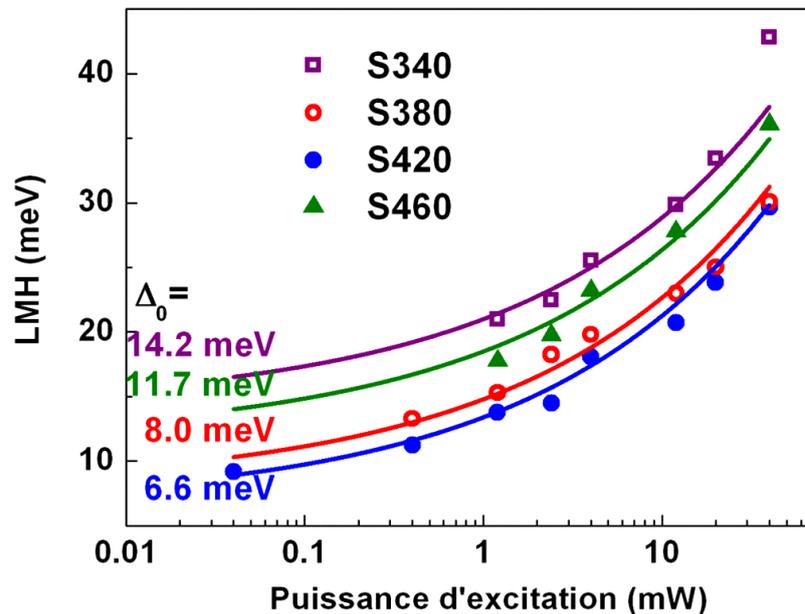
Les propriétés optiques du pic de l'InP wurtzite (largeur à mi-hauteur, durée de vie) ont été étudiées en fonction de la puissance d'excitation. Cette étude a été réalisée avec un laser pulsé pour éviter les artefacts que peuvent engendrer une excitation laser continue (cw). En effet, avec une excitation cw, la densité de porteurs présents dans les nanofils est proportionnelle à la durée de vie. Comme les échantillons étudiés ont des durées de vie très différentes (écart d'un ordre de grandeur), pour une même puissance d'excitation cw, la densité de porteurs présents dans les nanofils peut varier fortement. La Figure 4.15 montre l'évolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de la puissance d'excitation pour les différentes températures de croissance. L'échantillon S500 a été exclu de cette étude en raison de la forte émission de type II qui rend délicat l'extraction de la LMH du pic wurtzite.

Nous avons observé une augmentation monotone de la LMH en fonction de la puissance d'excitation des nanofils d'InP élaborés avec les

différentes températures de croissance. Les valeurs expérimentales sont correctement ajustées par la formule [Hügel 1999]:

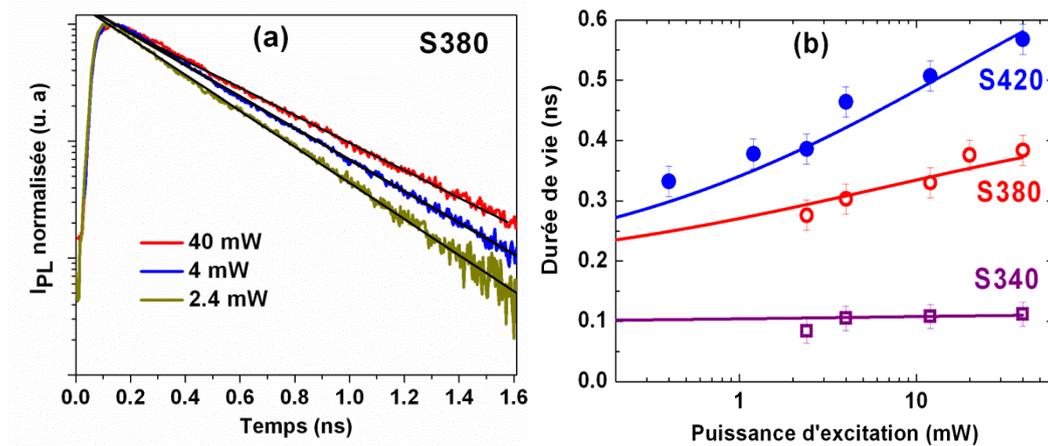
$$\Delta = \Delta_0 + cP^{1/3} \quad (14)$$

avec  $\Delta_0$  est l'élargissement intrinsèque et  $c$  est un coefficient de proportionnalité. Cette évolution de la LMH (puissance en 1/3) indique que la LMH est liée à la densité de porteurs présents dans les nanofils. Le processus d'élargissement du pic est donc dominé par l'interaction des excitons avec d'autres excitons ou avec des porteurs libres [Honold 1989]. Les valeurs expérimentales sont ajustées à l'aide d'une valeur de  $c = 8.6 \text{ meV(mW)}^{-1/3}$  identique pour toutes les structures. Cette étude confirme que l'échantillon S380 est bien l'échantillon présentant la LMH la plus faible.



**Figure 4.15.** Variation de la LMH de l'exciton A en fonction de la puissance d'excitation (laser pulsé) des NFs InP crus sur Si(001) avec une température de croissance de 340, 380, 420 et 460°C. Les données sont ajustées avec l'équation 1 (traits continus).

L'étude de la durée de vie des échantillons en fonction de la durée de vie a révélé un comportement assez original (Figure 4.16) : la durée de vie mesurée au sommet du pic excitonique augmente avec la puissance d'excitation.



**Figure 4.16.** (a) PL résolue en temps de l'exciton A des NFs Wz de la structure S380 en fonction de la puissance de pompe. (b) Evolution de la durée de vie en fonction de la puissance d'excitation. Les données sont ajustées avec l'équation 17 (traits continus).

L'hypothèse régulièrement avancée pour expliquer ce genre de dépendance est la présence de pièges et de processus non radiatifs [Parkinson2009], [Herz 1999]. Dans le cas de cette hypothèse on s'attend à un déclin de photoluminescence d'autant plus rapide que le nombre de pièges inoccupés est grand. On obtient donc un déclin proche d'une biexponentielle à basse puissance d'excitation et qui tend vers une monoexponentielle lorsque la puissance augmente [Herz 1999]. En effet pour une faible puissance d'excitation les porteurs vont d'abord alimenter les pièges inoccupés (d'où un déclin rapide) puis une fois la saturation de ces états effectuée, le déclin radiatif, plus lent, est observé. Pour une forte puissance d'excitation, le déclin initial n'est pas observé car les pièges sont soit déjà saturés soit saturés extrêmement rapidement et on observe uniquement la recombinaison radiative. Ce mécanisme a été écarté pour interpréter nos résultats car aucune transition biexponentielle  $\rightarrow$  monoexponentielle lorsque la puissance d'excitation augmente n'a pas été observée dans notre étude.

Nous proposons donc une autre hypothèse : l'augmentation de la durée de vie avec la puissance d'excitation est liée à l'interaction des excitons avec d'autres excitons ou porteurs libres c'est-à-dire est liée à la largeur à mi-hauteur (approche A2). Ce mécanisme est comparable au mécanisme qui explique la modification de la durée de vie radiative avec la température. L'augmentation de la température entraîne une augmentation de l'énergie cinétique moyenne des excitons. Comme les règles de conservations impliquent que seuls les excitons situés proches du centre de la zone de Brillouin puissent se recombiner radiativement, l'augmentation de l'énergie cinétique réduit la proportion d'excitons pouvant se recombiner et augmente la durée de vie

radiative mesurée [‘t Hooft 1987]. Une corrélation directe a déjà été vue entre la durée de vie radiative et la LMH lors d’une étude de nanostructures de ZnO en fonction de la température [Zhang 2007].

Il y a, par contre, peu d’études qui ont démontré une corrélation entre durée de vie radiative et LMH lorsque la puissance d’excitation varie. On peut toutefois citer les travaux de Benoît Deveaud et Klaus Ploog sur des puits quantiques de GaAs [Deveaud 1991] [Eccleston 1992].

Dans le cas des NFs, si on appelle  $n$  la densité de porteurs, l’équation d’évolution s’écrit [Yablanovitch 1987, Dan 2011, Joyce 2012]:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau} = -\left(\frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + \frac{4S}{d_{\text{NF}}}\right)n \quad (15)$$

avec  $\gamma_{\text{rad}} = 1/\tau_{\text{rad}}$  est le taux de recombinaison radiative et  $S$  est la vitesse de recombinaison intrinsèque. Nous posons  $S = S_0$ .

Takagahara [Takagahara 1991] a montré que la force d’oscillateur  $f_x$  est directement reliée à la durée de vie radiative des porteurs et l’élargissement homogène  $\Delta$ :  $\gamma_{\text{rad}} \propto f_x \propto \Delta^{-d/2}$  (16)

avec  $d$  est la dimension de la structure. Dans notre cas, nous avons étudié des NFs de 80-70 nm de diamètre, environ 8 plus large que le rayon de Bohr. Pour cela, nous choisissons  $d=3$  (massif). D’autre part, l’élargissement homogène dépend de la puissance d’excitation  $P$  par la formule (14). Finalement la durée de vie s’écrit :

$$\tau = \left\{k(\Delta_0 + cP^{1/3})^{-3/2} + \frac{4s}{d_{\text{NW}}}\right\}^{-1} \quad (17)$$

avec  $k$  est un coefficient de proportionnalité entre  $\gamma_{\text{rad}}$  est  $\Delta^{-3/2}$ . Pour bien corréler les mesures de la durée de vie et la LMH, nous avons utilisé dans cette étude le même laser de pompe (laser pulsé).

Dû à la forte intensité du pic associé aux segments cubique (pour les faibles puissances d’excitation) et la cinétique bi-exponentielle, nous n’avons pas étudié la variation de la durée de vie en fonction de la puissance d’excitation de la structure S460. L’ajustement aboutit à des valeurs de VRS de  $15 \times 10^3$ ,  $3.8 \times 10^3$  et  $2.1 \times 10^3 \text{ cm s}^{-1}$  pour les structures S340, S380 et S420, respectivement. Nous avons utilisé la même valeur de la constante de proportionnalité  $k$  pour toutes les structures :  $85 \text{ meV}^{3/2}\text{ns}^{-1}$ . Le fait d’ajuster les données expérimentales avec les mêmes valeurs des constantes de proportionnalité  $c$  et  $k$ , permet d’affirmer que la différence de la durée de vie des porteurs en fonction de la température de croissance dépend essentiellement

de la VRS et la LMH intrinsèque. D'autre part, le calcul de la VRS de la structure S460 résultant de l'équation 17 conduit ainsi à une valeur  $S = 0.75 \times 10^3 \text{ cm s}^{-1}$  pour une LMH = 36 meV à une puissance d'excitation  $P=40 \text{ mW}$ . Le tableau suivant résume les valeurs de VRS calculées avec cette approche et l'approche du paragraphe précédente où la durée de vie radiative est fixée arbitrairement à 1,4 ns pour tous les échantillons.

	S340	S380	S420	S460
A1-VRS ( $10^3 \text{ cm.s}^{-1}$ )	14.7	3.4	1.9	0.23
A2-VRS ( $10^3 \text{ cm.s}^{-1}$ )	15	3.8	2.1	0.75

**Table 4.2.** Tableau récapitulatif des valeurs de VRS calculées à travers les modèles des NFs InP crus sur Si(001) avec une température de croissance de 340, 380, 420 et 460°C.

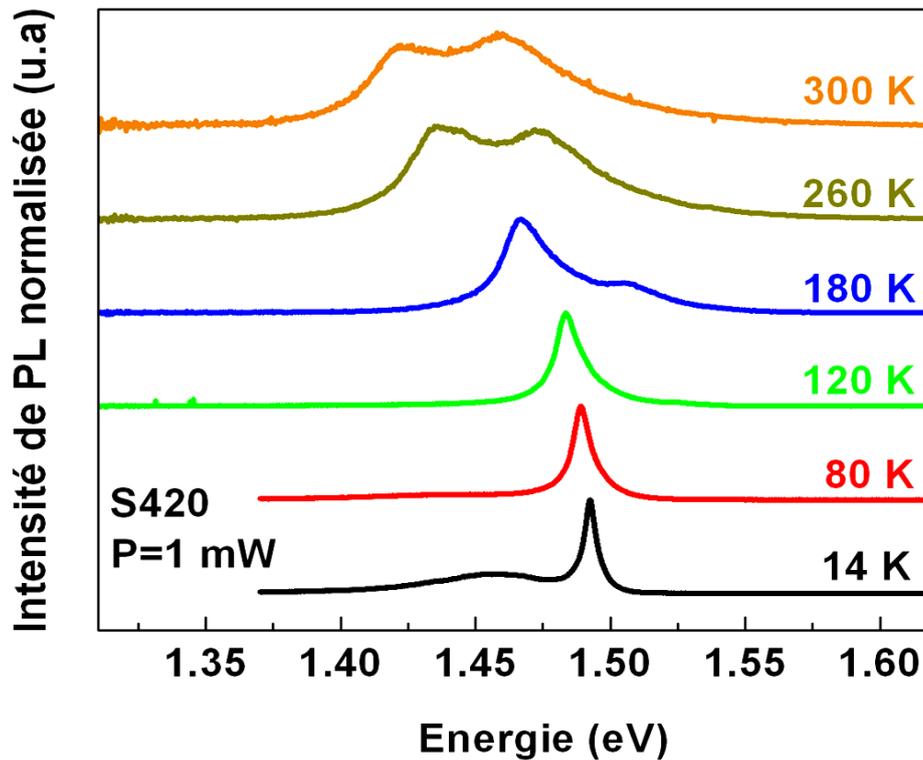
On trouve également des valeurs de  $S$  comprises entre  $0.23 \times 10^3$  et  $15 \times 10^3 \text{ cm s}^{-1}$ , ce qui est en bon accord avec les valeurs trouvées dans la littérature pour des NFs d'InP [Munch 2010, Reitzenstein 2007] de GaAs [Demichel 2010, Chang 2012] et de Si [Dan 2011, Mohite 2012]. On constate que les valeurs de  $S$  calculées par ces deux modèles pour les structures S340, S380 et S420 sont en effet très proches. Par contre, la valeur de  $S$  varie d'un facteur 3 pour la structure S460. Cette différence s'explique par le fait que l'échantillon S460 a une durée de vie (1,2 ns) proche de la durée de vie radiative estimée à 1,4 ns dans la 1ère approche. En conséquence, une mauvaise estimation de la durée de vie radiative va avoir un fort impact sur le VRS calculé pour cet échantillon.

Nous avons montré dans cette étude que les recombinaisons de surface gouvernent la dynamique de recombinaisons des porteurs. La température de croissance est un paramètre clé pour contrôler la VRS des porteurs.

Dû au manque d'information de l'évolution de l'énergie et de la LMH de l'exciton dans la phase WZ de l'InP avec la température, nous avons mené une étude approfondie de PL de ces NFs 'pure' WZ en fonction de la température.

#### 4.2.2.5. Etude de PL de l'exciton A en fonction de la température

Nous avons mené une étude de PL en fonction de la température des NFs Wz. La Figure 4.17 présente la variation des spectres de PL en fonction de la température à basse puissance d'excitation (1 mW) de la structure S420.



**Figure 4.17.** Spectres de PL en fonction de la température des NFs InP crus sur Si(001) avec une température de croissance de 420°C.

L'étude de PL en fonction de la température de cette structure montre l'activation thermique de la bande B, située à 40 meV au dessus de la bande A, lorsque la température augmente. Le splitting de 40 meV est en accord avec le splitting mesuré directement par PL et EPL à basse température [Hadj Alouane 2013]. Comme typiquement observé pour des structures à base des semiconducteurs, l'augmentation de la température induit un déplacement des pics d'émission vers les basses énergies accompagné d'une chute progressive de l'intensité intégrée correspondante. Plus de détails sur l'évolution en fonction de la température des propriétés de l'InP WZ peuvent être déduits de la dépendance de la position énergétique des pics de PL et de la LMH correspondante ainsi que celle de l'intensité intégrée du pic d'émission.

a) Evolution de l'intensité intégrée

La diminution de l'intensité de luminescence, est généralement due à la concurrence des processus activés thermiquement. Les porteurs acquièrent de l'énergie par effet thermique, ce qui correspond soit à une dépopulation du niveau, soit à l'activation vers un centre de recombinaison non radiatif [Torchynska 2007]. L'évaluation de l'intensité intégrée de PL en fonction de la température est présentée sur la figure 4.18.

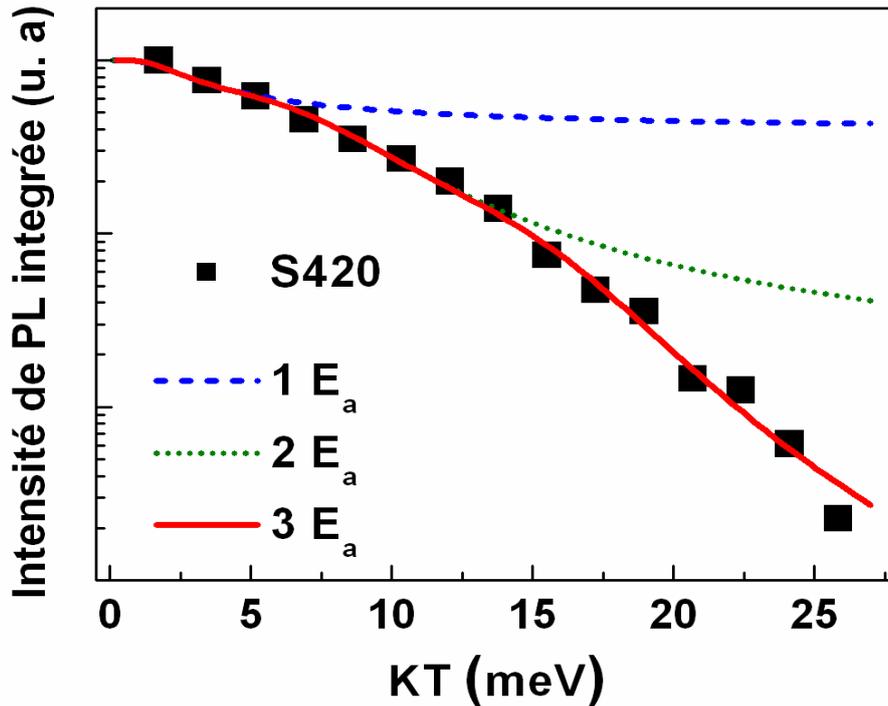


Figure 4.18. Représentation d'Arrhenius pour la structure S420.

Plus d'informations peut être extraites on utilisant l'équation d'Arrhenius [Popescu 2004]:

$$I = \frac{I_0}{1 + \sum_i c_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_b T}\right)} \quad (18)$$

avec  $i$  est le nombre de l'énergie d'activation,  $k_b$  est la constant de Boltzmann,  $E_i$  est l'énergie d'activation thermique des porteurs,  $I_0$  est l'intensité de PL à basse température et  $c_i$  est une constante caractéristique de l'efficacité du phénomène non radiatif. Un meilleur ajustement paramétrique de la courbe de dépendance de l'intensité intégrée de PL avec la température est obtenu avec trois composantes exponentielles. Nous avons extrait trois énergies d'activation  $E_1= 5$  meV,  $E_2= 41$  meV et  $E_3= 181$  meV. La plus faible énergie d'activation  $E_1$  est comparable à l'énergie de liaison (5 meV) de l'exciton libre pour l'InP ZB

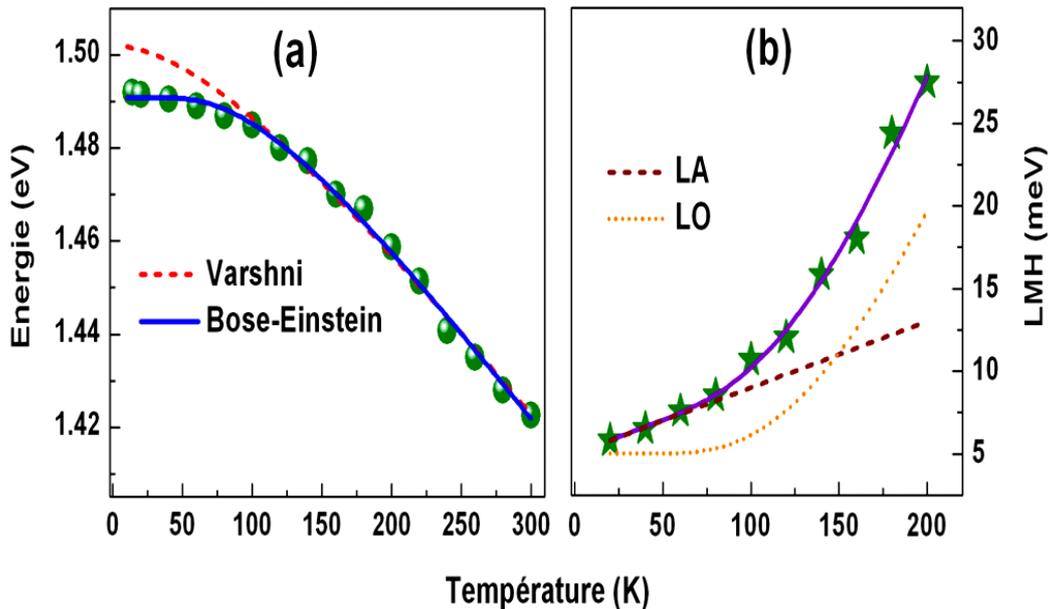
dans le volume [Mishra 2007]. L'énergie de liaison de l'exciton dans l'InP Wz peut être calculée à travers l'expression suivante :

$$E_b = \frac{13.58 \text{ eV}}{\epsilon(0)^2} \left[ \frac{2}{3} \left( \frac{1}{m_e^\perp} + \frac{1}{m_h^\perp} \right) + \frac{1}{3} \left( \frac{1}{m_e^\parallel} + \frac{1}{m_h^\parallel} \right) \right]^{-1} \quad (19)$$

avec  $\epsilon(0)$  est la constante diélectrique,  $m_e$  et  $m_h$  sont les masses effectives anisotropes des électrons et des trous, respectivement. La constante diélectrique est quant à elle supposée isotrope ( $\epsilon(0)=12.6$  pour l'InP ZB [Fischer 1995]). En utilisant les valeurs des masses effectives calculées par Jancu et al. [Jancu 2010], l'énergie de liaison  $E_b$  vaut alors 5.4 meV pour l'InP Wz. Nous pouvons donc associer  $E_1$  à l'énergie de liaison de l'exciton libre pour l'InP Wz dans le volume. D'autre part, les valeurs des énergies d'activation  $E_2$  et  $E_3$  sont de l'ordre de l'écart énergétique  $\Delta_{AB}$  et  $\Delta_{AC}$  respectivement. Ceci implique que l'activation thermique des porteurs s'effectue par l'intermédiaire des bandes B et C. Ces résultats sont en parfait accord avec l'augmentation de l'intensité de PL de la bande B avec la température.

*b) Evolution de l'énergie d'émission et la LMH*

L'évolution de l'énergie d'émission associée au cette structure en fonction de la température, ajustée par la loi empirique de Varshni (équation 1, chapitre 3), est présentée sur la figure 4.19-a.



**Figure 4.19.** Evolution de (a) la position énergétique et (b) la LMH en fonction de la température de l'exciton A de l'InP Wz. Les données sont ajustées avec les équations correspondantes.

A travers cette étude, nous avons essayé de déterminer le maximum de paramètres possible de l'InP WZ. Nous avons aussi utilisé le modèle de Vina [Lautenschlager 1987], basé sur la statistique de Bose-Einstein [Bansal 2003]:

$$E_g(T) = E_{BE} - a_{BE} \left[ 1 + \frac{2}{\exp\left(\frac{\theta_{BE}}{T}\right) - 1} \right] \quad (20)$$

avec  $E_{BE} - a_{BE}$  est le gap à 0K,  $a_{BE}$  une constante caractéristique de la force de couplage électron-phonon et  $\theta_{BE}$  la température de Debye. Les paramètres optimisés sont présentés dans le tableau suivant :

	$\alpha$ ( $10^{-4}$ eV/K)	$\beta$ (K)	$a_{BE}$ (meV)	$\theta_{BE}$ (K)	$\Gamma_0$ (meV)	$\sigma_{ac}$ ( $\mu$ eV/K)	$\gamma_{LO}$ (meV)
<b>S420</b>	4.1 $\pm$ 0.5	160 $\pm$ 10	65 $\pm$ 10	320 $\pm$ 10	5 $\pm$ 0.2	41 $\pm$ 1	161 $\pm$ 1
-	3.6-10.6 (1)	162-671	35.9 (2)	209 (2)	-	25 (4)	350(4)
	4.1 (3)	(1) 136 (3)	51 (3)	259 (3)		23(5)	138(5)

(1)[Vurgaftman 2001], (2)[Pavesi 1991], (3)[Hang 1990], (4)[Benzaquen 1995], (5)[Benzaquen 1999]

**Table 4.3.** Les paramètres d'ajustement de l'évolution de la position énergétique et de la LMH en fonction température de l'exciton A.

Les modèles de Varshni et de Vina s'adaptent à haute température et la constante  $\alpha$  s'écrit alors  $\alpha = 2 a_{BE} / \theta_{BE}$ . D'après le tableau 4.3, nous obtenons une valeur de  $2a_{BE} / \theta_{BE} = 0.4$  meV/K qui en meilleur accord avec la valeur de  $\alpha$ .

De même que l'énergie d'émission, l'évolution en fonction de la température des LMH des structures en question est présentée sur la Figure 4.19-b. Nous avons observé une augmentation continue de la LMH en fonction de la température. Les données expérimentales sont ajustées avec l'équation 2 du chapitre 3 on utilisant l'énergie de couplage exciton-phonon optique  $E_{Lo} = 42.8$  meV ( $\theta_{Lo} = 497$  K) de l'InP ZB [Rudin 1990]. De manière générale, les interactions électron-phonon optique dominent la variation de la LMH en fonction de la température. Par contre, la diminution de l'énergie de bande interdite avec la température est dominée par les interactions des électrons avec les phonons optiques et acoustiques et on a plutôt :  $\theta_{Lo} > \theta_{BE}$  [Lautenschlager 1987]. Nos valeurs expérimentales vérifient bien cette inégalité.

À basse température, une faible augmentation de LMH due à la contribution linéaire des phonons acoustiques (LA) avec les porteurs est observée. A haute températures, nous avons observés une augmentation exponentielle de la LMH par la contribution des phonons optique (LO). Les paramètres optimisés sont aussi présentés dans le tableau 4.3. On trouve

également des valeurs de  $\sigma_{ac}$  et  $\gamma_{LO}$  proches de celles répertoriées dans la littérature pour l'InP ZB. Finalement, nous avons constaté à travers l'étude de l'effet de la température sur l'énergie d'émission et la LMH de l'exciton A de l'InP WZ, une légère différence entre les paramètres du ZB et WZ ce qui indique une légère différence de la masse effective d'électron [Mishra 2007]. Cette interprétation est en accord avec les résultats théorique reporté récemment par Zhang et al. [Zhang 2010].

D'autre part, ces nanofils se révèlent particulièrement adaptés à la fabrication d'hétérostructures aussi bien axiales que radiales. En effet, la composition du nanofil peut être modulée à volonté le long de son axe de croissance afin d'y insérer un segment d'un matériau à faible énergie de bande interdite entre deux portions d'un matériau d'énergie de bande interdite plus élevé. Nous sommes parvenus à former des petits segments longitudinaux d'alliages riches en As assimilables à des boîtes quantiques dans des nanofils d'InP.

## 4.3. Propriété optique des hétérostructures à NFs InAs/InP sur substrat de Si

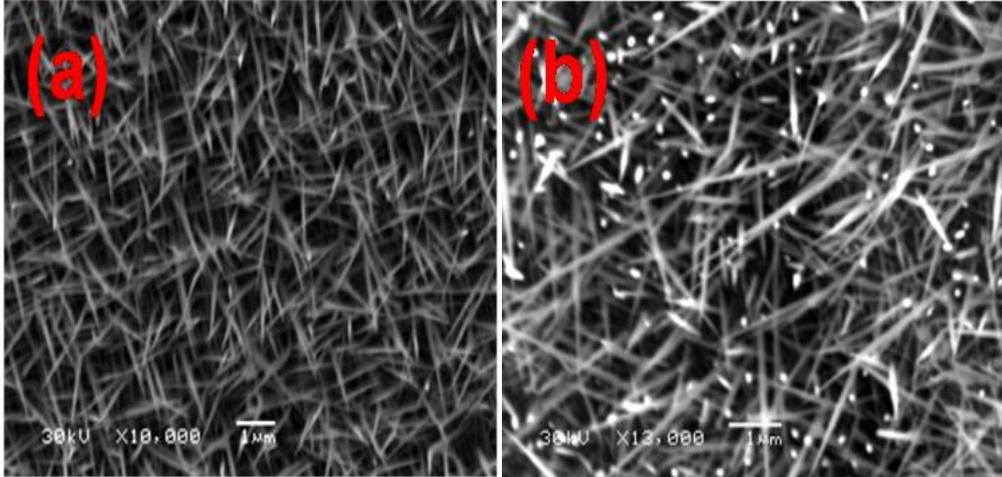
L'incorporation d'hétérostructures dans un nanofil permet d'élargir le champ des applications et des fonctionnalités des nanofils III-V, comme la réalisation d'émetteurs de photon unique [Gradečak 2005], des transistors à un électron [Borgström 2005], et de diodes résonnantes à effet tunnel [Samuelson 2004]. C'est dans ce contexte que nous avons étudié la croissance et les propriétés structurales et optiques de nanofils InAs/InP élaborés sur substrat silicium.

---

### 4.3.1. Conditions de croissance et propriétés morphologiques et structurales des nanofils InAs/InP.

La pression équivalente dans les flux (PEF) de l'élément V (P, As) est égale à  $1.3 \times 10^{-5}$  torr, celle de l'élément III (In) est égale à  $8.2 \times 10^{-7}$  torr. Ces valeurs conduisent à un rapport V/III égal à 16. Une température de croissance de 400°C, compatible pour la croissance des nanofils d'InP et d'InAs, a été choisie. Dans ces conditions, la vitesse de croissance axiale des nanofils est typiquement de l'ordre de 3-4 nm/s. Quatre échantillons ont été réalisés sur

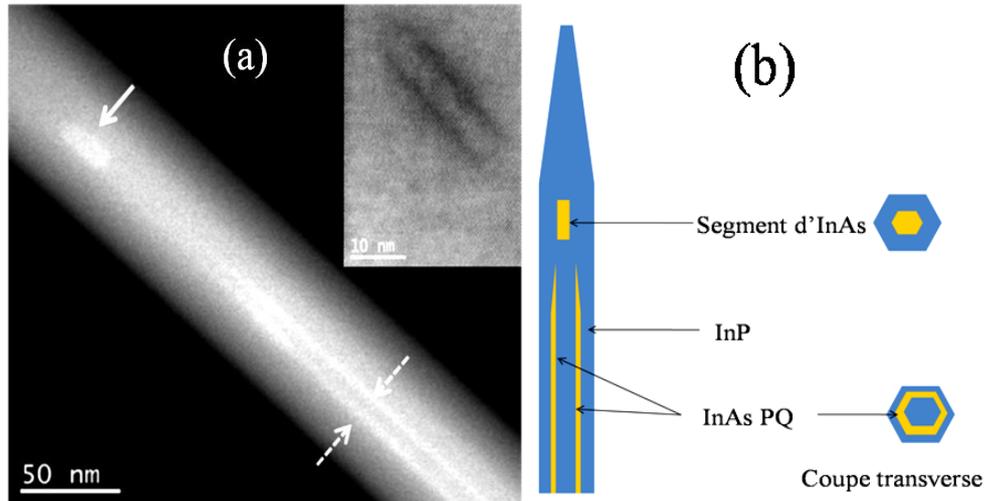
substrat Si(001): S1, S2, S3 et S4, dont le temps de croissance du segment d'InAs est respectivement de 10, 20, 30 et 40 s. Des structures similaires ont été réalisées sur substrat Si(111). La figure 4.20 présente un exemple des images MEB des nanofils élaborés sur Si(001) et Si(111) avec un temps de croissance d'InAs de 20 s.



**Figure 4.20.** Images MEB des nanofils crûs sur (a) Si(001) et (b) Si(111) avec un temps de croissance d'InAs de 20 s.

Nous avons mesuré, pour les différents temps de croissance d'InAs, une densité des nanofils de l'ordre de  $1-2 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ . De même que pour les NFs d'InP, nous avons observé les directions de croissance des NFs InAs/InP/Si caractéristiques des croissances sur substrat orientés (001) et (111). Nous avons remarqué une morphologie identique quel que soit le temps de croissance des segments d'InAs.

Les images de microscopie électronique à balayage par transmission en champ sombre à grand angle (HAADF-STEM) ont montré que les interfaces apparaissent raisonnablement abruptes (Figure 4.21-a). La structure cristalline des nanofils est dominée par une phase purement Wz avec un axe [0001] le long de la direction de croissance, comme souvent observé pour des nanofils III-V élaborés par la méthode VLS [Mattila 2006, Tchernycheva 2006, Minot 2007]. En raison du fort rapport V/III que nous avons utilisé, aucune faute d'empilement ou segment cubique n'a été observé dans les nanofils.



**Figure 4.21.** (a) Image TEM montrant le segment InAs de la structure 10s (flèche trait plein) ainsi le PQ radiale (flèche trait pointillé). (b) Illustration schématique de l'hétérostructure obtenue.

D'autre part, une hétérostructure complexe est observée:

- Un segment d'InAs d'environ 7 nm de diamètre et de longueur moyenne de 24, 32, 100 et 140 nm respectivement pour un temps de croissance de 10, 20, 30 et 40 s
- Un puits quantique radial fin d'InAs avec une forte distribution en épaisseur. Par exemple, pour les NFs réalisés avec 10 s de croissance d'InAs, l'épaisseur peut aller de 1,5 nm pour un NF à plus de 3 nm pour un autre.

Une illustration schématique de l'hétérostructure obtenue est présentée dans la figure 4.21-b.

---

### 4.3.2. Propriétés optiques des nanofils d'InAs/InP.

#### 4.3.2.1. Etude par Photoluminescence à basse température

---

Les résultats obtenus par différentes techniques de caractérisation des NFs élaborés sur Si (001) et Si (111) sont analogues. On présente par la suite les résultats des NFs élaborés sur Si(001). Les études de PL réalisées à basse température ont montré un décalage vers le rouge (basse énergie) de 1,05 eV jusqu'à 0,8 eV lorsque le temps de croissance d'InAs augmente de 10 à 40 nm respectivement (Figure 4.22).

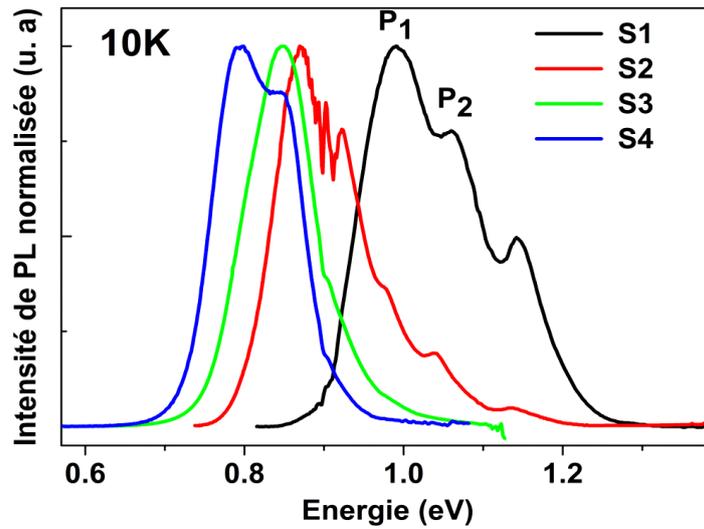


Figure 4.22. Spectres de PL des échantillons S1, S2, S3 et S4 à basse température.

Les spectres de PL à 10k de ces structures présentent un système à plusieurs pics. Afin de remonter à l'origine des pics de luminescence, nous avons d'abord étudié leur comportement en fonction de la puissance d'excitation (Figure 4.23).

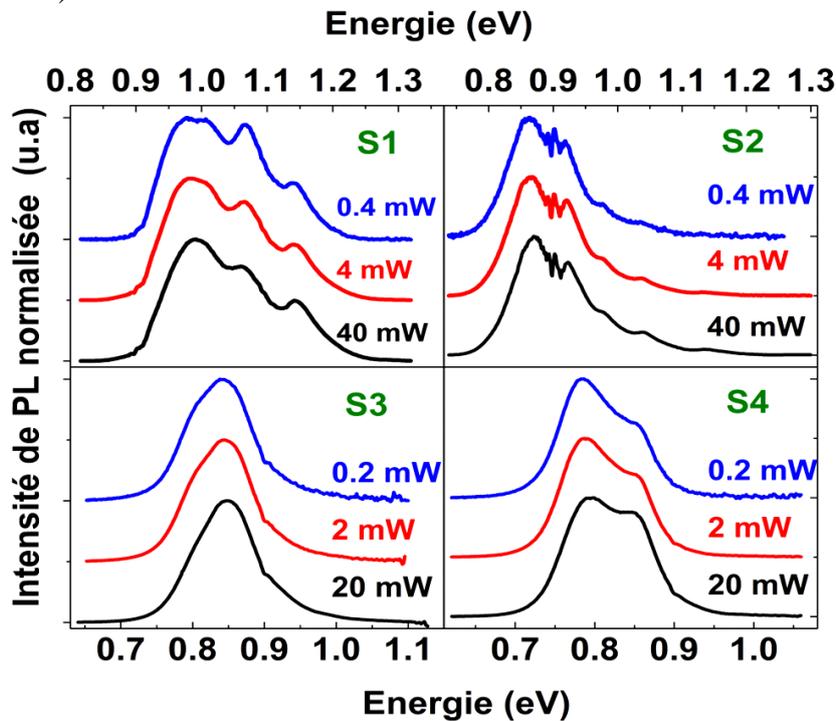


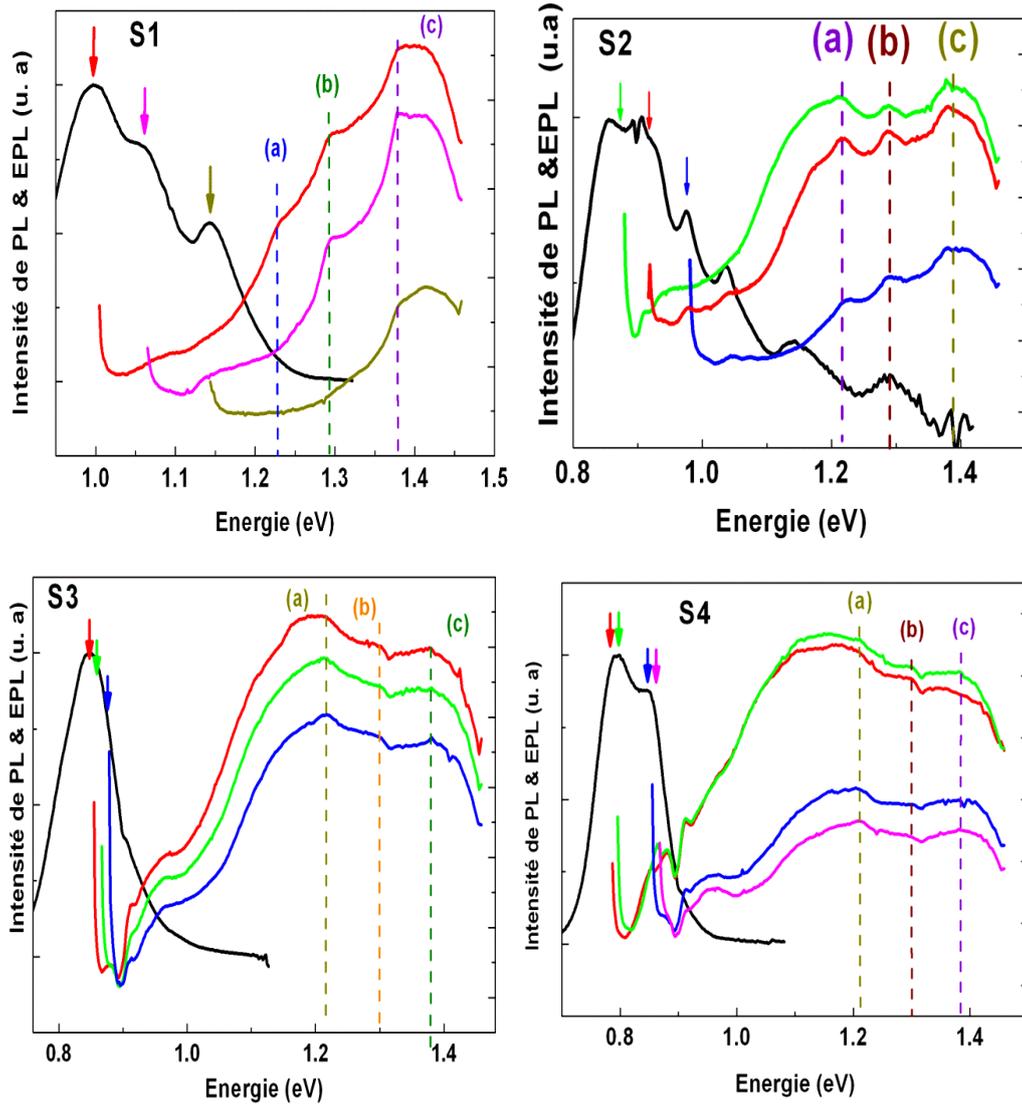
Figure 4.23. Evolution des spectres de PL en fonction de la puissance d'excitation des échantillons S1, S2, S3 et S4 à 10 K.

Cette étude montre que le spectre est pratiquement une réplique de lui-même à différente puissance d'excitation et l'intensité intégrée augmente pratiquement de façon linéaire avec la puissance d'excitation : les différents pics ne sont donc pas associés à des niveaux excités mais à différents niveaux fondamentaux. Les écarts énergétiques mesurés entre les différents pics sont similaires aux écarts mesurés sur des échantillons de boîtes ou bâtonnets quantiques InAs/InP avec fluctuation de monocouches dans du matériau massif [Salem 2001]. Au vu de l'hétérostructure étudiée, il est peut probable que ces pics proviennent de l'émission des boîtes quantiques : les fluctuations en taille mesurées par MET sur les boîtes quantiques appartenant à un même échantillon peuvent difficilement être compatibles avec l'observation de plusieurs pics discrets. Par contre ces pics peuvent être expliqués par le puits quantique radial observé en MET et dont l'épaisseur varie de quelques monocouches le long du nanofil. Cependant il est nécessaire de compléter cette étude et de vérifier par d'autres moyens la nature des transitions liées aux différents pics de luminescence. Un moyen de confirmer ces hypothèses consiste à effectuer une étude par EPL.

#### 4.3.2.2. Etude par excitation de la Photoluminescence

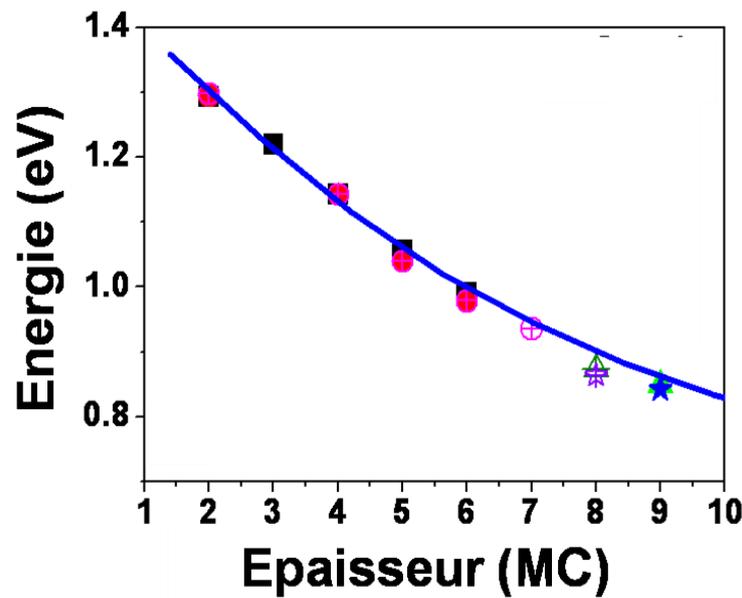
---

Dans la figure 4.24, nous avons représenté les spectres de PL et d'EPL des structures S1, S2, S3 et S4. Les spectres d'EPL de ces structures sont très semblables et présentent trois pics d'absorption (a, b et c) qui sont reproductibles et reviennent toujours à la même position d'un échantillon à un autre à 10 meV près. Le saut d'énergie est une indication de l'augmentation d'une monocouche complète dans l'épaisseur du puits [Khmissi 2012]. Par contre nous n'observons pas de niveaux excités. Les spectres d'EPL sont donc tous dominés par les processus de relaxation des puits de hautes énergies (les puits les moins épais) vers les puits de plus basse énergie. La présence de ces processus prouve que les fluctuations de monocouches sont présentes à l'échelle du nanofil unique. On peut expliquer ces fluctuations par le fait que les nanofils étudiés ne sont pas verticaux mais inclinés par rapport au substrat. Des phénomènes d'ombrage se sont nécessairement produits lors de la croissance qui exposent plus ou moins les différentes facettes au flux d'adatoms.



**Figure 4.24.** Spectres d'EPL (couleurs) à 10 K montrant les différentes transitions des échantillons S1, S2, S3 et S4.

Pour vérifier l'attribution des pics à une fluctuation de monocouche, nous avons effectué un calcul de l'état fondamental d'un puits quantique InAs/InP en fonction de l'épaisseur (Figure 4.25).



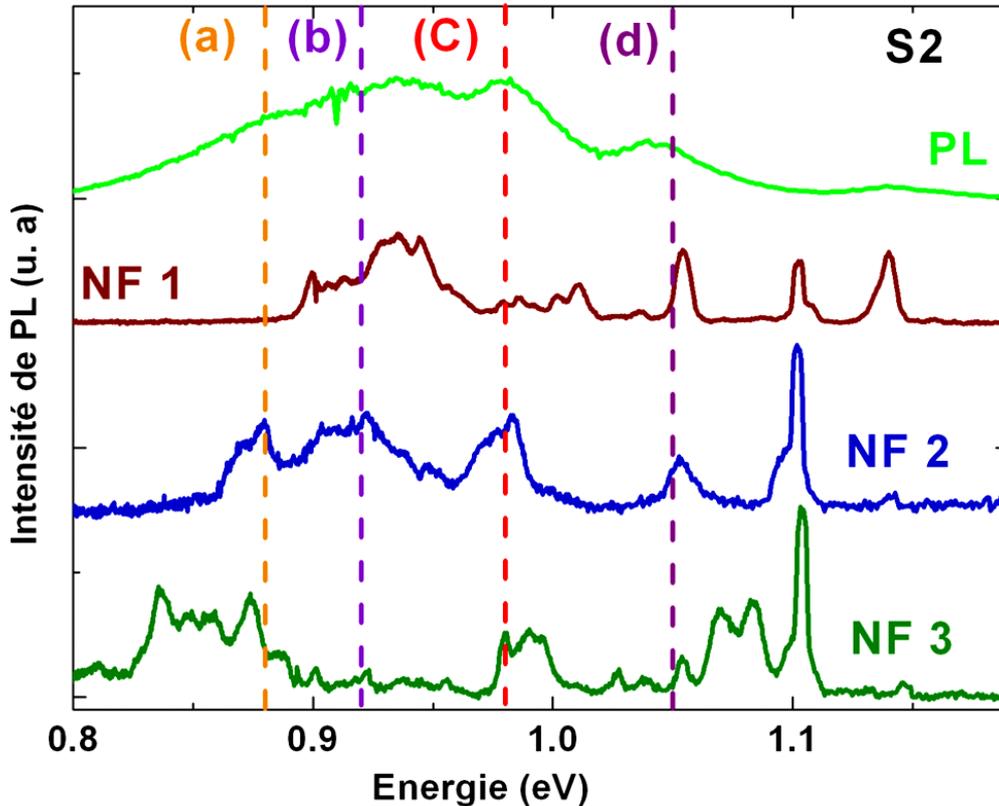
**Figure 4.25.** Comparaison entre les énergies des pics observées dans les spectres de PL et d'EPL (symboles) à  $T = 10K$ , des échantillons étudiés et celles calculées par le modèle (trait plein) en fonction de l'épaisseur du puits en monocouche (MC).

La méthode de calcul est basée sur le modèle à 2 bandes. En raison de la difficulté de trouver un jeu complet de paramètres pour les phases wurtzites de l'InAs et de l'InP, nous avons utilisé les paramètres de la phase zinc-blende. Les puits quantiques radiaux étant principalement épitaxiés sur des plans « a » de l'InP Wz d'après l'étude MET, nous associons à une monocouche d'InAs une épaisseur de 0,214 nm. La figure 4.25 montre que l'énergie des pics observés évolue comme attendu pour un puits d'InAs d'épaisseur variable. Plus surprenant, l'énergie calculée coïncide avec les valeurs mesurées. Ce bon ajustement n'était pas attendu car les phases Wz et ZB de l'InAs ne sont pas censées avoir le même gap [Zanolli 2007] [De 2010] : le bandgap d'InAs Wz devrait être situé quelques dizaines de meV au-dessus du gap de l'InP ZB. Pour expliquer ce bon ajustement, on doit supposer que d'autres paramètres physiques de ces phases cristallines varient au point de compenser la différence de bandgap : masses effectives, constantes diélectriques, champs de contraintes dans le puits...

#### 4.3.2.3. Etude par micro-PL à basse température

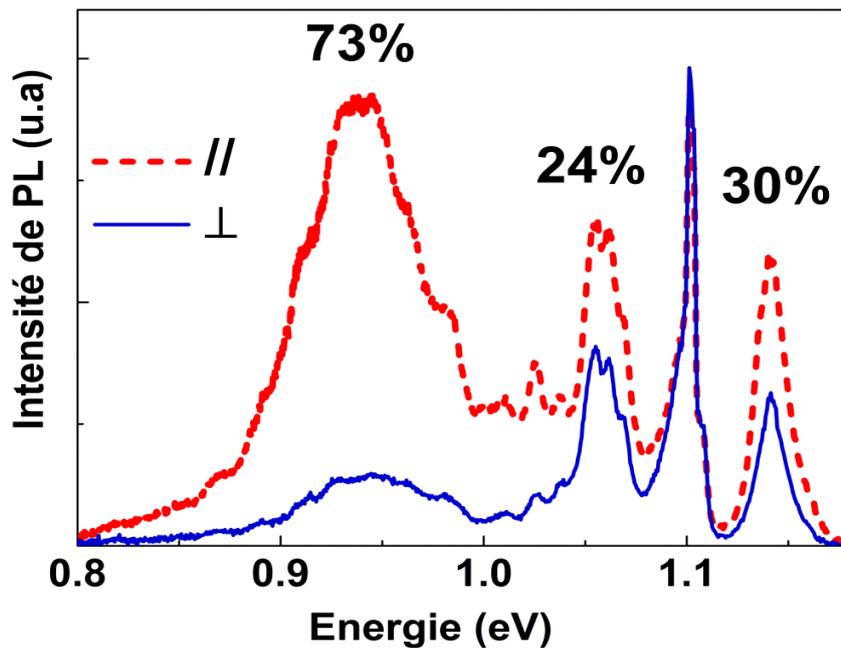
Nous avons étudié les propriétés optiques d'un NFs unique. Nous avons transféré mécaniquement des NFs de la structure S2 vers un nouveau

substrat de Si. La faible densité surfacique du nouvel échantillon nous a permis d'étudier individuellement les NFs. La figure 4.26 présente trois spectres de  $\mu$ PL de trois NFs différents de la structure S2.



**Figure 4.26.** Spectres de  $\mu$ PL pour trois NFs différents de l'échantillon S2 comparés au spectre de macro-PL à  $T=10K$ . Les pics (a), (b), (c) et (d) présentent les fluctuations de MC des PQs radiaux.

Nous avons observé pour chaque NFs une raie d'émission à 1.1 eV attribuée au substrat de Si. Du fait de la forte densité des NFs, nous n'avons pas observé ce pic lors de l'étude de macro-PL. D'autre part, nous avons observé un groupement de pics autour de 0.88, 0.92, 0.98 et 1.05 eV (a, b, c, et d). Les pics observés correspondent en énergie aux pics de macro-PL associés aux puits quantiques cylindriques radiaux dont l'épaisseur varie par fluctuation de monocouches. D'autre part, l'étude d'un NF unique nous a permis de se focaliser sur les propriétés liées à la polarisation. La figure 4.27 montre l'étude de cet échantillon en  $\mu$ PL polarisée.



**Figure 4.27.** Spectres de  $\mu$ PL polarisés suivant l'axe  $c$  (parallèle) et  $a$  (perpendiculaire) ainsi que le degré de polarisation linéaire pour chaque pic d'émission

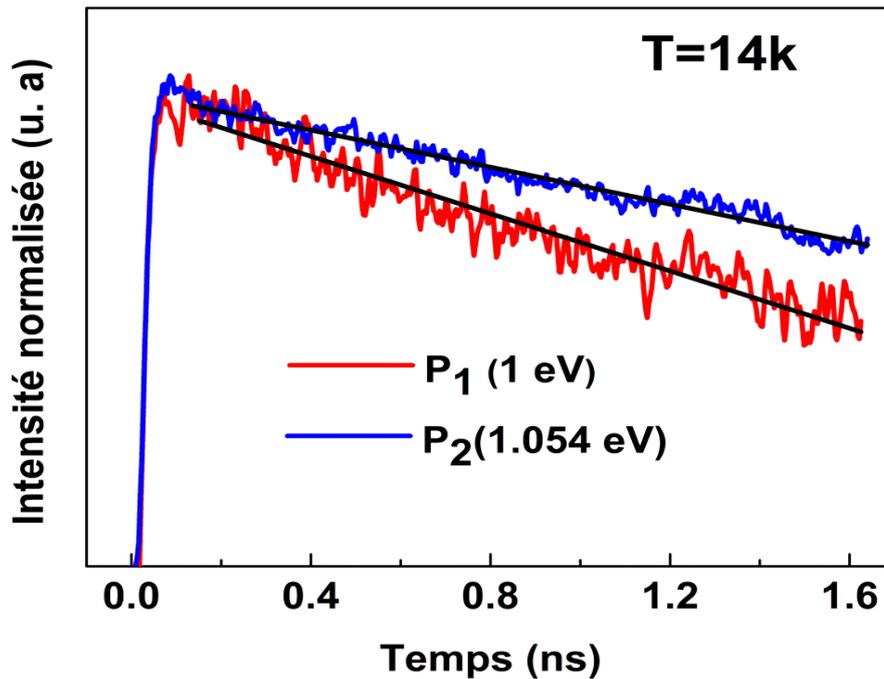
A partir de ces deux spectres, on peut calculer le degré de polarisation linéaire qui est défini par la relation suivante :

$$DLP = \frac{I_c - I_a}{I_c + I_a} \quad (21)$$

où  $I_c$  et  $I_a$  sont les intensités de PL dans les directions parallèles aux axes  $c$  et  $a$ . On trouve également des valeurs de DLP comprises entre 24 et 73%, comparables à ce qui avait été mesurés sur les bâtonnets quantiques et les fils quantiques [Salem 2001, Yang 2002]. Ce phénomène de polarisation linéaire dans une direction privilégiée s'explique ici par l'anisotropie de confinement dans le plan en raison de l'élongation du puits quantique radial dans la direction du NFs comme montré par les images TEM. En conclusion, la géométrie des puits quantique radiaux impose ces comportements en polarisation.

#### 4.3.2.4. Etude par Photoluminescence résolue en temps.

Une étude par PLRT a été réalisée sur la structure S1 pour avoir accès aux durées de vie caractéristiques de ces structures (Figure 4.28). En raison de la très faible sensibilité de la Camera à balayage de fentes pour des énergies inférieures à 0,9 eV, nous sommes limités à étudier les pics  $P_1$  et  $P_2$  situés à 1 et 1,054 eV, respectivement, de la structure S1 (Figure 4.22).



**Figure 4.28.** Spectres de PL résolue en temps à 14K des à NFs InAs/InP/Si(100) avec 10 s d'InAs

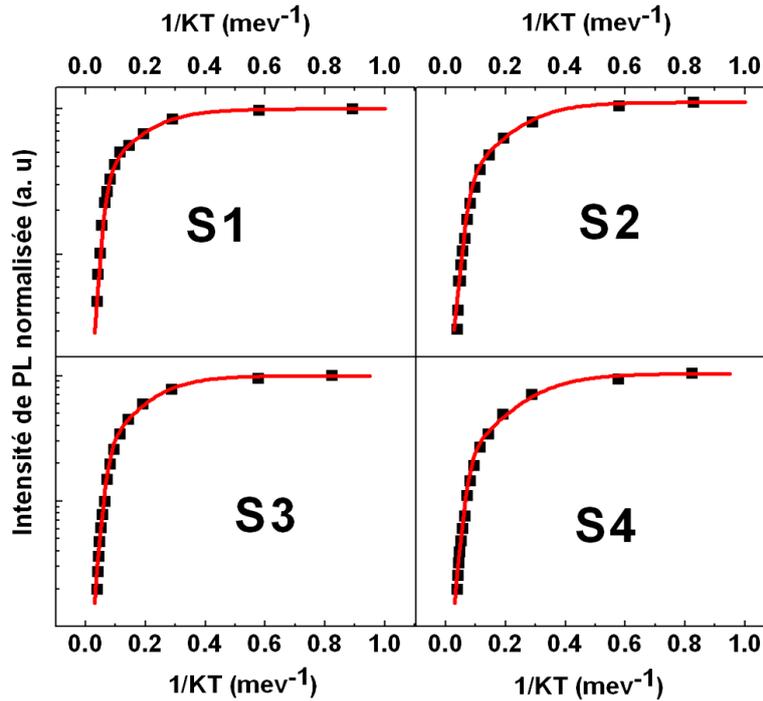
Le temps de déclin est 5 et 7 ns pour les pics P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub>, respectivement. Ces valeurs sont de trois à cinq fois supérieures à celle mesurées dans la littérature (1-1,7 ns) pour des PQs InAs ZB élaborés sur InP(001) [Leonelli 1993, Tomimoto 2007, Masumoto 2010]. On peut d'ailleurs comparer nos résultats expérimentaux avec des résultats similaires obtenus sur des NFs cœur/multi-coquilles InP/InAs/InP élaborés par MOVPE sur substrat InP [Pal 2008]. Ils ont observé des temps de déclin relativement longs de 16 ns. Dans ces travaux, le système étudié est un puits quantique de type II. Dans notre cas, nous n'avons pas observé un décalage vers le bleu lorsque la puissance d'excitation augmente (Figure 4.23). On peut conclure que l'alignement de bande dans ces structures est de type I. D'autre part, on sait que nos PQs cylindrique d'InAs/InP formés sont préférentiellement orientés dans la direction de l'axe c. Cependant, ces PQs radiaux sont sujet à un champ électrique interne de part les effets de polarisation spontanée et piézoélectrique [Wei 2010, Béaur 2011]. Ce champ électrique sépare spatialement les électrons et les trous du fait leur charge opposé. Par conséquent, le champ électrique a pour effet d'augmenter la durée de vie.

En conclusion, les différents pics peuvent être associés, pour l'essentiel, à des puits quantiques cylindriques d'InAs/InP dont l'épaisseur varie par fluctuation de monocouches.

### 4.3.2.5. Etude par Photoluminescence en fonction de la température

#### a) Evolution de l'intensité intégrée

Nous avons étudié l'activation thermique des porteurs par l'intermédiaire de l'analyse de l'évolution de l'intensité intégrée de la PL en fonction de la température (Figure 4.29).



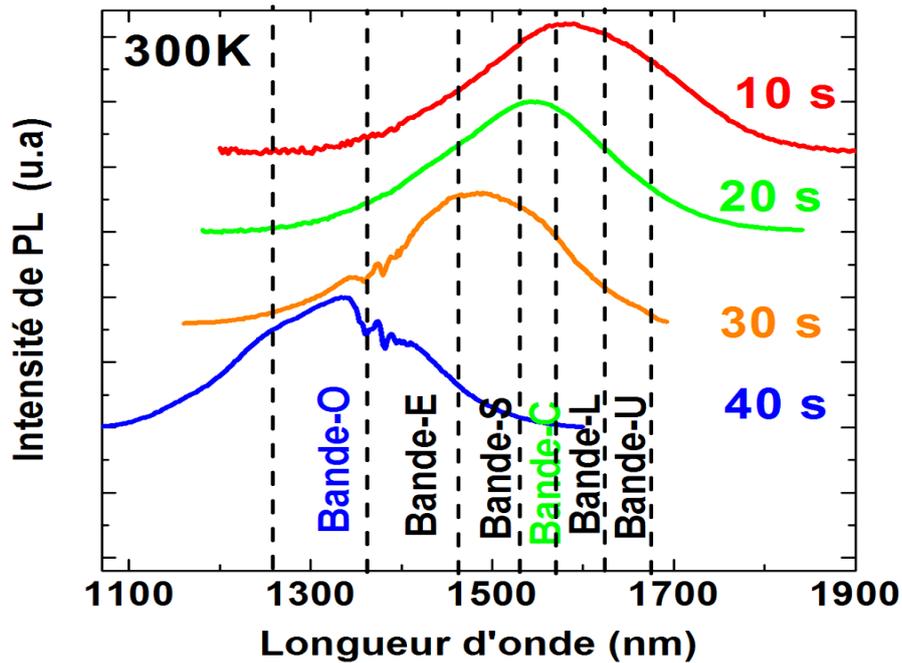
**Figure 4.29.** Représentation d'Arrhenius pour les structures S1, S2, S3 et S4.

Nous avons pu extraire deux énergies d'activation  $E_1$  et  $E_2$  à partir de la représentation d'Arrhenius pour chaque structure. Ces énergies sont rassemblées dans le tableau suivant :

	$E_1$ (meV)	$E_2$ (meV)
S1	10	76
S2	10	74
S3	10.5	75
S4	9	72

**Table 4.4.** Energies d'activation extraites de la représentation d'Arrhenius pour les structures S1, S2 S3 et S4.

Ces énergies d'activation restent pratiquement constantes en fonction de temps de croissance d'InAs. La faible énergie d'activation  $E_1$  peut être associée à l'énergie de liaison de l'exciton dans ces nanostructures. L'énergie d'activation  $E_2$  est en bon accord avec la différence énergétique entre les pics de PL. Par conséquent, l'activation thermique des porteurs vers la barrière InP s'effectue à travers les différentes épaisseurs de PQ. D'autre part, nous avons remarqué qu'à 300K (Figure 4.30), ces structures émettent dans les bandes de longueurs d'ondes des fibres optiques OESCLU, en particulier le 1.3 (bande O) et 1.55  $\mu\text{m}$  (Bande C) qui correspondent aux minimums d'atténuation.

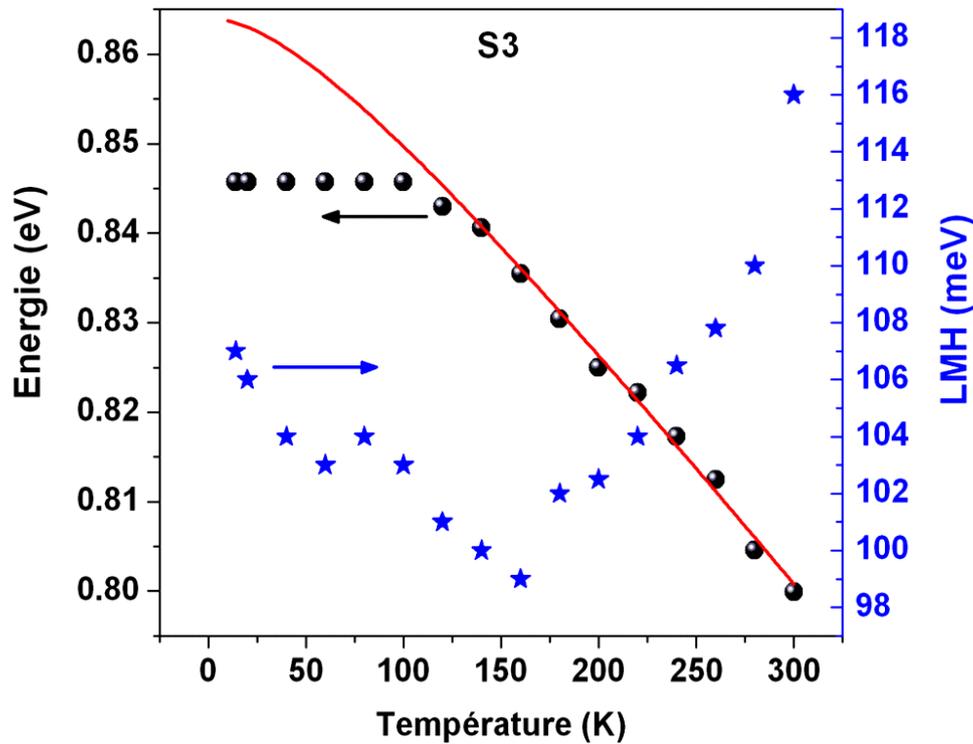


**Figure 4.30.** Spectres de PL à 300 K des structures S1, S2, S3 et S4 : Des émissions dans les bandes de longueurs d'ondes OESCLU des fibres optiques.

Ces résultats montrent tout le potentiel de la technologie « nanofils » pour intégrer des sources dans les bandes de longueurs d'ondes utiles pour la communication optique sur un substrat silicium. Cette approche a été un challenge en raison des difficultés du désaccord de maille pour l'hétéro-épitaxie de composés III-V sur silicium.

### b) Evolution de la LMH et l'énergie d'émission

Nous avons étudié par la suite l'effet de la température sur l'énergie d'émission et la LMH des pics de PL (figure 4.31). Nous avons remarqué le même comportement pour toutes les structures. Pour la clarté, seules les variations de la structure S3 ont été représentées.



**Figure 4.31.** Evolution des énergies des pics de PL comparées à la loi empirique de Varshni (trait plein) et la LMH en fonction de la température.

Nous avons notés à basse température que l'énergie de pic de PL est pratiquement constante et varie peu avec la température ainsi une diminution de la LMH. A partir une certaine température, la variation de l'énergie d'émission est reproduite par la relation semi-empirique de Varshni et une croissance quasi-monotone de la LMH avec l'augmentation de la température a été observée. En effet, la majorité des porteurs est rapidement capturée à basse température par les minimums de potentiel locaux créés par les fluctuations de MC jusqu'à ils se recombinent. En conséquence, le spectre de PL à basse température est constitué d'émissions provenant de ces états localisés. Lorsque la température augmente la grande énergie d'activation de porteurs leur permet de franchir les barrières de potentiel et la densité de phonons et leur couplage avec les électrons augmente. Comme perspective de cette partie, nous comptons utiliser le modèle appliqué dans l'étude de l'interdiffusion des BaQs InAs/InP pour expliquer le transfert thermique des porteurs à travers les états localisés de PQ radial dans les nanofils.

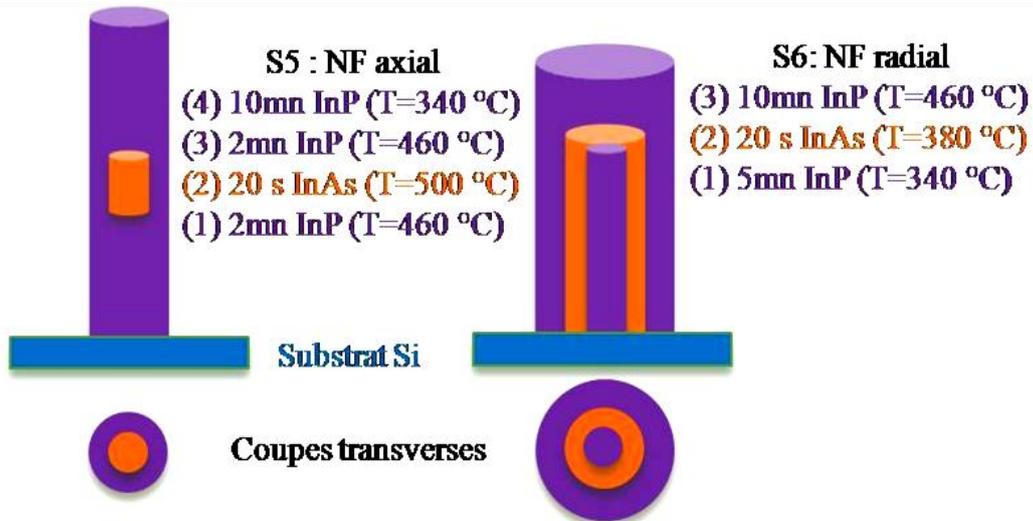
Bien que les hétérostructures InP/InAs/InP réalisées soient de bonne qualité structurale et optique, émettent dans la gamme située au minimum d'atténuation pour les fibres optiques, la maîtrise du type de croissance (radiale ou axiale) est un défi et un objectif à atteindre.

## 4.4. Vers des émetteurs de lumière à base de NFs InAs/InP sur substrat de Si

---

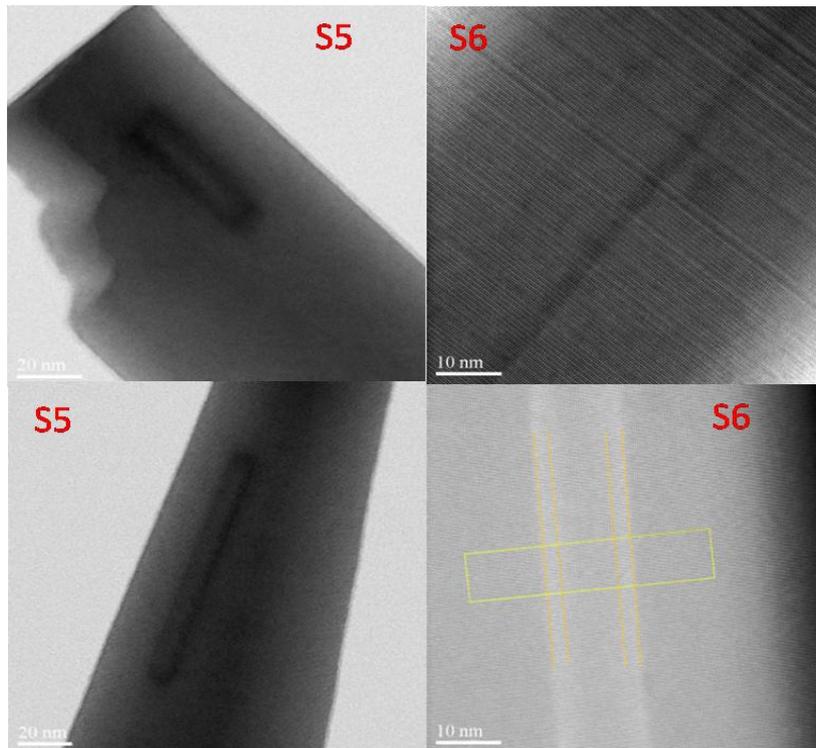
### 4.4.1. Conditions de croissance et propriétés structurales

Pour pouvoir étudier les propriétés optiques de boîtes quantiques insérées dans des nanofils, il faut être capable de supprimer le puits quantique radial qui se forme sur les facettes du nanofil lorsque la boîte est épitaxiée. Ce problème semble assez général lorsque l'on épitaxie une hétérostructure InAs/InP par méthode VLS en utilisant un bâti EJM [Harmand 2013]. Dans la littérature, une première approche a été proposée qui consiste à effectuer des recuits rapides après la croissance des nanofils [Cirlin 2012]. Cette méthode permet de supprimer l'émission du puits radial et réduit la densité de défauts structuraux dans le nanofil. A l'INL, nous sommes parvenus à résoudre ce problème en augmentant la température de croissance de l'InAs et en épitaxiant la boîte quantique dans la partie inférieure du nanofil. Cette structure, appelée S5, a été réalisée avec 20 s d'InAs à  $T=500^{\circ}\text{C}$  inséré dans des nanofils d'InP élaborés à  $T=460^{\circ}\text{C}$ . Le temps de croissance de l'InP est de 2 mn avant et après l'InAs. La structure est terminée par 10 mn d'InP à  $T=340^{\circ}\text{C}$  pour privilégier la fabrication de la coquille d'InP par croissance radiale. Pour une deuxième structure S6, nous avons, au contraire, maintenu la température de croissance à  $380^{\circ}\text{C}$  pour la croissance de l'InAs pour favoriser la formation d'un puits radial. Cette structure a été réalisée avec 5 mn d'InP à  $T=460^{\circ}\text{C}$ , puis 20 s d'InAs à  $T=380^{\circ}\text{C}$  et enfin 10 mn InP à  $T=340^{\circ}\text{C}$  pour la fabrication de la coquille. Une illustration schématique des hétérostructures réalisées est présentée dans la figure 4.32.



**Figure 4.32.** Illustration schématique et conditions de croissance de NFs à hétérostructure axiale (S5) et radiale (S6).

Les images TEM en champ sombre (Figure 4.33) montrent toujours une structure cristallographique hexagonale de type Wz avec un axe de croissance orienté selon [0001] pour les NFs à hétérostructures axiales et radiales.



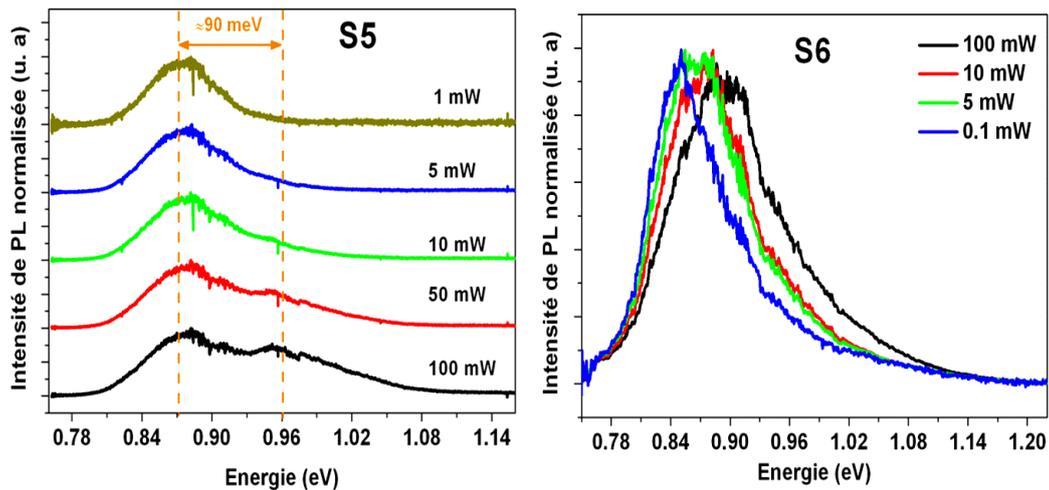
**Figure 4.33.** Images TEM des NFs d'InAs/InP axial (S5) et radial (S6) crus sur Si(001).

Pour la structure S5, nous avons observé que les interfaces apparaissent raisonnablement abruptes. Les segments d'InAs ont des diamètres entre 8 et 14 nm et des longueurs entre 44 et 195 nm. Ces segments d'InAs ne sont pas centrés et ne sont pas homogènes de points de vue tailles. D'autre part, les images TEM de l'échantillon S6 montrent l'existence d'un PQ cylindrique radial InP/InAs/InP dans tous les NFs. L'épaisseur de ce puits est de l'ordre de 4 nm. Il faut cependant signaler la présence des fautes d'empilement qui forment des segments cubique.

## 4.4.2. Propriétés optiques

### 4.4.2.1. PL à basse température

La figure 4.34 présente l'évolution des spectres de PL avec la puissance d'excitation des structures S5 et S6 élaborées sur substrat Si(001).



**Figure 4.34.** Evolution des spectres de PL en fonction de la puissance d'excitation des structures S5 et S6 à 10 K

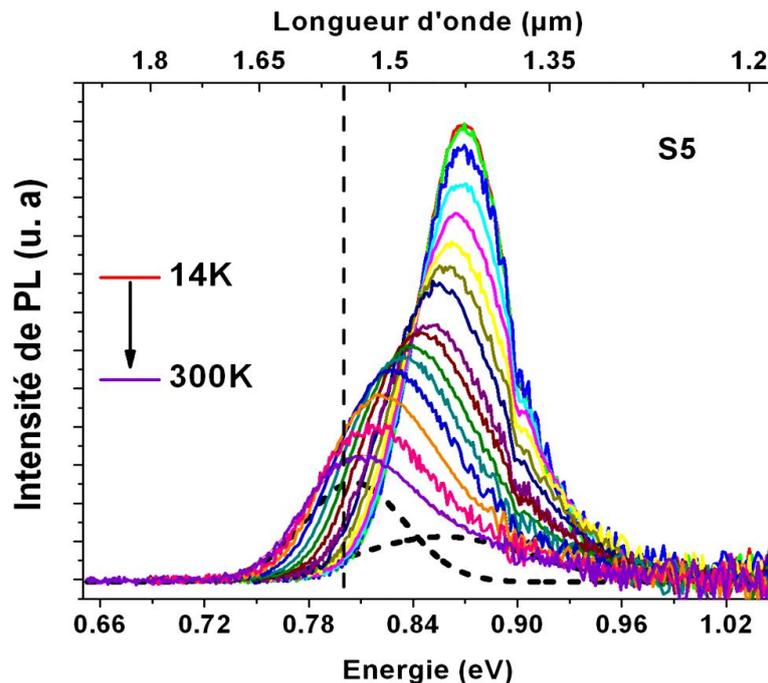
Pour une faible puissance d'excitation (1 mW), le spectre relatif à la structure S5 présente un pic relativement large (LMH=60 meV) centré autour de 0.87 eV attribué aux segments d'InAs insérés dans les NFs InP. L'existence de plusieurs tailles de segments d'InAs est à l'origine de l'élargissement du spectre d'émission. Nous avons observé l'apparition d'un nouveau pic avec l'augmentation de la puissance d'excitation situées à 0.96 eV. Ce pic est associé au peuplement des trous de la bande B de l'InAs Wz. Les prédictions théoriques de De et al. [De 2010] donnent un splitting de 105 meV entre les bandes A et B de l'InAs Wz. Cette valeur théorique est en assez en bon accord

avec celle trouvée avec notre mesure expérimentale (90 meV). D'autre part, nous avons noté pour la structure radiale S6, un décalage vers le bleu du pic d'émission lorsque la puissance d'excitation augmente. Ceci peut s'expliquer par la présence d'insertions cubiques, observées dans les images TEM (figure 4.33), qui conduit un alignement de bande de type II dans le PQ radial.

Pour vérifier la qualité optique des NFs à hétérostructure axiale, nous avons étudié la variation de la luminescence en fonction de la température de la structure S5. Rappelons toutefois que l'objectif de ce chapitre est de réaliser des segments InAs dans des NFs InP permettant l'utilisation de ces nanostructures dans de nouvelles générations de dispositifs optoélectroniques intégrés sur substrat de silicium.

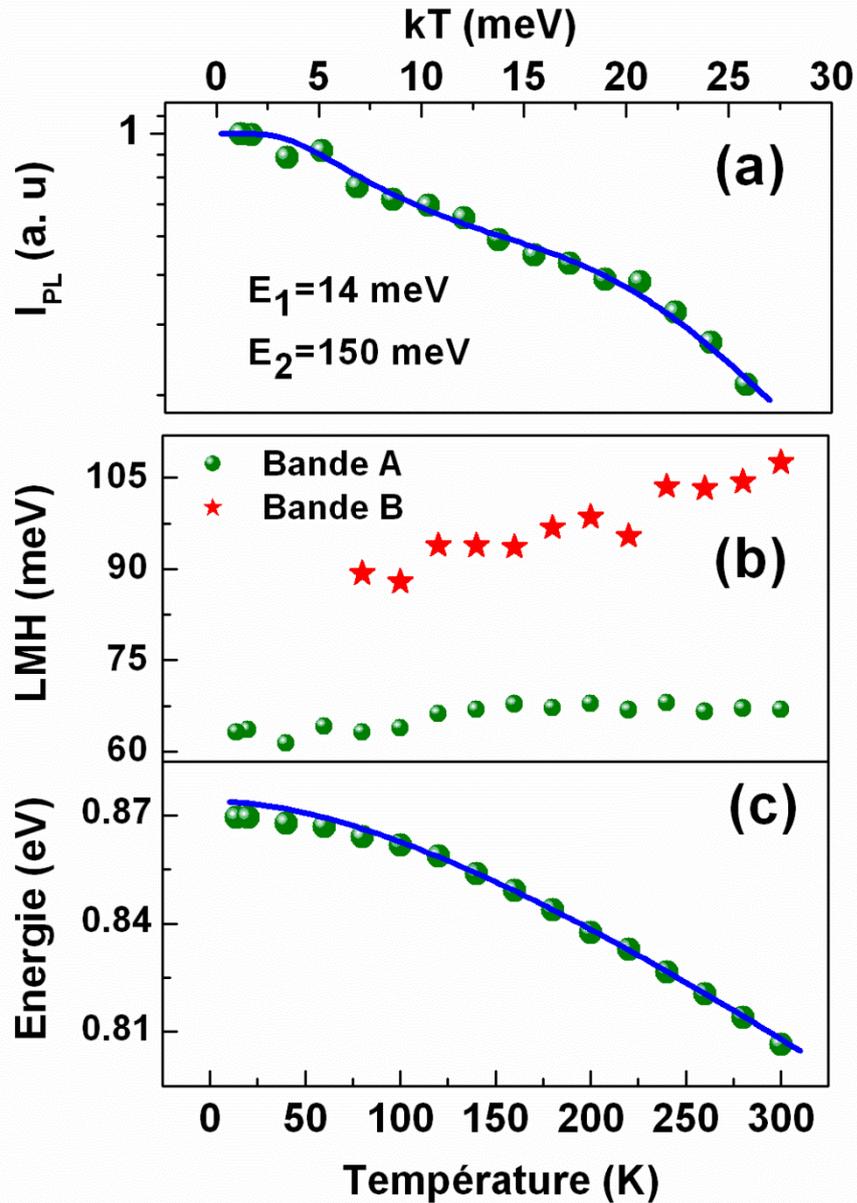
#### 4.4.2.2. PL en fonction de la température de NFs à hétérostructure axiales InAs/InP élaborées sur Si(001)

L'étude de la PL de la structure axiale en fonction de la température montre une forte localisation spatiale des porteurs dans les segments InAs. En effet, un très fort maintien de la luminescence en fonction de la température est observé (figure 4.35).



**Figure 4.35.** Spectres de PL en fonction de la température de la structure S5 avec une puissance d'excitation de 20 mW. En traits pointillés, nous avons présenté l'ajustement du spectre à 300 K par deux gaussiennes. La fenêtrage 1.55 µm est symbolisée en trait vertical pointillé.

Le rapport de l'intensité de PL intégrée entre 14K et 300K est désormais égal à 3. Ce rapport n'a encore jamais été observé dans ce type de nanostructures. Nous avons observé l'activation thermique de la bande B de l'InAs Wz située à plus haute énergie lorsque la température augmente. Pour évaluer l'activation thermique des porteurs, nous avons étudié l'évolution de l'intensité de PL intégrée du pic de l'exciton A (Figure 4.36-a).



**Figure 4.36.** Evolution (a) de l'intensité de PL intégrée (b) de la LMH et (c) de l'énergie des pics de PL de l'exciton A (rond) en fonction de la température pour la structure S5. La variation de la LMH de l'exciton B (étoile) en fonction de la température est également présentée. Les données sont ajustées avec les équations correspondantes (traits pleins).

Nous avons pu extraire deux énergies d'activation  $E_1$  de 14 meV et  $E_2$  de 150 meV à partir de la représentation d'Arrhenius. Comme nous l'avons observé précédemment pour les hétérostructures radiales, la faible énergie d'activation  $E_1$  peut être associée à l'énergie de liaison de l'exciton dans ces nanostructures. Nous avons observé qu'à basse température et à faible puissance d'excitation, les NFs de la structure S5 émettent à 0.87 eV. L'écart énergétique de ces états et celui de la barrière InP Wz (1.49 eV) est de l'ordre de 620 meV. Cette valeur est à peu près quatre fois l'énergie d'activation  $E_2$  mesurée. Le splitting entre la bande A et B de l'InAs Wz ( $\Delta_{AB}=105$  meV [De 2010]) est de même ordre de grandeur que l'énergie d'activation thermique. Nous supposons donc que le processus d'activation thermique s'effectue par l'intermédiaire de la bande B. D'autre part, nous observé une variation quasi-constante de la LMH de l'exciton A en fonction de la température (figure 4.36-b). Un comportement similaire de cette évolution a été observé sur des BQs InP/GaInP [Bando 2009]. Les auteurs attribuent ce comportement à la réduction de la polarité des fonctions d'onde de l'exciton et la diffusion spectrale due à l'activation thermique du piégeage et dépiégeage des porteurs au voisinage de la boîte. Cependant, nous avons noté une augmentation continue de la LMH de l'exciton B en fonction de la température. Les phonons optiques sont probablement responsables de cet élargissement. Finalement, les valeurs expérimentales des énergies d'émission sont bien décrites par la loi empirique de Varshni sur toute la gamme de température en utilisant les paramètres d'InAs massif en phase zinc-blende (Figure 4.36-c). Il faut noter que, contrairement aux hétérostructures étudiées au chapitre 3, les redistributions de porteurs entre les boîtes sont ici impossibles : il y a une seule boîte par nanofils et aucune couche de mouillage. Le fait que l'on puisse ajuster l'évolution de l'énergie d'émission en utilisant la loi empirique de Varshni avec les paramètres de l'InAs zinc-blende, indique que les gaps de l'InAs wurtzite et zinc-blende ont une évolution similaire avec la température. Ce résultat avait déjà été observé avec les phases wurtzite et zinc-blende de l'InP. On peut toutefois noter que des résultats récents sur des nanofils de GaAs wurtzite semblent indiquer que les paramètres de Varshni du GaAs diffèrent en fonction de la phase cristalline [Ahtapodov2012]. D'autre part, le spectre de PL à 300K montre une longueur d'onde d'émission proche de 1.55  $\mu\text{m}$ . Ces résultats montrent tout le potentiel de « la technologie nanofils » pour intégrer des sources voisines de 1,55  $\mu\text{m}$  de très bonne qualité optoélectronique sur un substrat silicium

## 4.5. Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre nous avons présenté la croissance et les caractérisations structurales et optiques des NFs d'InP et des hétérostructures à NFs InAs/InP épitaxiés sur substrat de silicium

Nous avons étudié l'impact de la température de croissance sur les propriétés structurales et optiques de nanofils d'InP élaborés sur substrats de Si. Les résultats de la caractérisation structurale par TEM montrent que la structure cristalline des nanofils est purement WZ pour des températures de croissance comprises entre 380 et 420°C. Ces structures nous ont permis de déterminer les paramètres InP WZ. Nous avons aussi corrélé la densité des segments cubiques ZB en fonction de la température de croissance avec les propriétés optiques de ces nanofils. Nous avons obtenu une large disparité dans les durées de vie radiative, expliquée par le fait que les durées de vie mesurées sont fortement dépendantes de la qualité de la surface des NFs et de la vitesse de recombinaisons de surface.

Nous avons pu réaliser des couches actives à base de NFs dans lesquels nous avons privilégié la formation de segments d'InAs assimilables à des boîtes quantiques avec une forte localisation spatiale des porteurs et un très fort maintien de la luminescence en fonction de la température. Les mesures de PL montrent que les segments d'InAs émettent dans la gamme 1.3-1.5 $\mu\text{m}$  ce qui montre le potentiel d'applications de ce type de nanofils dans une technologie des télécommunications par fibres optiques.

Comme perspective de ce travail, nous comptons faire l'élaboration et la caractérisation d'hétérostructures à base de nanofils avec un cœur purement InAs et d'une coquille InP qui vise des fonctions photoniques de guidage et de confinement de la lumière et des fonctions optoélectroniques. D'autre part, nous pouvons aussi initier une étude sur les propriétés optiques des NFs III/V reportés sur les polymères pour des fonctions opto-hyperfréquences. Un volet très intéressant peut s'initier suite à ce travail d'optimisation est le contrôle de la densité de dopage des nanofils afin de réaliser des matériaux hybrides Polymère conducteurs/nanofils InP pour le photovoltaïque organique.

## Bibliographie chapitre 4

- [Aarnoud 2006] Aarnoud L Roest, Marcel A Verheijen, Olaf Wunnicke, Stacey Serafin, Harry Wondergem and Erik P A M Bakkers *Nanotechnology* 17, S271-S275 (2006)
- [Ahtapodov2012] Lyubomir Ahtapodov, Dasa L. Dheeraj, Jelena Todorovic, Antonius T. J. van Helvoort, Phillip Olk, Terje Mjåland, Bjørn-Ove Fimland, Patrick Slåttnes, and Helge Weman, *Nano Lett.* 2012, 12, 6090–6095
- [Akopian 2010] N. Akopian, G. Patriarche, L. Liu, J.-C. Harmand, and V. Zwiller, *Nano Lett.* 10, 1198 (2010).
- [Anufriev 2012] R. Anufriev, M. H. Hadj Alouane, N. Chauvin, H. Khmissi, K. Naji, A. Belarouci, B. Ilahi, H. Maaref, G. Patriarche, M. Gendry and C. Bru-Chevallier, soumis
- [Anufriev 2012] R. Anufriev, N. Chauvin, H. Khmissi, K. Naji, M. Gendry and C. Bru-Chevallier *Appl. Phys. Lett* 101, 072101 (2012)
- [Bando 2009] K. Bando and Y. Masumoto, *Phys. Stat. Sol. (c)* 6, 57 (2009)
- [Bansal 2003] B. Bansal, V. K. Dixit, V. Venkataraman, and H. L. Bhat *Appl. Phys. Lett.* 82, 4720 (2003)
- [Bao 2008] J. Bao, D. C. Bell, F. Capasso, J. B. Wagner, T. Mårtensson, J. Trägårdh, and L. Samuelson, *Nano Lett.* 8, 836 (2008).
- [Béaur 2011] L. Béaur, Propriétés excitoniques de puits quantiques ZnO/(Zn,Mg)O, Thèse de Doctorat, UNIVERSITÉ MONTPELLIER 2 SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC, 2011
- [Benzaquen 1995] R. Benzaquen , R. Leonelli , S. Charbonneau , P. J. Poole and A. P. Roth, *Phys. Rev. B* 52, R2273 (1995)
- [Benzaquen 1999] R. Benzaquen , R. Leonelli and S. Charbonneau, *Phys. Rev. B* 59, 1973 (1999)
- [Borgström 2005] M. T. Borgström, V. Zwiller, E. Muller et A. Imamoglu, *Nano Lett.* 5, 1439, (2005)
- [Chang 2012] Chia-Chi Chang, Chun-Yung Chi, Maoqing Yao, Ningfeng Huang, Chun-Chung Chen, Jesse Theiss, Adam W. Bushmaker, Stephen LaLumondiere, Ting-Wei Yeh, Michelle L. Povinelli, Chongwu Zhou, P. Daniel Dapkus, and Stephen B. Cronin, *Nano Lett.* 12, 4484 (2012).

- [Chauvin 2012] N. Chauvin, M. H. Hadj Alouane, R. Anufriev, H. Khmissi, K. Naji, G. Patriarche, C. Bru-Chevallier and M. Gendry. *App. Phys. Letters* 100 011906 (2012)
- [Cirlin 2012] G. E. Cirlin, M. Tchernycheva, G. Patriarche, and J. C. Harmand, *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, 2012, Vol. 46, No. 2, pp. 184–187
- [Crankshaw 2008] S. Crankshaw, S. Reitzenstein, L. Chuang, M. Moewe, S. Münch, C. Böckler, A. Forchel, and C. Chang-Hasnain, *Phys. Rev. B* 77, 225409 (2008).
- [Dacal 2011] L. C.O. Dacal , A. Cantarero, *Solid State Communications* 151 781(2011)
- [Dan 2011] Yaping Dan, Kwanyong Seo, Kuniharu Takei, Jhim H. Meza, Ali Javey, and Kenneth B. Crozier, *Nano Lett.* 11, 2527 (2011).
- [Dayeh 2007] Dayeh S A, Yu E T and Wang D, III-V Nanowire Growth Mechanism: V/III Ratio and Temperature Effects 2007 *Nano Letters* 7, 2486-2490
- [De 2010] De A and Pryor C E 2010 *Phys. Rev. B* 81, 155210
- [Demichel 2010] O. Demichel, M. Heiss, J. Bleuse, H. Mariette and A. Fontcuberta i Morral, *Appl. Phys. Lett* 97, 201907 (2010)
- [Demichel 2010+] O. Demichel, V. Calvo, A. Besson, P. Noe', B. Salem, N. Pauc, F. Oehler, P. Gentile and N. Magnea, *Nano Letters* 10, 2323 (2010)
- [Deveaud 1991] B. Deveaud, F. Clérot, N. Roy, K. Satzke, B. Sermage, and D. S. Katzer, *Phys. Rev. Lett.* 67, 2355-2358 (1991).
- [Dubrovski 2005] Dubrovski V. G., Cirlin G. E., Soshnikov I. P., Tonkikh A. A., Siberev N. V, Samsonenko Y. B. and Ustinov V. M., *Phys. Rev. B*, 71, 205325 (2005).
- [Dubrovski 2008] Dubrovski V. G. Siberev N. V J C Harmand and F. Glas, *Phys. Rev. B* 78, 235301 (2008).
- [Eccleston 1992] R. Eccleston, B. F. Feuerbacher, J. Kuhl, W. W. Rühle, and K. Ploog, *Phys. Rev. B* 45, 11403-11406 (1992).
- [Fischer 1995] Fischer S, Wetzel C, Haller E E and Meyer B K 1995 *Appl. Phys. Lett.* 67 1298
- [Gadret 2010] E. G. Gadret, G. O. Dias, L. C. O. Dacal, M. M. de Lima, Jr., C. V. R. S. Ruffo, F. Iikawa, M. J. S. P. Brasil, T. Chiamonte, M. A. Cotta, L. H. G. Tizei, D. Ugarte and A. Cantarero, *Phys. Rev. B* 82, 125327

- (2010)
- [Gao 2009] GAO L, Robyn L. Woo , Baolai Liang, Marta Pozuelo, Sergey Prikhodko, Mike Jackson, Niti Goel, Mantu K. Hudait, Diana L. Huffaker, Mark S. Goorsky, Suneel Kodambaka and Robert F. Hicks, Nano Letters 9 2223 (2009)
- [Gradečak 2005] S. Gradečak, F. Qian, Y. Li, H.-G. Park, et Charles M. Lieber App. Phys. Lett 87 173111 (2005)
- [Hadj Alouane 2011] M. H. Hadj Alouane, R. Anufriev, N. Chauvin, H. Khmissi, K. Naji, B. Ilahi, H. Maaref, G. Patriarche, M. Gendry and C. Bru-Chevallier, Nanotechnology, 22, 405702 (2011).
- [Hadj Alouane 2013] M. H. Hadj Alouane, N. Chauvin, H. Khmissi, K. Naji, B. Ilahi, H. Maaref, G. Patriarche, M. Gendry and C. Bru-Chevallier (Soumis)
- [Hang 1990] Z. Hang, H. Shen, and F. H. Pollak, Solid State Commun. 73, 15 (1990)
- [Harmand 2013] Jean-Christophe Harmand, Fauzia Jabeen, Linsheng Liu, Gilles Patriarche, Karine Gauthron, Pascale Senellart, David Elvira, Alexios Beveratos, Journal of Crystal Growth 2013
- [Herz 1999] K. Herz, G. Bacher, A. Forchel, H. Straub, G. Brunthaler, W. Faschinger, and G. Bauer, Physical Review B 59, 2888-2893 (1999).
- [Hoang 2009] T. B. Hoang, A. F. Moses, H. L. Zhou, D. L. Dheeraj, B. O. Fimland, and H. Weman Appl. Phys. Lett. 94, 133105 (2009)
- [Honolod 1989] A. Honold, L. Schultheis, J. Kuhl, and C. W. Tu, Phys. Rev. B 40, 6442 (1989)
- [‘t Hooft 1987] G. W. ‘t Hooft, W. A. J. A. van der Poel, L. W. Molenkamp, and C. T. Foxon, Phys. Rev. B 35, 8281–8284 (1987)
- [Hügel 1999] W. A. Hügel, M. F. Heinrich, M. Wegener, Q. T. Vu, L. Bányai, and H. Haug, Phys. Rev. Lett. 83, 3313-3316 (1999)
- [Ihn 2007] IHN S-S, Song J-I, Kim T-W, Leem D-S, Lee T, Lee S-G, Koh E K and Song K, Morphology- and Orientation-Controlled Gallium Arsenide Nanowires on Silicon Substrates 2007 Nano Lett. 7 39-44
- [Jancu 2010] Jancu J M, Gauthron K, Largeau L, Patriarche G, Harmand J-C and Voisin P 2010 Appl. Phys. Lett. 97

- 041910
- [Joyce 2010] Joyce H J, Wong-Leung J, Gao Q, Tan H H and Jagadish C, Phase Perfection in Zinc Blende and Wurtzite III-V Nanowires Using Basic Growth Parameters. *Nano Letters*, 2010 Vol. 10, pp. 908-915
- [Joyce 2012] Hannah J. Joyce, Jennifer Wong-Leung, Chaw-Keong Yong, Callum J. Docherty, Suriati Paiman, Qiang Gao, H. Hoe Tan, Chennupati Jagadish, James Lloyd-Hughes, Laura M. Herz, and Michael B. Johnston, *Nano Letters*, 2012 Vol. 12, pp. 5325
- [Khmissi 2012] H. Khmissi, K. Naji, M. H. Hadj Alouane, N. Chauvin, C. Bru-Chevallier, B. Ilahi, G. Patriarche and M. Gendry. *Journal of crystal Growth* 344, 45 (2012).
- [Khmissi 2013] Hammadi Khmissi, Insertion des boîtes quantiques dans des hétérojonctions et des nanofils III-V : croissance, caractérisations structurales et optiques, Thèse de Doctorat, Université de Monastir 2013.
- [Lautenschlager1987] P. Lautenschlager, M. Garriga, and M. Cardona *Phys. Rev. B* 36, 4813 (1987)
- [Léonard 2009] F. Léonard , A. A. Talin, A. Katzenmeyer, B. S. Swartzentruber, S. T. Picraux, E. Toimil-Molares, J.G. Cederberg, X. Wang, S. D. Hersee, and A. Rishinaramangalum, *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering* 7406 , art. no. 74060G (2009)
- [Leonelli 1993] R. Leonelli, C. A. Tran, J. L. Brebner, J. T. Graham, R. Tabti, R. A. Masut, and S. Charbonneau, *Phys. Rev. B* 48, 11135 (1993).
- [Masumoto 2010] Masumoto Y, Goto K, Yoshida S, Sakuma Y, Mohan P, Motohisa J and Fukui T *Phys. Rev. B* 82 075313 (2010)
- [Mattila 2006] MATTILA M., Hakkarainen T, Mulot M and Lipsanen H, Crystal-structure-dependent photoluminescence from InP nanowires *Nanotechnology* 2006 vol. 17 pp.1580-1583
- [Mishra 2007] A. Mishra, L. V. Titova, T. B. Hoang, H. E. Jackson, L. M. Smith, J. M. Yarrison-Rice, Y. Kim, H. J. Joyce, Q. Gao, H. H. Tan, and C. Jagadish, *Appl. Phys. Lett.* 91, 263104 (2007)
- [Minot 2007] Minot E D, Kelkensberg F, Kouwen M, Dam J A, Kouwenhoven L P, Zwiller V, Borgstrom M T,

- Wunnicke O, Verheijen M A and Bakkers E P A M Nano Lett. 7 367 (2007)
- [Mohan 2006] Mohan P, Motohisa J and Fukui T Appl. Phys. Lett. 88 133105 (2006)
- [Mohite 2012] A. D. Mohite, D. E. Perea, S. Singh, S. A. Dayeh, I. H. Campbell, S. T. Picraux, and H. Htoon, Nano Lett., 12, 1965 (2012)
- [Monatazeri 2011] M. Montazeri, A. Wade, M. Fickenscher, H. E. Jackson, L. M. Smith, J. M. Yarrison-Rice, Q. Gao, H. Hoe Tan, and C. Jagadish, Nano Lett., 11, 4329 (2011)
- [Münch 2010] S. Münch, S. Reitzenstein, M. Borgström, C. Thelander, L. Samuelson, L. Worschech, and A. Forchel, Nanotechnology 21, 105711-7 (2010).
- [Murayama 1994] Murayama M and Nakayama T (1994) Phys. Rev. B 49 4710
- [Naji 2010] Khalid Naji, Croissance des nanofils d'InP sur Silicium par épitaxie par jets moléculaires en mode VLS, Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Lyon 2010.
- [Pal 2008] B. Pal, K. Goto, M. Ikezawa, Y. Masumoto, P. Mohan, J. Motohisa, and T. Fukui, Appl. Phys. Lett. 93, 073105 (2008).
- [Paiman 2009] Paiman S, Gao Q, Tan H H, Jagadish C, Pemasiri K, Montazeri M, Jackson H E, Smith L M, Yarrison-Rice J M, Zhang X and Zou J, The effect of V/III ratio and catalyst particle size on the crystal structure and optical properties of InP nanowires 2009 Nanotechnology 20 225606-225613
- [Parkinson 2009] Patrick Parkinson, Jin Zou, Hannah J. Joyce, Chennupati Jagadish, Qiang Gao, Laura M. Herz, Hark Hoe Tan, Xin Zhang, and Michael B. Johnston, Nano Lett., 2009, 9 (9), pp 3349–3353
- [Pavesi 1991] L. Pavesi, F. Piazza, A. Rudra, J. F. Carlin, and M. Ilegems Phys. Rev. B 44, 9052 (1991)
- [Pemasiri 2009] S. Perera, K. Pemasiri, M. A. Fickenscher, H. E. Jackson, L. M. Smith, J. Yarrison-Rice, S. Paiman, Q. Gao, H. H. Tan and C. Jagadish, Appl. Phys. Lett. 97, 023106 (2010)
- [Perera 2010] S. Perera, K. Pemasiri, M. A. Fickenscher, H. E. Jackson, L. M. Smith, J. Yarrison-Rice, S. Paiman, Q. Gao, H. H. Tan and C. Jagadish, Appl. Phys. Lett. 97, 023106 (2010)
- [Popescu 2004] D. P. Popescu, P.G Eliseev, A. Stintz and K. J Malloy Semicond. Sci. Technol. 19 p. 33-38 (2004).
- [Reitzenstein 2007] Reitzenstein, S. Münch, C. Hofmann, A. Forchel, S.

- Crankshaw, L. C. Chuang, M. Moewe, and C. Chang-Hasnain, *Appl. Phys. Lett.* 91, 091103 (2007)
- [Salem 2001] Salem B, Olivares J, Guillot G, Bremond G, Brault J, Monat C, Gendry M, Hollinger G, Hassen F and Maaref H, *Appl. Phys. Lett.* 79 4435 (2001)
- [Salem 2001] Bassem Salem, Thèse de doctorat 2001
- [Samuelson 2004] L. Samuelson, M. T. Björk, K. Deppert, M. Larsson, B. J. Ohlsson, N. Panev, A. I. Persson, N. Sköld, C. Thelander, L. R. Wallenberg, *Physica E* 21, 560 (2004).
- [Schubert 2004] L., P. Werner, N. D. Zakharov, G. Gerth, F. M. Kolb, L. Long, U. Gösele, and T. Y. Tan, *Appl. Phys. Lett.* 84, 4968 (2004).
- [Takagahara 1991] T. Takagahara, *Solid State Com* 78, 279-282 (1991).
- [Tchernycheva 2006] M Tchernycheva, J C Harmand, G Patriarche, L Travers and G E Cirlin *Nanotechnology*, 17, 4025 (2006).
- [Tomimoto 2007] S. Tomimoto, A. Kurokawa, Y. Sakuma, T. Usuki, and Y. Masumoto, *Phys. Rev. B* 76, 205317 (2007).
- [Torchynska 2007] T.V. Torchynska, J. L. Casas Espinola, L.V. Borkovska, S. Ostapenko, M. Dybiec, O. Polupan, N.O. Korsunska, A. Stintz, P.G. Eliseev and K.J. Malloy *J. Appl. Phys.* 101, 024323 (2007).
- [Van Weert 2006] M. H. M. Van Weert, O. Wunnicke, A. L. Roest, T. J. Eijkemans, A. Yu Silov, J. E. M. Haverkort, G. W. 't Hooft, and E. P. A. M. Bakkers, *Appl. Phys. Lett.* 88, 043109 (2006).
- [Vurgaftman 2001] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.* 89, 5815 (2001).
- [Watson 1922] G. N. Watson, *A Treatise on the Theory of Bessel Functions*, Cambridge Mathematical Library (1922)
- [Wei 2010] Q. Y. Wei, T. Li, Z. H. Wu, and F. A. Ponce, *Phys. Status Solidi A* 207, 2226 (2010)
- [Yablonovitch 1987] E. Yablonovitch, C. J. Sandroff, R. Bhat, and T. Gmitter, *Appl. Phys. Lett.* 51, 439-441 (1987).
- [Yang 2002] Yang H, Mu X, Zotova I B, Ding Y J and Salamo GJ. *Appl. Phys.* 91 3925 (2002)
- [Zanolli 2007] Zanolli Z, Fuchs F, Furthmüller J, von Barth U and Bechstedt F 2007 *Phys. Rev. B* 75 245121
- [Zhang 2007] X. H. Zhang, S. J. Chua, A. M. Yong, H. Y. Yang, S. P. Lau, S. F. Yu, X. W. Sun, Lei Miao, Masaki

- [Zhang 2010] Tanemura, and Sakae Tanemura, Appl. Phys. Lett. 90, 013107 (2007)
- L. Zhang, J.-W. Luo, A. Zunger, N. Akopian, V. Zwiller, and J.-C. Harmand, Nano Lett. 10, 4055 (2010)

## Publications de l'auteur :

### Articles publiés dans des journaux avec comité de lecture

A1- *“Impact of ion-implantation-induced band gap engineering on the temperature-dependent photoluminescence properties of InAs/InP quantum dashes”*

**M. H. Hadj Alouane**, B. Ilahi, H. Maaref, B. Salem, V. Aimez, D. Morris, A. Turala, P. Regreny and M. Gendry

*Journal of Applied Physics, 024317, 108 (2010)*

A2- *“Temperature dependent photoluminescence properties of InAs/InP quantum dashes subjected to low energy phosphorous ion implantation and subsequent annealing”*

**M. H. Hadj Alouane**, B. Ilahi, H. Maaref, B. Salem, V. Aimez, D. Morris and M. Gendry

*Journal of Nanosciences and Nanotechnology 11, 9251 (2011)*

A3- *“InAs quantum dots on different Ga(In)As surrounding material investigated by photoreflectance and photoluminescence spectroscopy: Electronic energy levels and carrier's dynamic”*

**M. H. Hadj Alouane**, B. Ilahi, L. Sfaxi and H. Maaref

*Journal of Nanoparticle Research 13, 5809 (2011)*

A4- *“Wurtzite InP/InAs/InP core-shell nanowires emitting at telecommunication wavelengths on Si substrate”*

**M. H. Hadj Alouane**, R. Anufriev, N. Chauvin, H. Khmissi, K. Naji, B. Ilahi, H. Maaref, G. Patriarche, M. Gendry and C. Bru-Chevallier

*Nanotechnology 22, 405702(2011)*

A5- *“Growth temperature dependence of exciton lifetime in wurtzite InP nanowires grown on silicon substrates”*

N. Chauvin, **M. H. Hadj Alouane**, R. Anufriev, H. Khmissi, K. Naji, G. Patriarche, C. Bru-Chevallier and M. Gendry

*Applied physics letters 100,011906 (2012)*

*A6- InP/InAs nanowires grown by catalyst assisted molecular beam epitaxy on silicon substrates*

H. Khmissi, K. Naji, **M. H. Hadj Alouane**, N. Chauvin, C. Bru-Chevallier, B. Ilahi, G. Patriarche and M. Gendry

*Journal of Crystal Growth 344, 45 (2012)*

*A7- “Excitonic properties of wurtzite InP nanowires grown on silicon substrate”*

**M. H. Hadj Alouane**, N. Chauvin, H. Khmissi, K. Naji, B. Ilahi, H. Maaref, G. Patriarche, M. Gendry and C. Bru-Chevallier

*Nanotechnology 24, 035074 (2013)*

*A8- “Carriers’ localization and thermal redistribution in post growth voluntarily tuned quantum dashes’ size distribution”*

**M. H. Hadj Alouane**, A. Helali, H. Maaref, B. Ilahi, D.Morris, V. Aimez, B. Salem and M. Gendry

*Journal of Luminescence* Soumis

*A9- “Comprehensive investigation of optical and electronic properties of tunable InAs QDs optically active at O-band telecommunication window with (In)GaAs surrounding material”*

O. Nasr, **M. H. Hadj Alouane**, H. Maaref, F. Hassen, L. Sfaxi and B. Ilahi

*Journal of Luminescence* Soumis

*A10- “Initial assessment of InAs/GaAs QDs intermediate band solar cell directly grown on Si substrate by molecular beam epitaxy”*

B. Azeza, R. M’ghaieth, **M. H. Hadj Alouane**, B. Ilahi, L. Sfaxi, A. Fouzri, B. Masenelli and H. Maaref

*Solar Energy Materials and Solar Cells* Soumis

## CONFERENCES INVITEES

*S1- Structural and optical properties of wurtzite InAs/InP nanowires grown on silicon substrate*

*N. Chauvin, K. Naji, H. Khmissi, H. Dumont, J. Penuelas, G. Saint-Girons, **M.H. Hadj Alouane**, R. Anufriev, C. Bru-Chevallier, M. Gendry*

***GdR Nanofils Semiconducteurs-Workshop Porquerolles 17-21 Octobre 2011***

## COMMUNICATIONS ORALES DANS UN CONGRES INTERNATIONAL OU NATIONAL

*C1- "Temperature dependent photoluminescence properties of InAs/InP quantum sticks subjected to low energy phosphorous ion implantation and subsequent annealing"*

*B. Ilahi, **M. H. Hadj Alouane**, H. Maaref, B. Salem, V. Aimez, D. Morris, A. Turala, P. Regreny and M. Gendry*

***3rd International Conference on Nanostructures Self-Assembly (NanoSEA 2010) Cassis, French Riviera, 28 June - 2 July 2010***

*C2- "Spectroscopie Optique de Nanofils d'InP sur substrat de silicium"*

*N. Chauvin, K. Naji, **M. H. Hadj Alouane**, H. Khmissi, H. Dumont, H. Maaref, G. Patriarche, C. Bru-Chevallier, M. Gendry*

***12 èmes Journées de la Matière Condensée (JMC12), Université de technologie de Troyes, France, 23-27 août 2010***

*C3- Optical and structural properties of InP nanowires grown on silicon substrate*

*N. Chauvin, K. Naji, **M. H. Hadj Alouane**, H. Khmissi, H. Dumont, H. Maaref, G. Patriarche, C. Bru-Chevallier, M. Gendry*

***The 23<sup>rd</sup> Annual Meeting of the IEEE Photonics Society, Denver, Colorado, November 7 – 11, 2010***

*C4- Optical properties of wurtzite InAs/InP core-shell nanowires grown on silicon substrates*

*H. Khmissi, **M.H. Hadj Alouane**, N. Chauvin, K. Naji, G. Patriarche, B. Ilahi, H. Maaref, C. Bru-Chevallier and M. Gendry*

*23<sup>rd</sup> International Conference on Indium Phosphide and Related Materials, Berlin, Germany, May 22-26, 2011*

*C5- InAs/InP core-shell nanowires emitting at telecommunication wavelengths grown on silicon substrates*

***M. H. Hadj Alouane**, R. Anufriev, N. Chauvin, H. Khmissi, K. Naji, B. Ilahi, H. Maaref, G. Patriarche, M. Gendry, and C. Bru-Chevallier,*

*GdR Nanofils Semiconducteurs-Workshop Porquerolles 17-21 Octobre 2011*

## **COMMUNICATIONS PAR AFFICHE DANS UN CONGRES INTERNATIONAL OU NATIONAL**

*P1- "Photoluminescence investigation of InAs/InP quantum sticks subjected to phosphorous ion implantation and annealing".*

***M. H. Hadj Alouane**, B. Ilahi, H. Maaref, B. Salem, V. Aimez, D. Morris, A. Turala, P. Regreny and M. Gendry*

*International Meeting on Materials for Electronic Applications (IMMEA 2009) Hammamet, Tunisie du 08-10 Mai 2009*

*P2- "Effect of phosphorus ion implantation-induced intermixing on the optical properties of self-assembled InAs/InP quantum sticks".*

***M. H. Hadj Alouane**, B. Ilahi, H. Maaref, B. Salem, V. Aimez, D. Morris, A. Turala, P. Regreny and M. Gendry*

*Advancements in Nanotechnology and Microelectronics (AN&M'09) Gammarth, Tunisie du 13-14 Novembre 2009*

P3- “Photomodulated reflectance and photoluminescence study of strain engineered InAs/(In)GaAs quantum dots”

B. Ilahi, **M. H. Hadj Alouane**, S. Hamrouni, L. Sfaxi, H. Maaref,

**3rd International Conference on Nanostructures Self-Assembly (NanoSEA 2010) Cassis, French Riviera, 28 June - 2 July 2010**

P4- “Porous-Si / Ge heterostructures for photovoltaic applications”

M. Aouassa, L. Favre, A. Ronda, S. Gouder, S. Bozzo, I. Berbezier, A. Halimaoui, D. Bensahel, **M. H. Hadj Alouane**, B. Ilahi, H. Maaref, R. Mahamdi

**3rd International Conference on Nanostructures Self-Assembly (NanoSEA 2010) Cassis, French Riviera, 28 June - 2 July 2010**

P5- “Interdiffusion atomique sélective des bâtonnets quantiques InAs/InP par implantation ionique pour des applications optoélectroniques

**M. H. Hadj Alouane**, B. Ilahi, H. Maaref, B. Salem, V. Aimez, D. Morris, et M. Gendry

**3èmes Journées Tunisiennes Nanosciences et Nanotechnologies (JTNST3) Sousse, Tunisie 29-31 Juillet 2010**

P6- “InAs quantum dots on different Ga(In)As surrounding material investigated by photoreflectance and photoluminescence spectroscopy: Electronic energy levels and carrier’s dynamic”

**M. H. Hadj Alouane**, B. Ilahi, L. Sfaxi and H. Maaref

**The X International Conference on “Nanostructured Materials” (NANO 2010), Rome, 13-17 September 2010**

P7- “Photoluminescence des boîtes quantiques InAs/GaAs : dépendance de la couche d’encapsulation Ga(In)As”

O. Nasr, **M. H. Hadj Alouane**, B. Ilahi, L. Sfaxi and H. Maaref

**10ème Colloque national de Recherche en Physique (CNRPI0), Sousse, Tunisie 20-23 décembre 2011**

*P8- "InP nanowires with InAs insertion grown by catalyst assisted molecular beam epitaxy on silicon substrates"*

*H. Khmissi, **M. H. Hadj Alouane**, K. Naji, N. Chauvin, C. Bru-Chevallier, B. Ilahi, H. Maaref, G. Patriarche and M. Gendry*

***Humboldt Kolleg in "Nanoscale Science and Technology" (NS&T'12), Hammamet, Tunisia, 17 -19 March, 2012***

*P9- "Vers des émetteurs de lumière de longueurs d'ondes contrôlées à base des Boîtes Quantiques: Application aux circuits photoniques monolithiquement intégrés"*

***M. H. Hadj Alouane**, B. Ilahi, H. Maaref, B. Salem, L. Sfaxi, V. Aimez, D. Morris et M. Gendry*

***Quatrième école de physique avancée au Maghreb sur la thématique : "Lasers, Photonique et Applications" qui a eu lieu à l'IPEST à La Marsa, Tunisie du 16 au 25 mars 2012.***

***Prix meilleur présentation poster.***

FOLIO ADMINISTRATIF : THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT  
NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : HADJ ALOUANE	DATE de SOUTENANCE :
Prénoms : Mohamed Helmi	
TITRE : Vers des émetteurs de lumière de longueurs d'ondes contrôlées à base de nanostructures InAs/InP	
NATURE : Doctorat	Numéro d'ordre :
Ecole doctorale : Electronique, Electrotechnique, Automatique	
Spécialité : Micro et nano technologies	
Code B.I.U. – Lyon : T 50/210/19 / et bis	CLASSE :
RESUME :	
<p>La complexité des systèmes de télécommunications par fibre optique évolue rapidement de façon à offrir plus de bande passante. Comme ce fut le cas pour l'industrie de la microélectronique, l'intégration de composants photoniques avancés est requise pour la production de composants de haute qualité aux fonctions multiples. C'est dans ce contexte, que s'inscrit ce travail qui consiste à contrôler la longueur d'onde d'émission des nanostructures InAs fabriquées dans deux types matrice InP. En effet, le premier volet de ce travail consiste à étudier les îlots quantiques InAs dans une matrice d'InP massif et sera dédié principalement à l'investigation de l'impact de l'interdiffusion sélective sur les propriétés optiques de bâtonnets quantiques (BaQs) élaborées par l'épitaxie par jets moléculaires (EJM). Un prototype d'une source modulable en longueur a été achevé à base de ces hétérostructures. Un modèles théorique qui traite de l'activation et du transfert thermique des porteurs à travers les BaQs de différentes tailles, créés par l'implantation ionique contrôlée a été développé. Les acquits obtenues dans le premier thème nous ont permis d'aborder une deuxième thématique très concurrentielle liée à l'étude des structures à Nanofils (NFs) InP et des hétérostructures à nanofils InAs/InP allant des structures 1D cœur/coquilles aux structures contenant une BQ InAs par nanofil InP par EJM en mode VLS (Vapeur-Liquide-Solide) sur substrat silicium. Nous avons révélé par différentes techniques spectroscopiques (PL, excitation de PL, microPL, PLRT) des propriétés optiques très spécifiques</p>	

et particulièrement intéressantes : fort rapport surface/volume impactant sur les durées de vie des porteurs photocrés, présence de différentes phases cristallines (Wurtzite et Zinc-blende) au sein d'un même nanofil en fonction des conditions de croissance. Nous avons pu réaliser des couches actives des émetteurs à base de NFs dans lesquels nous avons privilégié la formation de segments d'InAs assimilables à des boîtes quantiques avec une forte localisation spatiale des porteurs et un très fort maintien de la luminescence en fonction de la température. Les mesures de PL montrent que les segments d'InAs émettent dans la gamme 1.3-1.55  $\mu\text{m}$  ce qui montre le potentiel d'applications de ce type de nanofils dans une technologie des télécommunications par fibres optiques.

MOTS CLES : InAs/InP, Batonnets quantiques, Nanofils, caractérisation optique, implantation ionique, interdiffusion As/P, Durée de vie, intégration monolithique III-V sur Silicium

Laboratoire(s) de recherches : Cette thèse a été préparée en cotutelle entre l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INSA de Lyon) et à Laboratoire de Micro-Optoélectronique et Nanostructures (Faculté des sciences de Monastir).

Directeur de thèse : Catherine BRU-CHEVALLIER,  
Monsieur Hassen MAAREF,

Président du jury :

Composition du jury : MM. *Catherine BRU-CHEVALLIER*  
*Hassen MAAREF*  
*Jean-Christophe HARMAND*  
*Habib BOUCHRIHA*  
*Bouraoui ILAHI*  
*Nicolas CHAUVIN*  
*Michel GENDRY*  
*Fredj HASSEN*

Directeur de thèse  
Directeur de thèse  
Rapporteur  
Rapporteur

