



HAL
open science

Emission laser et modélisation du gain optique dans des microcavités Germanium-Etain (GeSn)

Quang Minh Thai

► **To cite this version:**

Quang Minh Thai. Emission laser et modélisation du gain optique dans des microcavités Germanium-Etain (GeSn). Systèmes mésoscopiques et effet Hall quantique [cond-mat.mes-hall]. Université Grenoble Alpes, 2019. Français. NNT : 2019GREAY046 . tel-02512432

HAL Id: tel-02512432

<https://theses.hal.science/tel-02512432v1>

Submitted on 19 Mar 2020

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

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Physique de la Matière Condensée et du
Rayonnement**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Quang Minh THAI

Thèse dirigée par **Vincent CALVO** et
co-encadrée par **Nicolas PAUC, Vincent REBOUD**

préparée au sein du **Laboratoire CEA-IRIG/DePhy/PHELIQS/SiNaPS**
dans **l'École Doctorale de Physique**

Emission laser et modélisation du gain optique dans des micro- cavités Germanium-Etain (GeSn)

Thèse soutenue publiquement le **16 Octobre 2019**,
devant le jury composé de :

Monsieur Christian SEASSAL

Directeur de recherche, CNRS, Rapporteur

Monsieur Christophe DELERUE

Directeur de recherche, CNRS, Rapporteur

Monsieur Bruno GAYRAL

Ingénieur de recherche, CEA Grenoble, Examinateur

Monsieur Thierry DEUTSCH

Ingénieur de recherche, CEA Grenoble, Examinateur

Monsieur Thierry TALIERCIO

Professeur, Université Montpellier 2, Président



Remerciements

J'adresse les premiers remerciements à mes trois encadrants, pour m'avoir proposé ce sujet de thèse et m'avoir guidé pendant ces trois dernières années. Je suis très reconnaissant à Vincent Calvo non seulement pour l'expertise sur la spectroscopie optique, mais aussi pour les discussions constructives sur différents sujets - scientifiques ou transversales. Tu m'as encouragé d'explorer les nouvelles thématiques, tout en respectant la rigueur et la pertinence scientifique. Je remercie Nicolas Pauc pour tous les échantillons fabriqués, et pour l'esprit critique que tu apportes sur chaque travail. J'admire la dynamique et la passion que tu as toujours montrées, même si la recherche scientifique oscille entre les résultats excités et les obstacles. Merci aussi à Vincent Reboud pour les simulations optiques et pour l'énergie positive que tu délivres. Je ne peux qu'imaginer les efforts et la ténacité que tu possèdes (illustrés par le nombre des fenêtres sur ton ordinateur) pour assurer le bon déroulement du projet.

Je tiens à remercier Thierry Taliercio d'avoir bien voulu présider le jury, Christian Seassal et Christophe Delerue d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse. Je remercie également Thierry Deutsch et Bruno Gayral de s'être intéressés à ce travail, d'avoir participé au jury et au comité de suivi individuel pendant les deux premières années. Un merci particulier à Thierry, pour m'avoir donné l'accès aux ressources de calcul numérique du laboratoire L_Sim pendant ma thèse.

Je remercie toutes les personnes qui travaillent sur la thématique GeSn – Ge déformé : Jean-Michel Hartmann, Joris Aubin et Rami Khazaka pour l'épitaxie des couches GeSn, Alexei Tchelnokov pour son réservoir infini de nouvelles idées, Julie Widiez, Philippe Rodriguez et Andrea Quintero pour leur travail sur les couches GeOI et sur les contacts électriques de GeSn. Je remercie les thésards et les post-docs de l'équipe, présents ou passés : Kévin, Alban, Laurent, Mathieu, Lara et Jérémie. Bon courage à Mathieu pour la fin de ton manuscrit, à Jérémie et à Lara pour la continuation de la thèse. Je remercie également Nicolas Mollard et Éric Robin pour la coupe FIB et l'observation des échantillons sous TEM, et Johan Rothman pour les détecteurs CdHgTe utilisés dans ce travail.

J'adresse aussi mes remerciements à Yann-Michel Niquet et à Benoit Sklénard de m'avoir beaucoup aidé sur la modélisation théorique, malgré leur responsabilité et leur disponibilité. Merci à Yann-Michel pour l'expertise sur les calculs en liaison forte, pour m'avoir permis d'utiliser le logiciel TB_Sim et pour les discussions au cours de ce projet. Merci à Benoit pour les calculs des structures de bandes en ab-initio. Je remercie Alain Glière et Olivier Blondel pour m'avoir autorisé d'utiliser les clusters de calcul AAR et SUMMER.

Je remercie également les collègues de SiNaPS : Éric, Pascal, J-B, les deux Emmanuel, Thomas, Denis, Alexis, Manon, Dhruv, Anthony, Mickael, avec qui j'ai partagé les moments forts de ces trois dernières années. Merci à Emmanuel Hadji de m'avoir accueilli dans le laboratoire et d'être toujours disponible pour mes questions sur les démarches administratives. Merci à Éric pour tous les supports techniques - que ce soit sur les instruments, sur les licences ou simplement pour installer un logiciel en droit d'administrateur. Merci à J-B de toujours passer me chercher quand il est 11h18, et à Pascal de tourner les discussions du déjeuner vers le rugby, pour la plupart du temps. Merci à Emmanuel Picard et à Manon pour le prêt des matériels Thorlabs et de l'oscilloscope numérique, et un bon courage à Anthony et à Mickael pour la fin de thèse.

Enfin, je tiens à remercier tous mes amis et ma famille – mes parents, ma petite sœur et mes grands-mères – pour leur soutien et leur encouragement pendant ma thèse, dans les moments forts et aussi dans les moments plus difficiles. Merci à vous.

Table des matières

Introduction générale	1
1. L'état de l'art de la photonique silicium.....	1
2. La quête pour l'effet laser dans Ge.....	3
2.1. Les lasers Ge par l'approche fort dopage – légère déformation	3
2.2. Les tentatives sur l'approche forte déformation.	4
3. L'effet laser dans GeSn	5
4. Motivation et plan de la thèse	7
Chapitre I. Photoluminescence des couches GeSn à haute concentration de Sn.....	9
Introduction	9
I.1 Variation des gaps dans GeSn	9
I.1.1 GeSn relaxé.....	9
I.1.2 GeSn déformé en direction cristallographique [100] – Modèle des potentiels de déformation.	10
I.2 Les propriétés physiques des couches GeSn.....	12
I.2.1 L'épitaxie des couches GeSn par dépôt chimique en phase vapeur à pression réduite (RP-CVD)	12
I.2.2 Détermination de la concentration et de la déformation résiduelle dans les couches GeSn ..	14
I.3 Photoluminescence des couches GeSn.....	17
I.3.1 Protocole expérimental.....	17
I.3.2 Photoluminescence des couches d'épitaxie de GeSn	19
I.3.2.1 Photoluminescence à basse température (15 K)	19
I.3.2.2 Photoluminescence en fonction de la température.....	20
I.3.3 Photoluminescence des micro-disques GeSn.....	23
I.4 Conclusion.....	27
Chapitre II. Effet laser dans les micro-cavités GeSn	29
Introduction	29
II.1 Méthodologie et le choix des cavités.....	29
II.1.1 Rappel succinct sur l'effet laser	29

II.1.2 Méthodologie.....	30
II.1.3 Le choix des cavités optiques	31
II.2 Effet laser dans l'échantillon GeSn fi-15.9%.....	33
II.2.1 Micro-disque.....	33
II.2.2 Cristal photonique à mode lent	36
II.3 Effet laser dans GeSn ep-15.1%.....	39
II.3.1 Micro-disque.....	39
II.3.2 Cristal photonique aux modes lents	41
II.3.3 Cavité de défaut hexagonal H4.....	45
II.4 Effet laser sur le micro-disque GeSn ep-13 %.....	50
II.5 Résumé sur les configurations du banc de spectroscopie et sur les performances.	53
II.6 Conclusion	55
Chapitre III. Modélisation du gain optique et de la caractéristique laser de GeSn	57
Introduction	57
III.1 Méthodologie.....	57
III.1.1 Etapes de modélisation et convention du gain.....	57
III.1.2 Méthode de pseudopotentiel empirique - EPM	58
III.1.3 Formule de l'absorption et l'équation de laser	60
III.2 Résultats de modélisation et comparaison aux mesures expérimentales.....	62
III.2.1 Structure de bande et variation de gaps générées par le modèle EPM.....	62
III.2.2 Les quasi-niveaux de Fermi et le ratio des porteurs dans la vallée Γ	65
III.2.3 Calcul du gain optique dans GeSn et Ge.....	69
III.2.3.1 GeSn relaxé.....	69
III.2.3.2 GeSn déformé	75
III.2.3.2.1 GeSn en tension biaxiale (100) ou uniaxiale [100].....	75
III.2.3.2.2 GeSn en compression biaxiale (100)	78
III.2.3.3 Contribution de l'absorption des porteurs libres	80
III.2.3.4 Ge déformé	82
III.2.3.4.1 Ge déformé en uniaxe [100].....	82
III.2.3.4.2 Ge déformé en biaxe (100).....	87
III.2.3.4.3 Comparaison aux mesures de l'absorption intervalence par la méthode pompe-sonde	89
III.2.4 Modélisation de la caractéristique laser de GeSn	90

III.3 Conclusion.....	93
Chapitre IV. Modèle de liaison forte de GeSn.....	95
Introduction	95
IV.1 Méthodologie.....	95
IV.1.1 Etapes de modélisation	95
IV.1.2 Modèle de liaison forte $sp^3d^5s^*$ et le champ de force de Keating	95
IV.2 Paramétrage du modèle de liaison forte pour Ge, Sn et $Ge_{0.5}Sn_{0.5}$.....	97
IV.3 Optimisation des positions atomiques et des paramètres de maille de GeSn	98
IV.4 Calcul de gap avec le modèle de liaison forte	100
IV.4.1 GeSn relaxé.....	100
IV.4.2 Calcul de gap pour GeSn sous déformation biaxiale (100) et uniaxiale [100].....	102
IV.5 Conclusion.....	106
Conclusion générale.....	109
Annexe A : Paramètres du pseudopotentiel empirique – Revisite des premiers lasers Ge par l’approche fort dopage - faible déformation.....	111
Annexe B : Paramètres du modèle de liaison forte pour Ge, $Ge_{0.5}Sn_{0.5}$ et Sn - Comparaison entre les structures de bande ab-initio et en liaison forte de $Ge_{0.5}Sn_{0.5}$ et Sn	113
Bibliographie	117

fréquence de fonctionnement et dans l'utilisation des oxydes avec une grande constante diélectrique (*high- κ*) pour limiter les courants de fuite.

Pour adresser le premier problème, le choix des interconnexions optiques est considéré depuis longtemps comme la solution idéale : Il permet à la fois de réduire la chaleur dissipée et de s'adapter pour des communications haut débit. Prenons l'exemple des communications entre les serveurs d'Internet et les centres de données : Les fibres optiques remplacent de plus en plus les connexions en cuivre, offrant une bonne performance pour les communications haut débit. Cependant, pour réaliser une telle transition, il faut avoir non seulement les interconnexions optiques, mais aussi les composants passifs (modulateurs, guides d'onde, multiplexeurs-démultiplexeurs, photodétecteurs, ...) et les sources de lumière (LED, laser) pour assurer, sur des puces électroniques en Si, la conversion des signaux électriques aux signaux optiques et vice-versa. On appelle donc photonique silicium la branche de la physique et l'ingénierie qui est dédiée à l'étude de l'émission, la propagation, la modulation et la détection de la lumière, avec le silicium comme milieu de propagation.

Les savoir-faire et les technologies sur l'intégration des composants optiques sur Si sont bien matures. A côté de ce semi-conducteur de base, le germanium (Ge) et les alliages silicium-germanium (SiGe) sont de plus en plus introduits dans les conceptions de divers composants optiques - modulateurs, multiplexeurs, photodétecteurs, ... - pour améliorer leur performance ou adapter leur gamme de fonctionnement pour des applications spécifiques. De l'autre côté, il serait idéal si les sources lumineuses étaient fabriquées à partir de Si, Ge ou leur alliage pour assurer une intégration monolithique sur le circuit photonique silicium. Cependant, la situation est plus complexe pour ce dernier point : Tous les matériaux semi-conducteurs de Si, Ge et l'alliage SiGe ont une énergie de bande interdite (*gap*) indirecte (**figure 2 (a)**), définie par le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence qui se trouvent à deux vecteurs d'onde différents dans l'espace réciproque. Il rend inefficace l'émission lumineuse dans ces matériaux. Pour contourner ce problème, l'utilisation d'un matériau à *gap* direct (**figure 2 (b)**)- avec ces deux niveaux qui se trouvent au même vecteur d'onde - est critique pour la fabrication des LED ou des lasers. Les matériaux souvent utilisés dans cette catégorie sont des semi-conducteurs III-V comme GaAs, GaSb, GaN, InP, ... et leurs alliages. La stratégie courante est de fabriquer indépendamment des sources de lumière III-V, puis les intégrer sur le circuit photonique silicium par l'étape de collage [7], [8]. Cette stratégie est cependant complexe, couteuse et difficile pour la production en masse. De l'autre côté, la croissance directe de ces matériaux sur un substrat Si crée souvent de nombreuses dislocations et des zones anti-phases [9], [10], dégradant leur qualité cristalline.

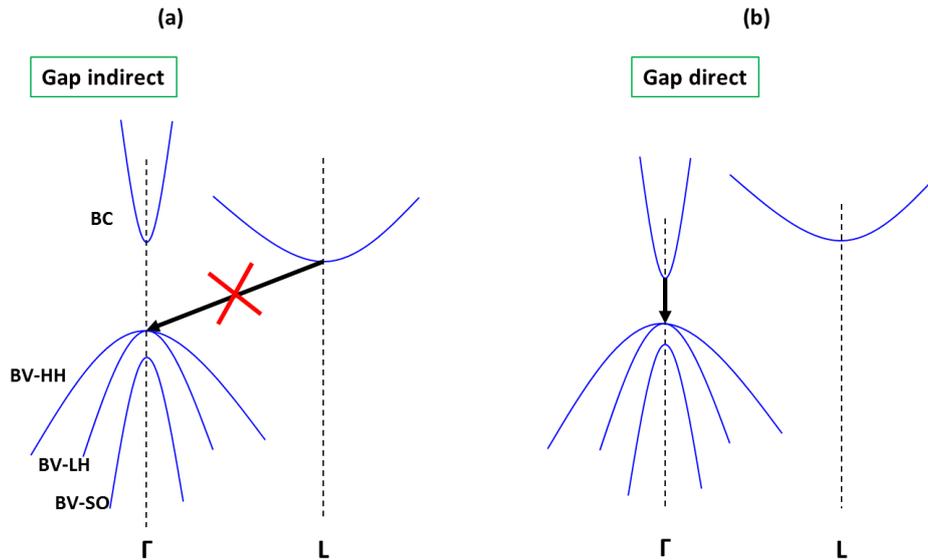


FIGURE 2 : (a) Un matériau à gap indirect, avec le minimum de la bande de conduction au point L dans l'espace réciproque, et le maximum de la bande de valence au point Γ . Une transition optique entre ces deux bandes, sans l'absorption ou émission d'un *phonon* – un quanta de vibration du réseau cristallographique - est prohibée. (b) Un matériau à gap direct, avec le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence au point Γ . La transition directe entre ces deux bandes est possible dans ce cas pour émettre des photons. BC signifie les bandes de conduction, alors que BV-HH/LH/SO signifient les bandes de valence des trous lourds (*Heavy Hole*)/des trous légers (*Light Hole*)/spin-orbite.

Récemment, l'espoir pour une intégration monolithique des sources de lumière sur Si émerge dans l'ingénierie des propriétés électroniques de Ge : En raison d'un écart faible entre le gap direct et indirect ($\Delta E_{g\Gamma-gL} = 0.140 \text{ eV}$) [11] à température ambiante, Ge peut transiter en un matériau à gap direct sous certains scénarios : En appliquant une tension uniaxiale [100] ou biaxiale (100), en dopant fortement ou en combinant avec de l'étain (Sn) pour créer des alliages germanium-étain (GeSn). L'idée centrale de toutes ces approches est de compenser, voire inverser l'écart entre les gaps direct-indirect, pour positionner le matériau dans la configuration optimale pour l'émission de la lumière.

2. La quête pour l'effet laser dans Ge

2.1. Les lasers Ge par l'approche fort dopage – légère déformation

En dopant fortement Ge, on remplit les états électroniques dans la bande de conduction au point L et favorise donc la population de la vallée Γ par des électrons créés lors d'un pompage optique ou électrique. Avec une légère tension biaxiale (100) appliquée, on peut diminuer l'écart $\Delta E_{g\Gamma-gL}$ et donc le taux de dopage nécessaire pour bien remplir la vallée L. Avec une telle approche, en 2010, Liu *et al.* ont revendiqué la première démonstration de l'effet laser sur un guide Fabry-Pérot, fabriqué sur un échantillon de Ge dopé n à $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, sous une légère tension biaxiale (100) à 0.24% [12] (**figure 3**). Ce résultat est obtenu sous un pompage optique, à l'aide d'un laser en mode pulsé. Les auteurs estiment le seuil à 30 kW/cm^2 à température ambiante, très supérieur aux valeurs de seuil des lasers semi-conducteurs III-V d'aujourd'hui.

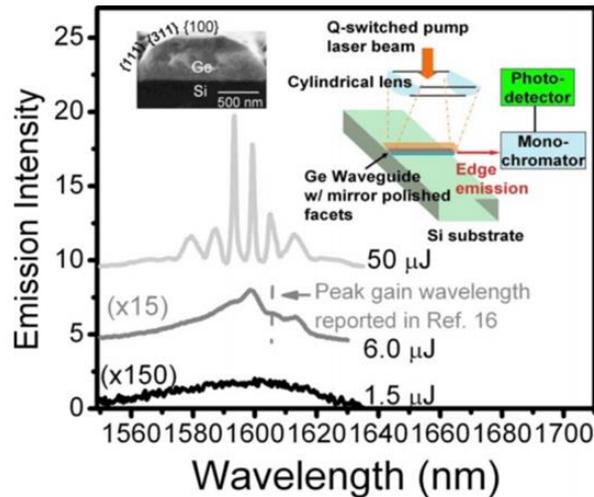


FIGURE 3 : Première revendication du laser Ge à température ambiante, reportée par Liu *et al.* [12]

Ce papier a démarré une série d'études sur le laser Ge à fort dopage, avec une revendication de l'effet laser en pompage électrique sur une couche Ge dopée n à $4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [13]. Une autre équipe a reproduit ce dernier résultat [14]. Pourtant, en parallèle avec ces travaux, des calculs théoriques et des mesures de gain [15], [16] ont pointé une absence de gain net optique dans les configurations de Ge reportées, contradictoire aux observations expérimentales. L'effet laser par cette approche reste en ce moment un sujet à discussion, voire à controverse.

2.2. Les tentatives sur l'approche forte déformation.

D'autre axe de recherche sur Ge focalise sur l'application d'une forte déformation uniaxiale [100] ou biaxiale (100) pour réduire significativement $\Delta E_{g\Gamma-gL}$ et approcher le passage au gap direct. Un fort dopage peut être ajouté pour remplir les états électroniques en L si nécessaire. Plusieurs méthodes ont été utilisées dans cette thématique, parmi elles, il y a deux approches principales : La première consiste à amplifier la tension résiduelle dans la couche de Ge épitaxiée sur un substrat Si ou collée sur un substrat Si ou Si/SiO₂. Elle est utilisée pour générer une tension uniaxiale [100] dans les travaux de Nam *et al.* [17], Suess *et al.* [15], Guillois *et al.* [18], et une tension biaxiale (100) dans le travail de Gassenq *et al.* [19] (**figure 4**). De l'autre côté, le dépôt d'un matériau stresser comme le nitrure de silicium (SiN) est aussi exploré pour appliquer une tension biaxiale (100) sur Ge, avec les résultats reportés dans [20]–[22] (**figure 5**). Des records de déformation à 4.9% [23] et 1.9% [19] sont reportés respectivement en uniaxe [100] et en biaxe (100). Les intégrations des cavités micro-ponts en *corner-cube* (avec des miroirs paraboliques) ou les cavités micro-disques sont réalisées dans [20], [24]; cependant, aucun effet laser n'a été observé dans ces premiers travaux (jusqu'à 2017).

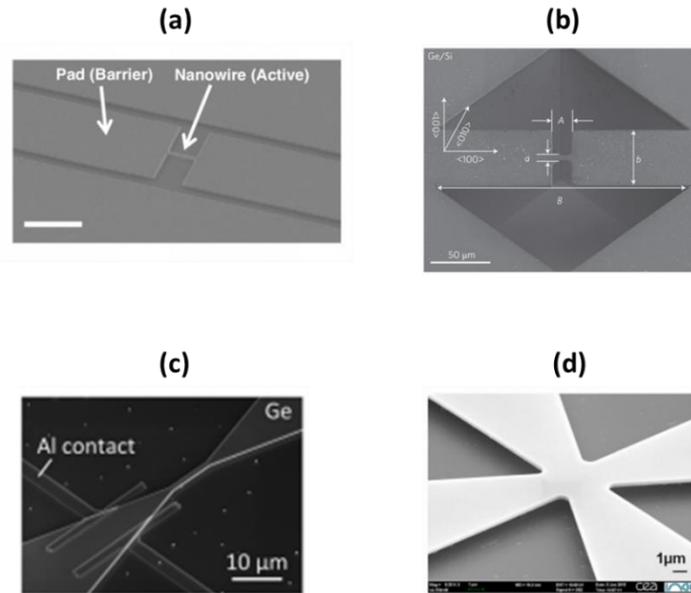


FIGURE 4 : L'approche des *ponts* en uniaxe [100] proposée dans (a) [17], (b) [15] et (c) [18]. L'approche des *croix* en biaxe (100) proposée dans (d) [19].

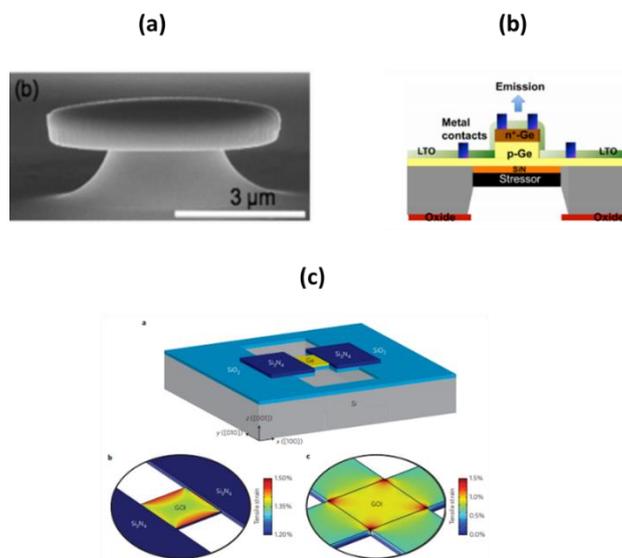


FIGURE 5 : L'approche du dépôt d'un matériau stresser proposée dans (a) [20], (b) [21] et (c) [22]

3. L'effet laser dans GeSn

En ajoutant les atomes Sn dans la matrice cristalline de Ge, l'alliage GeSn peut devenir un matériau à gap direct, à partir d'une concentration de seuil de Sn. Avec cette approche, une collaboration européenne a démontré pour la première fois l'effet laser sur un guide Fabry-Pérot de GeSn de 12.5% de concentration de Sn (je l'appelle ici GeSn 12.5%) - dont l'épitaxie a été réalisée par le Forschungszentrum (FZ)-Jülich [25]. Avec un pompage optique à l'aide d'un laser pulsé, ils ont observé l'effet laser jusqu'à 90 K, avec un seuil de 325 kW/cm² à basse température (20 K) (**figure 6**). Les mesures de gain effectuées sur des guides de longueurs variable (VSL – *Variable Stripe Length*) [25] et

les mesures pompe-sonde sur la transmission [24] confirment la présence du gain optique dans cette couche GeSn.

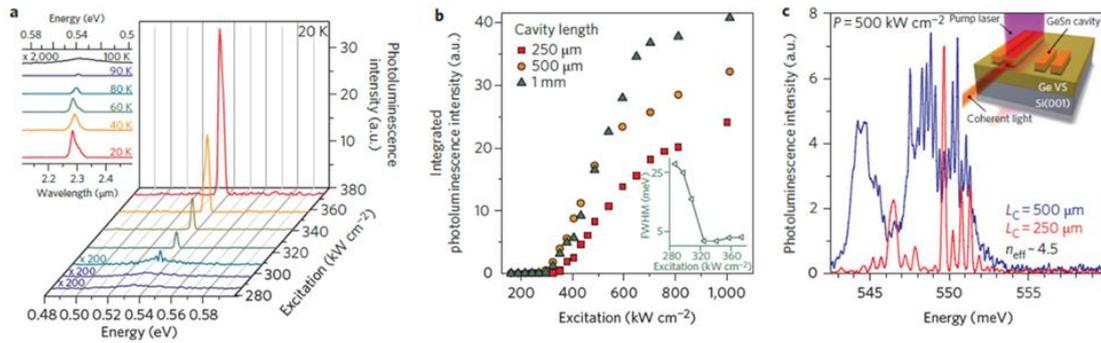


FIGURE 6 : Premier laser GeSn démontré, avec une température maximale de fonctionnement à 90 K et un seuil de laser à 325 kW/cm² à 20 K [25]

Cette démonstration a lancé une série d'études pour améliorer la performance des lasers GeSn. L'effet laser a été ensuite reporté sur des cavités micro-disques, fabriqués sur des échantillons GeSn 8.5% et 12.5% [26]. Alors que le premier échantillon donne un seuil plus bas à 50 K (125 kW/cm² comparé à 220 kW/cm² pour le dernier), le deuxième échantillon atteint une température opérationnelle supérieure (130 K comparé à 90 K dans le premier cas) (**figure 7 (a)**). D'autres couches GeSn 10.9% sont utilisées pour obtenir l'effet laser encore une fois dans le guide Fabry-Pérot [27], cette fois-ci avec un seuil entre 68 kW/cm² et 87 kW/cm² à 10 K et une température maximale entre 90 K et 110 K. Comparé au premier laser Ge présenté dans la partie 2.1, le seuil se trouve plus haut, mais encore dans le même ordre de grandeur. De l'autre côté, la température maximale de l'effet laser se trouve significativement inférieure à celle du laser Ge, ce qui semble étonnant si on considère que GeSn - à ces concentrations - est déjà un matériau à gap direct [25], [28], [29]. Cela donne une configuration beaucoup plus favorable pour avoir du gain optique, non seulement avec des densités de porteurs injectés plus basses, mais aussi à température ambiante.

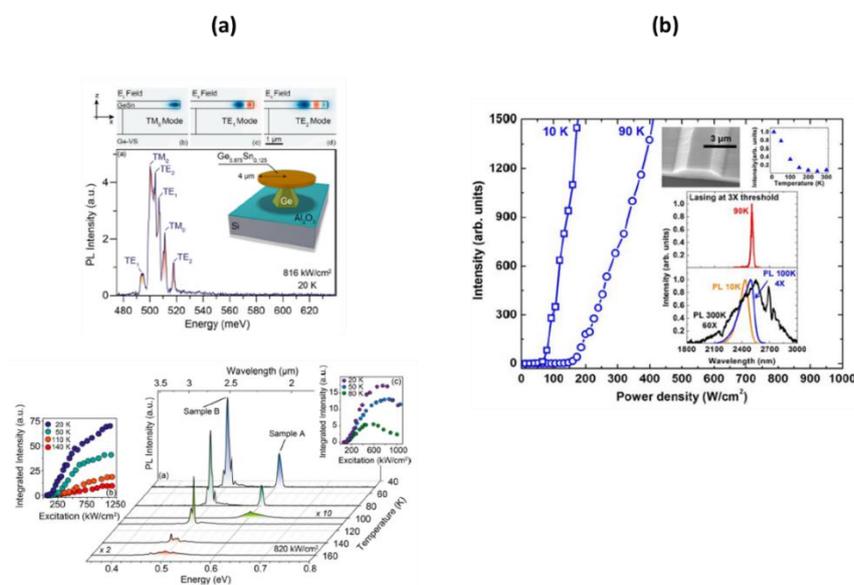


FIGURE 7 : Effet laser dans (a) les micro-disques GeSn 8.5% et 12.5% [26] et (b) les guides Fabry-Pérot de 10.9% [27]

4. Motivation et plan de la thèse

Le CEA, avec les savoir-faire sur les techniques d'épitaxie de Ge du côté de CEA-Leti, sur la micro-nano fabrication et la caractérisation optique du côté de CEA-Irig a décidé de lancer une étude sur la thématique des alliages GeSn et leur potentiel comme source de lumière intégrée monolithiquement pour la photonique silicium. En 2016, les premières couches GeSn sont obtenues non seulement par une épitaxie directe sur un substrat virtuel de Ge, mais aussi à travers un dépôt des couches à gradient de concentration pour préserver la qualité cristalline de GeSn.

Dans ce contexte, je démarre ma thèse au CEA-Irig pour étudier l'émission laser dans les couches GeSn. Je cherche à démontrer la présence du gain optique dans ce matériau à travers l'effet laser dans les micro-cavités optiques. De l'autre côté, vu les écarts entre les performances reportées sur des lasers GeSn et les modèles théoriques qui existent [24], j'essaie de comprendre les mécanismes de recombinaison électronique présents dans ce matériau, et de développer des modèles pour mieux prédire les résultats expérimentaux. L'objectif est de chercher les pistes pour améliorer la performance du laser GeSn, en termes de seuil laser et de température opérationnelle maximale.

Ce manuscrit est organisé en quatre chapitres. Après cette introduction, le premier chapitre présente des études sur la photoluminescence des couches GeSn à haute concentration de Sn. Le deuxième chapitre est dédié à la démonstration de l'effet laser dans GeSn, à travers deux types de cavités optiques : Les micro-disques et les cristaux photoniques. Une étude théorique sur la modélisation du gain net optique, et sur la caractéristique laser dans ce matériau est montrée en détail dans le troisième chapitre, avec des comparaisons aux résultats expérimentaux. Enfin, j'étudie dans le dernier chapitre la variation du gap de GeSn calculée par le modèle de liaison forte, comparé au modèle des potentiels de déformation dans le cas des déformations uniaxiales [100] et biaxiales (100).

Chapitre I. Photoluminescence des couches GeSn à haute concentration de Sn

Introduction

Le grand écart entre les paramètres de maille de Ge (5.658 Å) et de Sn (6.489 Å) pose des vraies difficultés sur l'épitaxie de l'alliage GeSn, notamment quand la concentration de Sn augmente. Cette situation demande des modifications sur les paramètres d'épitaxie pour réussir à avoir des couches GeSn riches en Sn pour être à gap direct, avec une bonne qualité cristalline.

D'autre part, les substrats de base de Si et de Ge utilisés lors de l'épitaxie ont tendance à générer des compressions résiduelles sur les couches GeSn, en raison des paramètres de maille inférieurs. Cela affecte la position relative entre le gap direct et le gap indirect de GeSn. Il est donc nécessaire de connaître d'abord la concentration de Sn et l'état de contrainte des couches GeSn, puis caractériser la variation de leurs propriétés électroniques en fonction de ces deux variables.

Ce chapitre commence avec des calculs théoriques sur la variation des gaps de GeSn, en fonction de la concentration de Sn et de la déformation appliquée. Ensuite, je présente une introduction générale sur la technique d'épitaxie de GeSn utilisée par l'équipe du CEA, puis la caractérisation en détail sur la concentration de Sn et sur l'état de contrainte de chaque échantillon. Enfin, les propriétés électroniques sont étudiées avec la photoluminescence, au premier temps sur les couches GeSn nominales, puis sur les micro-objets où l'état de contrainte est modifié.

I.1 Variation des gaps dans GeSn

I.1.1 GeSn relaxé

Le premier calcul de la structure électronique de l'alliage GeSn a été réalisé en 1987 par Jenkins et Dow [30] : Ils ont utilisé un modèle de liaison forte sp^3 à deux premiers voisins, accompagné par une approximation de cristal virtuel pour calculer la variation de l'énergie de gap de GeSn. Ce premier modèle estime la concentration de seuil à 20% de Sn, pour passer du gap indirect au gap direct. Les calculs récents, réalisés avec différentes méthodes – ab-initio [29], [31], pseudopotentiel empirique [32], [33], k.p [34], [35] prévoient une transformation de GeSn au gap direct avec des plus faibles concentrations, entre 6.5% et 11% de Sn. La **figure I.1** présente un modèle k.p pour GeSn, qui prévoit une concentration de seuil à 7.5% de Sn [34]. Contrairement au travail de Jenkins et Dow, tous les modèles récents donnent une grande courbure négative sur la variation du gap, ce qui tend à diminuer rapidement le gap direct et décale donc la concentration de seuil vers les plus faibles valeurs. La démonstration du premier laser GeSn à des concentrations de Sn entre 8.5% et 12.5% semble valider ces calculs.

Plus la concentration augmente, plus le gap direct diminue et s'écarte du gap indirect. Il permet, en théorie, d'avoir du gain optique à des densités de porteurs injectés n_{inj} encore plus basses et diminue le seuil laser. Il y a donc un intérêt d'étudier l'effet laser dans les couches GeSn riches en Sn pour explorer cette hypothèse.

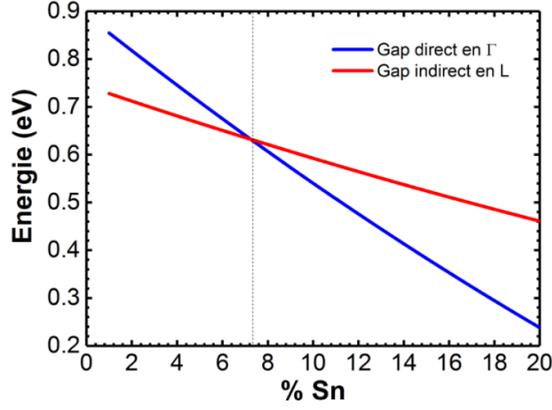


FIGURE I.1 : La variation du gap direct et du gap indirect à 0 K de l'alliage GeSn relaxé en fonction de la concentration de Sn, calculée avec un modèle k.p. Travail de Mathieu Bertrand (CEA-Grenoble) [34].

I.1.2 GeSn déformé en direction cristallographique [100] – Modèle des potentiels de déformation.

L'étude de la déformation de GeSn en direction [100] offre des intérêts, pour deux raisons principales :

- Le substrat Si, et toutes les couches d'épitaxie au-dessus s'orientent en direction [100]. La contrainte résiduelle dans les couches de GeSn est donc une compression biaxiale (100)
- Les tensions biaxiales (100) ou uniaxiales [100] favorisent les conditions pour avoir du gain optique, en amplifiant l'écart entre le gap direct et le gap indirect dans le matériau.

Pour les déformations en direction [100], des formules analytiques existent pour calculer la variation des bandes de conduction et des bandes de valence, extraites de la théorie des potentiels de déformation [36]. Dans ce modèle, la variation des bandes reliée au changement de volume est exprimée avec des potentiels de déformation hydrostatique $a_{c\Gamma}$, a_{cL} , a_v , respectivement pour la bande de conduction au point Γ , L et la bande de valence au point Γ . De plus, la contrainte appliquée lève aussi la dégénérescence entre les deux bandes de valence des trous lourds HH et des trous légers LH. Les écarts entre les bandes HH, LH et spin-orbite (SO) changent aussi selon la déformation, reliés au potentiel de déformation de cisaillement b . En mettant les deux bandes de valence d'un matériau relaxé au niveau $E = 0$ eV, les variations des bandes E_c, E_v et des gaps E_g s'écrivent sous forme :

$$E_{c\Gamma,L} = E_{g0\Gamma,L} + a_{c\Gamma,L}Tr(\boldsymbol{\epsilon}) = E_{g0\Gamma,L} + a_{c\Gamma,L}(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) \quad (I.1.1)$$

$$E_{v\Gamma(HH)} = a_v Tr(\boldsymbol{\epsilon}) - \frac{\delta E_{001}}{2} \quad (I.1.2)$$

$$E_{v\Gamma(LH)} = a_v Tr(\boldsymbol{\epsilon}) - \frac{\Delta_{SO}}{2} + \frac{\delta E_{001}}{4} + \frac{\sqrt{\Delta_{SO}^2 + \Delta_{SO}\delta E_{001} + \frac{9(\delta E_{001})^2}{4}}}{2} \quad (I.1.3)$$

$$E_{v\Gamma(SO)} = a_v Tr(\boldsymbol{\epsilon}) - \frac{\Delta_{SO}}{2} + \frac{\delta E_{001}}{4} - \frac{\sqrt{\Delta_{SO}^2 + \Delta_{SO}\delta E_{001} + \frac{9(\delta E_{001})^2}{4}}}{2} \quad (I.1.4)$$

$$E_{g\Gamma,L-(HH,LH)} = E_{c\Gamma,L} - E_{v\Gamma(HH,LH)} \quad (I.1.5)$$

d'où $\delta E_{001} = \pm 2b(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{//})$, avec le signe « + » pour une déformation biaxiale (100) et le signe « - » pour une déformation uniaxiale [100]. $\varepsilon_{//}$ est la déformation appliquée, alors que ε_{\perp} est la déformation dans une direction perpendiculaire à la première. Le tenseur de déformation $\hat{\varepsilon}$ s'écrit :

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2C12/C11 \end{pmatrix} \quad (I.1.6)$$

pour une déformation biaxiale (100) et

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -C12/(C12 + C11) & 0 \\ 0 & 0 & -C12/(C12 + C11) \end{pmatrix} \quad (I.1.7)$$

pour une déformation uniaxiale [100].

La **figure I.2** présente la variation des gaps selon les déformations biaxiales (100) et uniaxiales [100] appliquées dans le cas de Ge, GeSn 6% (gap indirect) et GeSn 13%, 16% (gap direct). Ici, je garde les potentiels de déformation de Ge (**tableau I.1**), extraits du travail de Van de Walle [36] pour simuler les alliages GeSn. Les données expérimentales pour ces matériaux et pour α -Sn (la phase de Sn avec un réseau diamant) sont difficiles à trouver. Les gaps directs et indirects dans le cas relaxé sont pris du modèle k.p présenté sur la **figure I.1**. La valeur de E_{SO} du matériau relaxé et les coefficients élastiques C11, C12 sont interpolés linéairement entre les valeurs de Ge et de α -Sn.

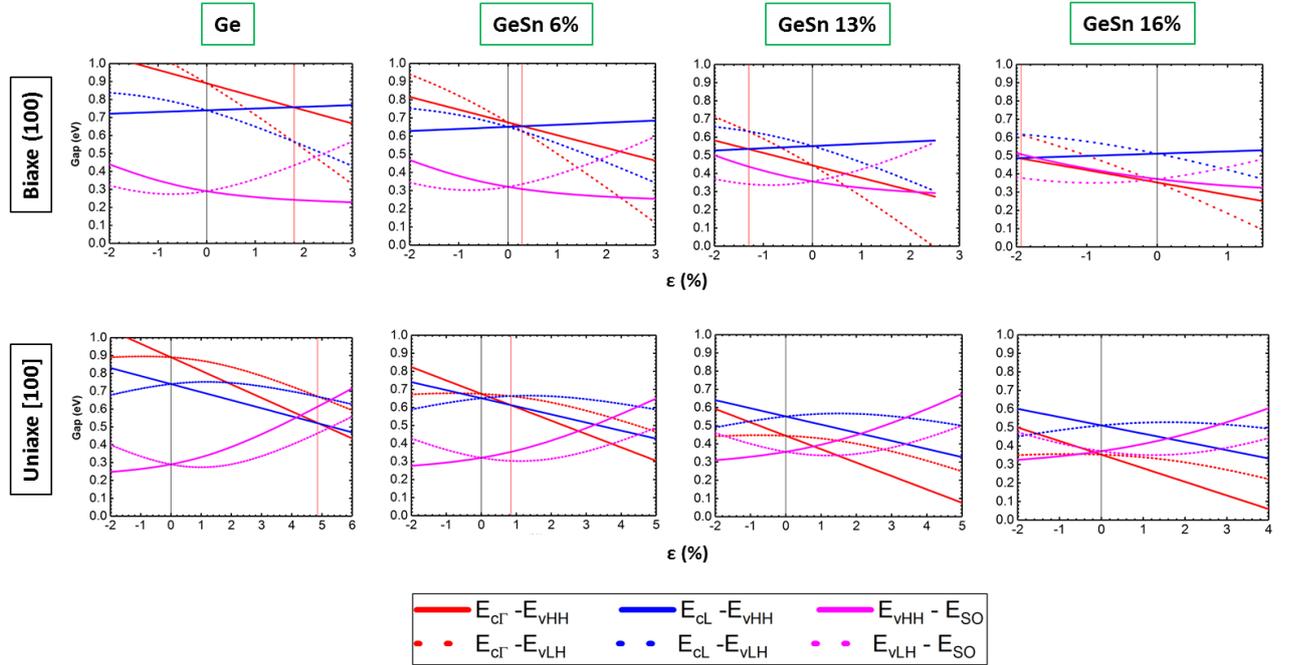


FIGURE I.2 – Les variations des gaps dans Ge, GeSn 6%, 13% et 16% à 0 K, calculées avec le modèle des potentiels de déformation. Le trait rouge vertical indique la concentration de seuil pour passer du gap indirect au gap direct.

$a_{c\Gamma} - a_v$ (eV)	-9.48 [36]
$a_{cL} - a_v$ (eV)	-2.78 [36]
b (eV)	-2.55 [36]

TABLEAU I.1 – Les potentiels de déformation pris pour le calcul des gaps.

Avec ces calculs, j’analyse les deux points de discussions annoncés au début de cette partie : Sous une compression résiduelle biaxiale (100), $E_{g\Gamma}$ a tendance à augmenter et $\Delta E_{g\Gamma-gL}$ augmente. Pour les matériaux déjà à gap direct en état relaxé comme GeSn 13% ou GeSn 16%, $E_{g\Gamma}$ et E_{gL} s’approchent, ce qui est moins favorable pour obtenir le gain optique. Je cherche donc dans ce cas à relaxer le matériau, un point qui sera détaillé dans ce chapitre et dans le chapitre II sur l’effet laser dans les micro-cavités GeSn.

Ici, on observe bien la réduction de $\Delta E_{g\Gamma-gL}$ sous une tension uniaxiale [100] ou biaxiale (100), qui donne une configuration plus favorable pour le gain optique. Je traiterai ce point en détail pour Ge et GeSn dans le chapitre III et le chapitre IV.

I.2 Les propriétés physiques des couches GeSn

I.2.1 L’épitaxie des couches GeSn par dépôt chimique en phase vapeur à pression réduite (RP-CVD)

Le diagramme de phase pour Ge-Sn - déterminé en 1984 par Olesinski et Abbaschian [37] – montre différentes phases de ce système (**figure I.3**) : Deux phases de Ge pure (en réseau diamant) et Sn pure (en réseau tétragonal centré β -Sn pour des températures supérieures à 13.5°C - et en réseau diamant α -Sn dans l’autre cas), une phase liquide et une phase solide de l’alliage GeSn. Cette dernière phase a pour concentration maximale de Sn de 1.12%, situé à 390°C dans l’équilibre thermodynamique. Il est donc important de choisir des conditions de croissance loin de cet équilibre, avec une basse température d’épitaxie et une grande vitesse de croissance pour augmenter la concentration de Sn dans l’alliage.

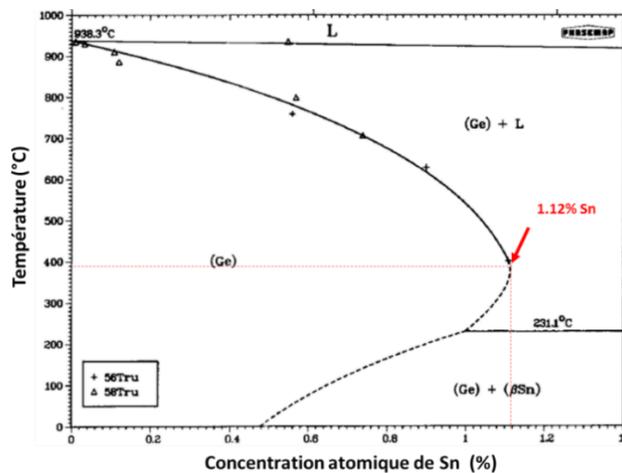


FIGURE I.3 - Diagramme de phase pour Ge-Sn, avec la solubilité maximale de 1.12% de concentration de Sn à l’équilibre thermodynamique. Image reproduite de [37]

La croissance des couches GeSn a été faite par Joris Aubin, Rami Khazaka et Jean-Michel Hartmann de CEA-Leti, sur un bâti d'épitaxie par dépôt chimique en phase vapeur à pression réduite (RP-CVD - *Reduced Pressure Chemical Vapor Deposition*). Des substrats Si orientés [100] de 200 mm de diamètre sont utilisés. Les gaz de dépôt de digermane (Ge_2H_6) et de stannio-tétrachlorure (SnCl_4), accompagnés par un gaz de vecteur d'hydrogène H_2 sont choisis pour la croissance d'une couche épaisse – un *substrat virtuel* - de Ge relaxée sur le substrat Si dans un premier temps, puis suivi par le dépôt des couches GeSn. La pression est tenue à 100 Torr pendant l'épitaxie. Pour faire varier la concentration de Sn dans la couche d'épitaxie, ils ont varié la température de croissance entre 313°C et 349°C - avec la basse température qui correspond à la concentration supérieure de Sn - en maintenant les fluxes de Ge_2H_6 et SnCl_4 .

La croissance directe de GeSn est initialement visée à 10% (**figure I.4 (a)**) et à 12% de Sn (**figure I.4 (b), (c)**). En réalité, ils constatent des enrichissements de Sn dans ces cas, avec une séparation en deux différentes couches, la première avec une concentration proche de la valeur visée, et la deuxième avec une concentration augmentée à 13.1% dans le premier échantillon et à 16% dans le deuxième échantillon. La relaxation de la couche GeSn quand l'épaisseur augmente a été récemment proposée comme le mécanisme principal qui favorise l'incorporation des atomes de Sn dans la matrice de Ge et crée donc une configuration de bi-couche [38]. Les surfaces post-épitaxie des deux échantillons (a) et (b) montrent des différences : Alors que le premier échantillon, GeSn 13.1%, montre une surface de miroir, indiquant une bonne qualité d'épitaxie, le deuxième, GeSn 16%, montre un mélange entre des zones de miroir et des zones grises opaques, indiquant la présence de clusters de Sn sur la surface.

En raison de la ségrégation de Sn observée dans la croissance directe des couches GeSn riches en Sn, une différente approche a été introduite pour préserver la bonne qualité cristalline de ces couches : L'utilisation d'une rampe de concentration (*graded buffer*) de Sn. Proposée dans [39], [40], cette méthode crée plusieurs interfaces intermédiaires entre des couches avec des compositions différentes. En sachant qu'une dislocation a deux modes de déplacement [41] : Une propagation verticale dans le volume de la couche d'épitaxie, et un glissement sur l'interface entre deux couches de composition différente, la présence de nombreuses interfaces permet d'évacuer les dislocations vers le bord du substrat et de limiter leur propagation dans la couche de GeSn riches en Sn. La **figure I.4 (c)** montre la surface de miroir d'une couche GeSn 15.9% obtenue avec une rampe de concentration, indiquant une meilleure qualité cristalline comparée à la croissance directe. Ici, encore une fois, l'enrichissement de Sn est observé dans la couche active.

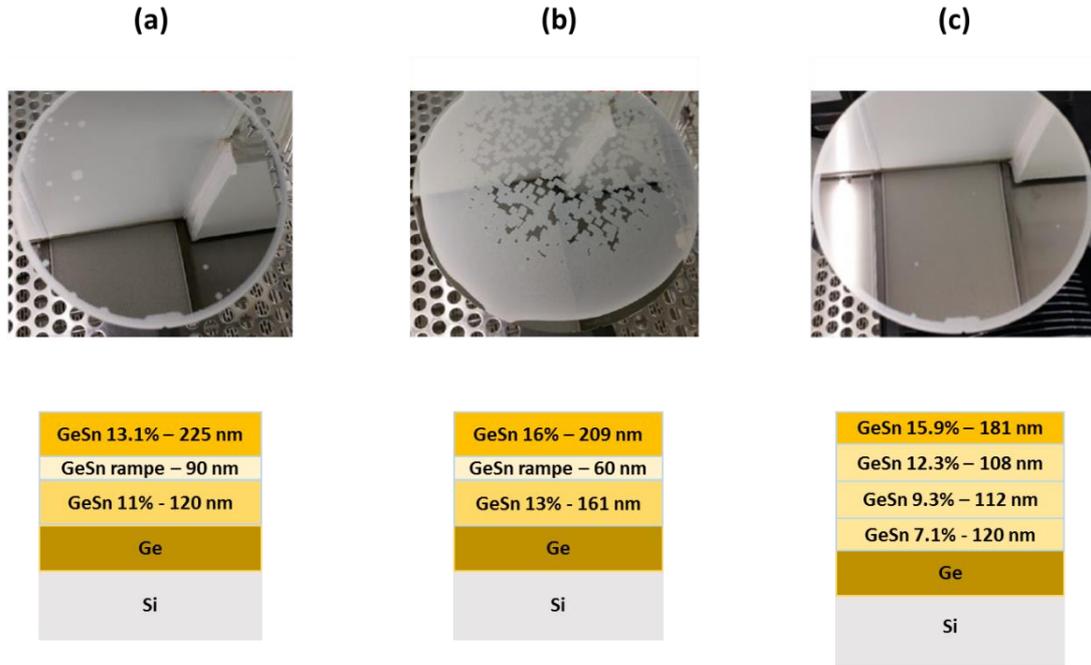


FIGURE I.4 –La croissance directe de GeSn, visée à (a) 10% de Sn et (b) à 12% de Sn. (c) La croissance en gradient de concentration visée à 12% Sn. L’enrichissement de Sn divise les deux échantillons (a), (b) en trois parties : La première avec une concentration près de la valeur cible, la deuxième concerne une rampe de concentration et la couche enrichie de Sn au sommet. La surface de la couche GeSn 15.9% obtenue par croissance en gradient de concentration montre une meilleure qualité cristalline (surface de miroir homogène) comparée à la couche GeSn 16% obtenue en croissance directe.

I.2.2 Détermination de la concentration et de la déformation résiduelle dans les couches GeSn

Pour extraire les informations sur la concentration et sur la déformation résiduelle dans les couches GeSn, deux méthodes sont utilisées :

- La diffraction des rayons X (DRX), qui permet d’obtenir à la fois la concentration et la déformation de la couche à partir des mesures sur le paramètre de maille dans le plan de déformation (100) $a_{//}$ et perpendiculaire à ce plan a_{\perp} . Ces deux paramètres sont extraits avec le profil de diffraction ω - 2Θ reconstruit dans l’espace réciproque– avec ω et Θ respectivement l’angle incident et l’angle diffracté du rayon X. Pour une contrainte biaxiale (100), il faut résoudre le système d’équation suivant pour trouver la déformation ε et le paramètre de maille relaxé a_0 :

$$(1 + \varepsilon)a_0 = a_{//} \quad (I.2.1)$$

$$\left(1 - \frac{2 C_{12}}{C_{11}} \varepsilon\right) a_0 = a_{\perp} \quad (I.2.2)$$

avec C_{11} et C_{12} les constantes élastiques du matériau. Pour GeSn, C_{11} et C_{12} sont interpolées linéairement entre les valeurs de Ge et de α -Sn. a_0 est ensuite utilisé pour estimer la concentration de la couche GeSn à travers une loi de Végard extraite de [42]. Il faut noter que la précision de ces mesures dépend de celle des paramètres utilisés, autrement dit les constantes

élastiques pour la déformation et le choix de la loi de Vegard pour la concentration. Les caractérisations DRX ont été réalisées par l'équipe de CEA-Leti.

- L'analyse dispersive en énergie des rayons X (EDX), en bombardant l'échantillon avec un faisceau d'électrons à haute énergie. L'analyse spectrale des rayons X émis par l'échantillon révèle la composition chimique de chaque couche d'épitaxie. Elle a été réalisée par Eric Robin du laboratoire LEMMA.

J'ai travaillé sur cinq échantillons, avec la couche la plus riche en Sn – appelée *couche active* – variant entre 10% et 16%. Leurs schémas sont présentés sur la **figure I.5**. J'ai classé ces échantillons selon l'épaisseur de la couche active, avec les règles de notation suivantes :

- Les échantillons GeSn avec une couche active fine ont pour notation fi + concentration de cette couche. Deux échantillons se trouvent dans cette catégorie : fi-13.1% et fi-15.9%
- Les échantillons GeSn avec une couche active épaisse ont pour notation ep + concentration de cette couche. Trois échantillons se trouvent dans cette catégorie : ep-10%, ep-15.1% et ep-13%

En raison de la faible disponibilité des outils de caractérisation, je n'ai pas les informations précises sur les propriétés physiques des échantillons ep-10% et ep-13%. Pour ep-13%, la recette utilisée est similaire à celle de ep-15.1% en terme de temps d'épitaxie : Seule la température augmente pour réduire la concentration de Sn dans la couche active. Pour ep-10%, sa recette vise une épaisseur de 480 nm, d'où sa position dans la catégorie des couches actives épaisses. Bien entendu, il est possible d'avoir un enrichissement de Sn dans cet échantillon ep-10%, qui réduit l'épaisseur de la couche active.

La **figure I.6 (a), (b)** présente la coupe de l'échantillon ep-15.1% sous microscope électronique à transmission (MET), avec son profil de concentration extrait de l'analyse EDX. Les dislocations sont piégées à l'interface entre le substrat Si et le substrat virtuel Ge, et dans les couches GeSn à faible concentration. On observe qu'au lieu d'être constante, la concentration de Sn varie légèrement de manière linéaire dans chaque couche. L'augmentation du taux de relaxation avec l'épaisseur de dépôt peut introduire un enrichissement de Sn au cours de l'épitaxie. Il faut donc interpréter les concentrations trouvées par les méthodes DRX et EDX, indiquées dans le **tableau I.2** comme des valeurs moyennes. Pour cet échantillon, seule la déformation de la couche active est calculée, comme le profil de diffraction ω - 2θ manque de la résolution pour bien séparer les pics des quatre couches 6.7%, 8.9%, 11.6% et 13.6% (**figure I.6 (c), (d)**).

En comparant les échantillons fi-13.1% et fi-15.9%, on observe que la compression biaxiale est plus importante quand la concentration de Sn augmente, ce qui est lié au plus grand écart entre le paramètre de maille de GeSn et de Ge relaxé.

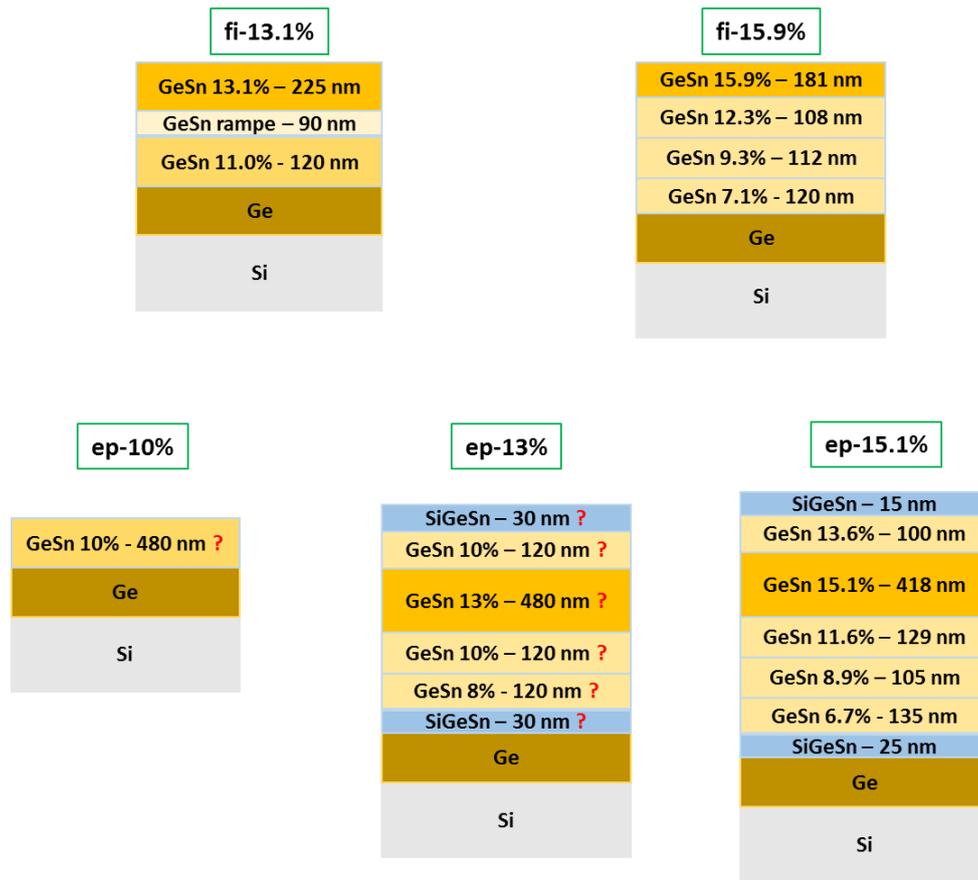


FIGURE I.5 – Liste des échantillons de GeSn, classés selon les épaisseurs de la couche active. Les couches qui n'ont pas été caractérisées sont marquées avec « ? ». Dans ces cas, la concentration de Sn visée est indiquée sur chaque couche.

Echantillon	%Sn (DRX)	%Sn (EDX)	Déformation biaxiale résiduelle (%) (DRX)
fi-13.1%	13.1	--	-0.57
fi-15.9%			
	7.8	7.1	-0.05
	9.5	9.3	-0.10
	12.5	12.3	-0.37
	16.1	15.9	-0.82
ep-15.1%			
	--	6.7	--
	--	8.9	--
	--	11.6	--
	16.0	15.1	-0.51
	--	13.6	--

TABLEAU I.2 – Mesure des concentrations et des déformations biaxiales résiduelles dans les couches GeSn fi-13.1%, fi-15.9% et ep-15.1% par DRX et EDX. La signe «--» indique un manque de donnée. Une déformation négative signifie une compression biaxiale (100).

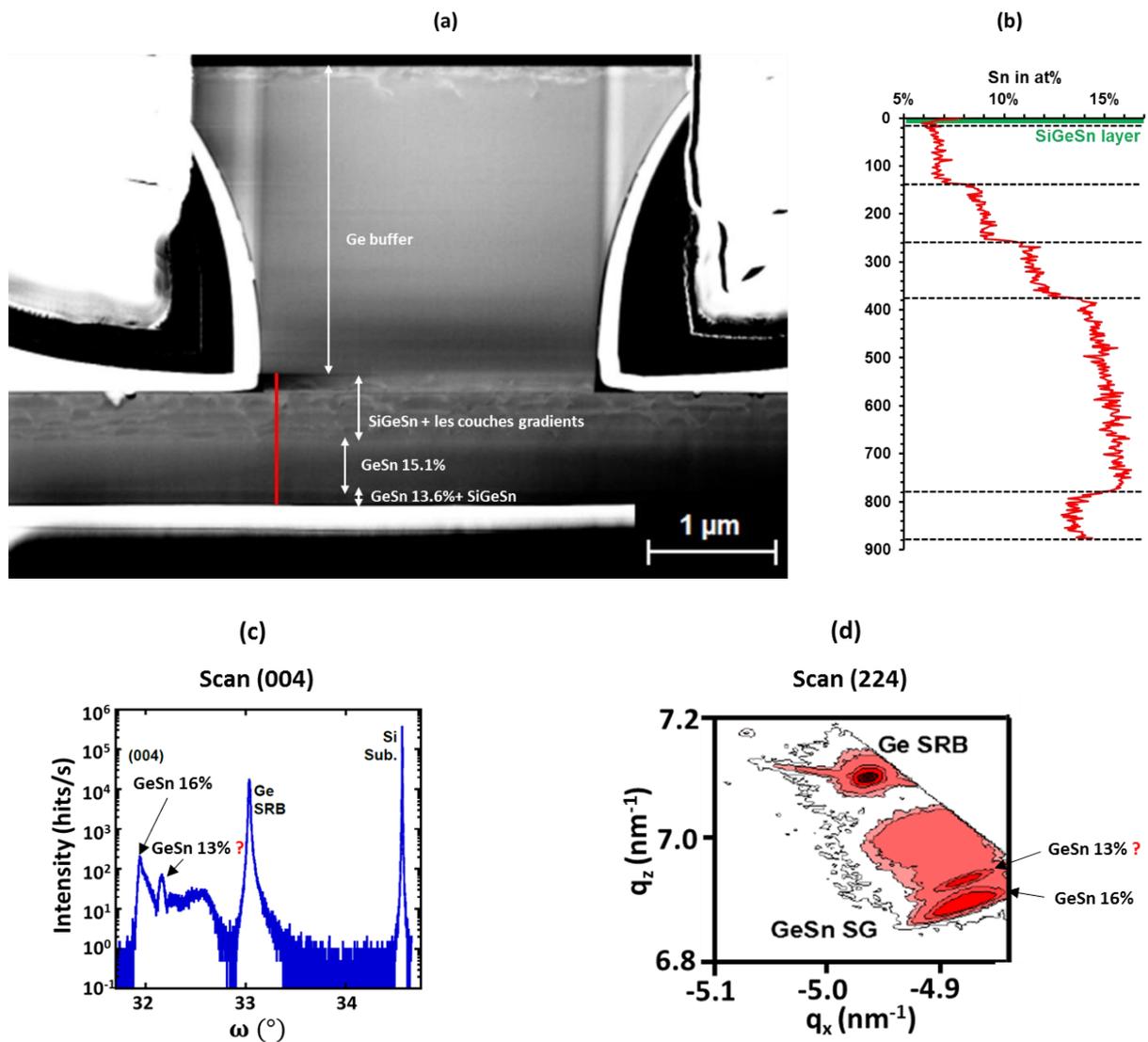


FIGURE I.6 –(a) La coupe en MET d’un micro-disque renversé, fabriqué sur l’échantillon ep-15.1%. (b) L’analyse EDX qui révèle la distribution de Sn le long de l’échantillon. La préparation de l’échantillon pour l’analyse EDX a été faite par Nicolas Mollard du laboratoire LEMMA. (c), (d) Les analyses DRX sur les plans (004) et (224) ne montrent qu’un pic net de diffraction de la couche active. Les pics de diffraction des couches de gradient ne sont pas bien séparés ou observés.

I.3 Photoluminescence des couches GeSn

I.3.1 Protocole expérimental

Pour étudier la photoluminescence (PL) des couches GeSn, j’ai utilisé un banc de spectroscopie par transformée de Fourier dans l’infra-rouge (FTIR), initialement construit par Kévin Guillo, Nicolas Pauc et Vincent Calvo du laboratoire CEA-Irig/Sinaps, et continue d’être modifié et développé pendant mon travail de thèse. Le principe de cette méthode est d’enregistrer le profil d’interférence (*interférogramme*) du faisceau émis de l’échantillon, puis le convertir en spectre optique à travers une transformée de Fourier. L’avantage de la spectroscopie FTIR est d’améliorer le rapport signal sur bruit

(SNR) du signal optique collecté [43], un facteur important en considérant l'émission de GeSn dans la gamme moyen infrarouge (IR), souvent perturbée par la présence des bruits thermiques.

J'excite l'échantillon par une source laser Nd:Ylf fonctionnant en mode continu, avec une longueur d'onde émise à 1047 nm. Le schéma du banc de photoluminescence est présenté sur la **figure I.7** : Je commence par focaliser le faisceau laser sur l'échantillon GeSn à travers un objectif réflectif de Cassegrain, avec une distance focale $f= 13.3$ mm. Pour visualiser l'échantillon, une source de lumière blanche provenant d'une lampe halogène est projetée sur l'échantillon. Avec une lame séparatrice et une lentille, je dévie puis focalise son faisceau réfléchi sur une caméra Thorlabs. Par le même principe, je visualise le faisceau laser sur l'échantillon, puis le superposer avec la zone d'échantillon à caractériser. La lampe halogène est éteinte lors de l'enregistrement de l'interférogramme.

Ensuite, le signal de PL est collecté par le même objectif, passe en faisceau parallèle à travers des miroirs avant d'arriver sur l'interféromètre de Michelson. Cet interféromètre, composé d'un miroir fixe, d'un miroir mobile et d'une lame séparatrice, équipé avec un système de photodétecteur/amplificateur trans-impédance/détection synchrone, enregistre l'interférogramme du signal de photoluminescence de l'échantillon GeSn. Un filtre Ge traité de type passe-bande - qui ne laisse passer que des photons avec une longueur d'onde entre 1900 nm et 6000 nm - est utilisé pour bloquer l'arrivée du faisceau laser sur la lame séparatrice et sur le photodétecteur.

Pour l'étude de la photoluminescence en fonction de la température, j'ai utilisé le cryostat MicrostatHires de Oxford Instrument, connecté avec une vase d'Hélium (He) liquide. Un photodétecteur InSb qui détecte jusqu'à 5500 nm, commercialisé par Teledyne Judson Technologies est utilisé pour collecter le signal de PL. Comme sa limite de détection s'étend loin dans la gamme infrarouge, il est donc plus sensible à des bruits thermiques. Un sténopé (*pinhole*) avec un angle d'ouverture de 14° a été donc placé devant le photodétecteur pour limiter l'arrivée des photons provenant du bruit thermique et améliorer le rapport SNR.

Le signal de PL émis de l'échantillon est modulé et synchronisé avec la détection synchrone à travers un hacheur mécanique, placé sur le trajet optique. Le banc de spectroscopie FTIR sera aussi utilisé pour caractériser l'effet laser dans les cavités optiques GeSn, avec des modifications qui seront détaillées dans le chapitre II.

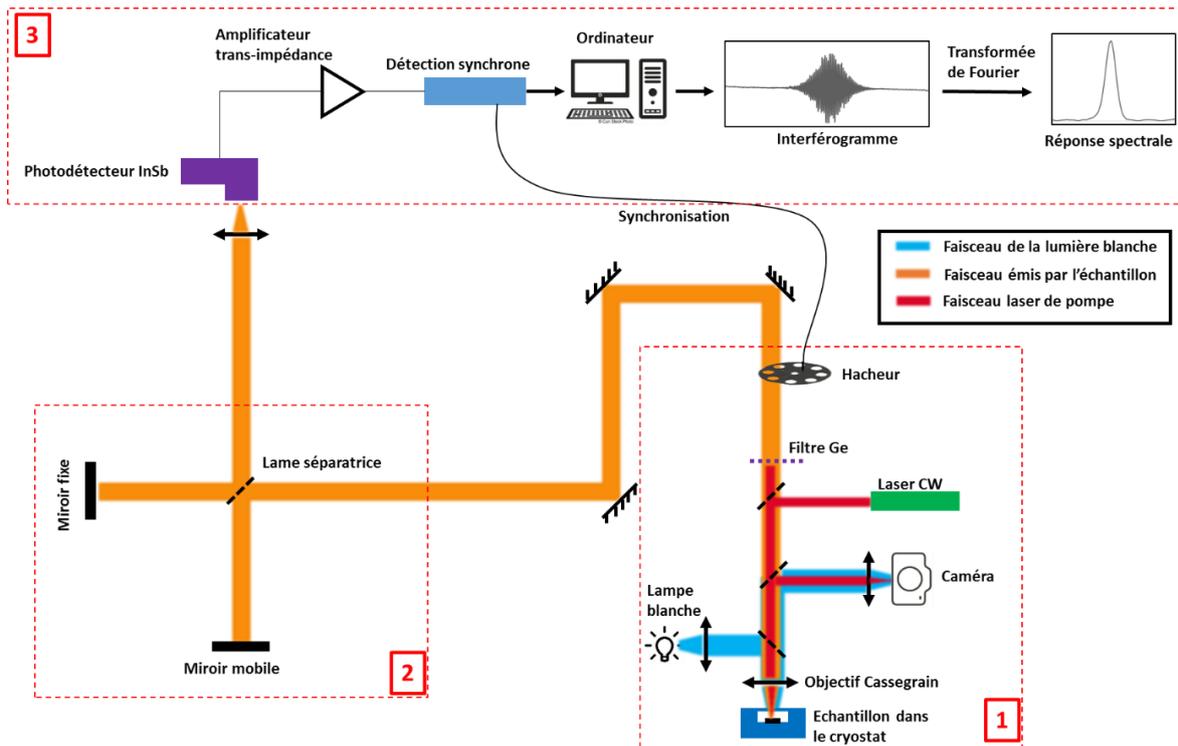


FIGURE I.7 – Schéma du banc de spectroscopie FTIR. Trois blocs principaux sont identifiés : Bloc 1 du pompage optique - visualisation d'échantillon –synchronisation, bloc 2 de l'interféromètre de Michelson et bloc 3 de la collection et du traitement du signal.

I.3.2 Photoluminescence des couches d'épitaxie de GeSn

I.3.2.1 Photoluminescence à basse température (15 K)

Je compare d'abord la photoluminescence à 15 K des trois échantillons ep-10%, fi-13.1%, et fi-15.9% (**figure I.8**) : un décalage de l'énergie du pic vers les grandes longueurs d'onde - donc les plus basses énergies - est observé. Cela indique la réduction du gap direct du matériau, passant de l'échantillon ep-10% à fi-15.9%. On observe ici l'émission dans la gamme moyen-IR des alliages GeSn à haute concentration, avec une longueur d'onde émise entre 2200 nm et 3000 nm.

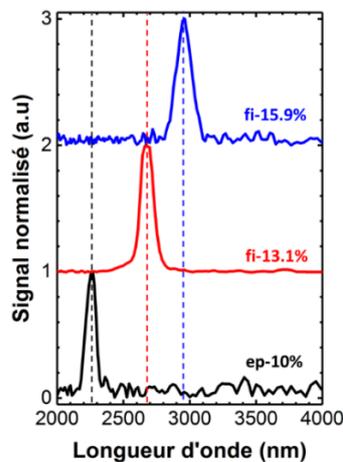


FIGURE I.8 – Photoluminescence à 15 K des échantillons ep-10%, fi-13.1% et fi-15.9%.

Ici, la réponse spectrale des trois échantillons est la résultante de l'effet de la concentration et de la compression résiduelle dans la couche active de GeSn. En considérant le pic de PL comme la position du gap direct, j'ai comparé le gap direct expérimental avec les prédictions du modèle des potentiels de déformation de la partie I.2.1 : Les calculs donnent des déformations de -0.27% et -0.99% pour fi-13.1% et fi-15.9%, montrent donc des écarts par rapport aux valeurs mesurées par DRX (-0.57% et -0.82%). Cependant, le modèle théorique dépend des potentiels de déformation choisis et le choix du gap quand le matériau relaxe, qui ajoutent des écarts comparés aux valeurs mesurées.

J'essaie de séparer les deux effets de la concentration de Sn et de l'état de contrainte sur la photoluminescence de GeSn grâce à l'étude sur les micro-disques, présenté dans la partie I.3.3.

I.3.2.2 Photoluminescence en fonction de la température

Sur la **figure I.9**, je présente la photoluminescence de l'échantillon fi-15.9% en fonction de la température : Son signal diminue rapidement quand la température augmente. Discuté dans [24], [44] ce comportement est le signe d'un matériau à gap direct : Pour une même densité des porteurs injectés, l'augmentation de la température défavorise la distribution des porteurs dans la vallée Γ et diminue le signal de PL. Le gap direct du matériau diminue aussi avec la température - une tendance observée dans plusieurs matériaux semi-conducteurs et souvent reliée à la relation empirique de Varshni [45] :

$$E(T) = E(0) - \frac{\alpha T^2}{(T + \beta)} \quad (I. 3.1)$$

avec $E(0)$ l'énergie de gap à $T=0$ K, α et β les coefficients paramétrés pour chaque matériau. Pourtant, dans le cas de GeSn, pour superposer cette formule avec les résultats expérimentaux du gap direct, β doit prendre des grandes valeurs, dans la gamme des milliers de Kelvin, ce qui implique des questions sur la validité du modèle de Varshni pour GeSn.

Je présente la variation du signal de PL en fonction de la température pour quatre échantillons avec les concentrations de Sn près de 13% (fi-13.1%, ep-13%) et de 16% (fi-15.9%, ep-15.1%), sous une même puissance de pompe (**figure I.10**) : Les deux derniers émettent en général plus de signal que les échantillons de 13% de Sn. Concernant leur relation avec la température, je constate une similarité entre les quatre échantillons, quelles que soient la concentration et la déformation dans la couche active. Le signal diminue rapidement quand la température augmente, à partir de 20 K.

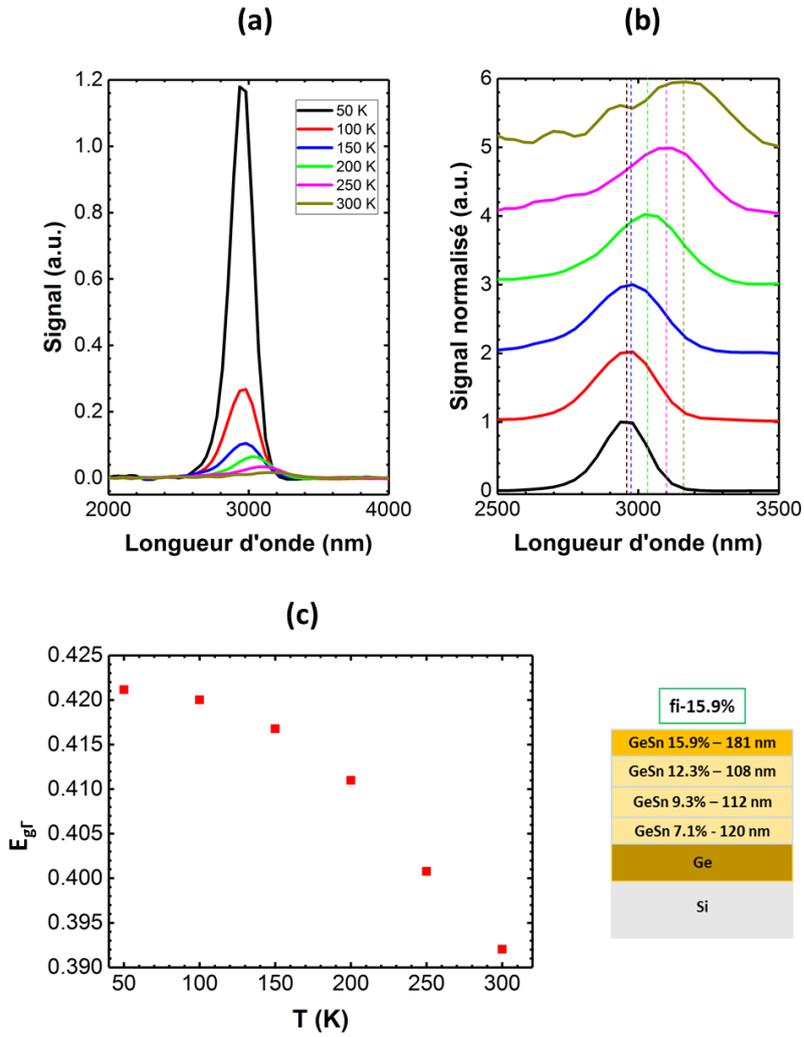


FIGURE I.9 – Variation en température de la photoluminescence de l'échantillon fi-15.9% de Sn en signal brut (a) et en signal normalisé (b). On peut voir les oscillations dues à un faible rapport SNR quand le signal chute à haute température. La variation du gap en fonction de la température est illustrée dans (c).

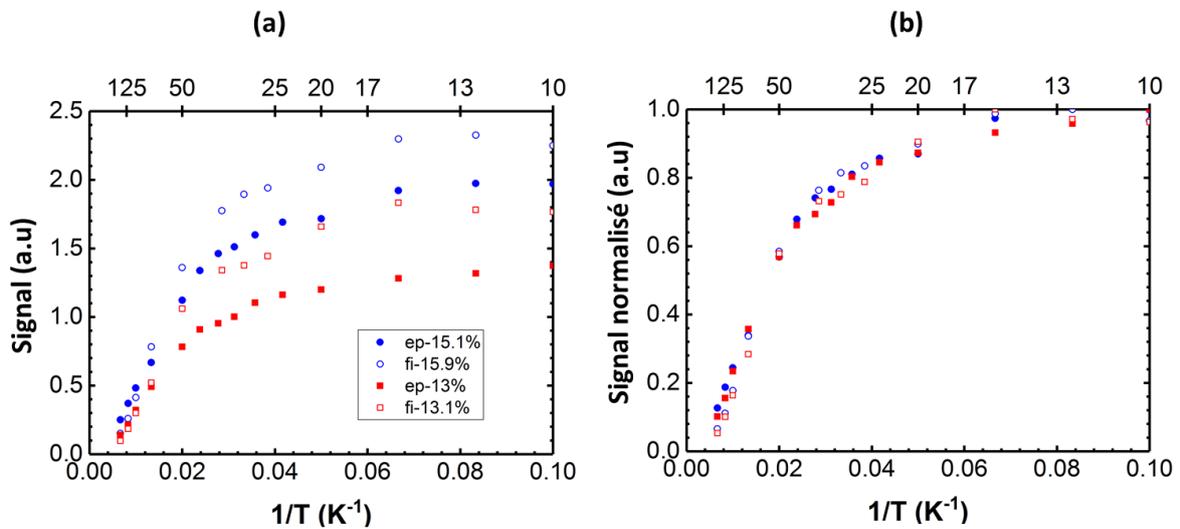


FIGURE I.10 – Variation du signal de PL des échantillons avec les concentrations de Sn près de 13% et de 16%, présentée en signal brut (a) et en signal normalisé (b)

Une loi d'Arrhenius généralisée est utilisée pour interpréter ces résultats [46], dont la formule s'exprime en :

$$I = \frac{I_0}{1 + \sum_n \alpha_n e^{\frac{-Ea_n}{k_B T}}} \quad (I.3.2)$$

avec T la température en Kelvin, n le nombre des processus activés thermiquement qui participent dans les recombinaisons non-radiatives des porteurs, par exemple l'activation des défauts ou le transfert des porteurs du gap direct au gap indirect avec l'activation des phonons. α_n et Ea_n sont respectivement le « poids » de contribution et l'énergie d'activation de chaque processus. Ea_n détermine la vitesse de variation du signal de PL en fonction de la température : Plus l'énergie d'activation est faible, plus le signal diminue rapidement quand la température augmente.

Pour superposer les mesures de PL avec la loi d'Arrhenius, j'ai testé les modèles d'un processus (1P) et de deux processus (2P) (**figure I.11 (a)**) : Le dernier donne une meilleure superposition. Les valeurs de Ea_n sont données sur le **tableau I.3** : Elles sont assez similaires quel que soit l'échantillon - autour de 10 meV pour le modèle 1P, et autour de 30 meV - 5 meV pour le modèle 2P.

Ces valeurs sont comparables aux résultats reportés dans la thèse de D. Stange [44], qui montrent pour un échantillon GeSn de 12.5% de Sn, deux énergies d'activation de $Ea_1=36$ meV et $Ea_2=8$ meV en prenant le modèle 2P. Pour illustrer le cas d'un matériau avec une grande énergie d'activation, j'ai comparé le signal de PL de fi-15.9% avec un échantillon des puits quantiques GaSb, extrait du travail d'Alban Gassenq [47] (**figure I.11 (b)**). Une différence nette est observée entre ces deux cas : Pour GaSb, le signal de PL ne diminue qu'à partir d'une plus haute température (125 K). La variation du signal de PL de GaSb est déjà bien modélisée avec le modèle 1P, avec une énergie d'activation évaluée à 59.7 meV.

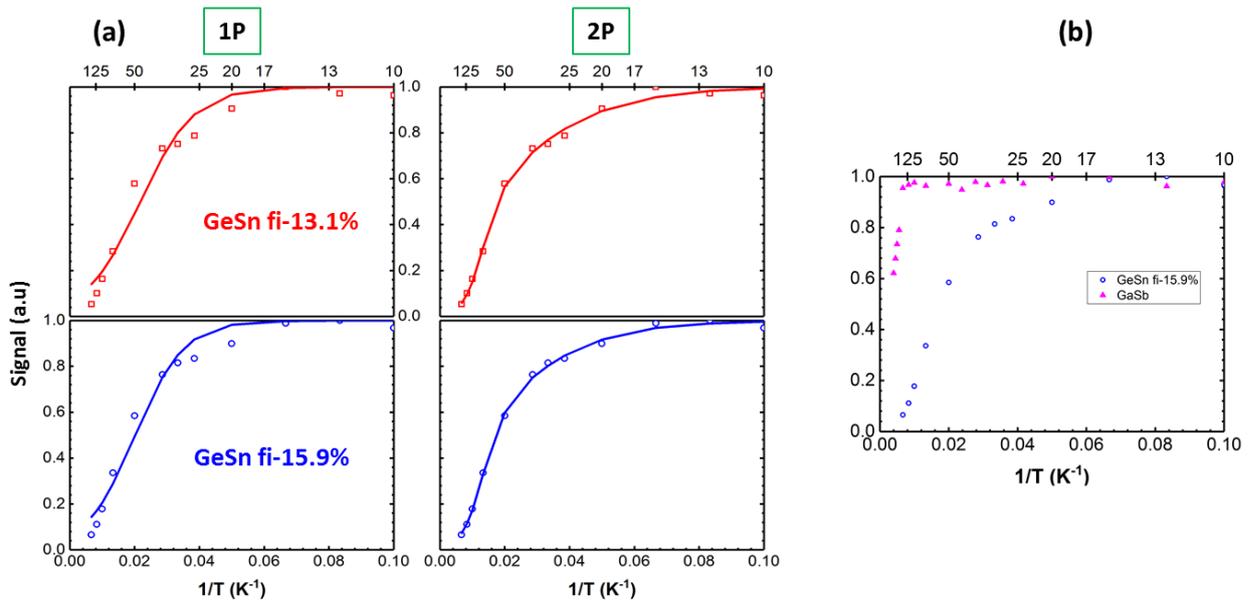


FIGURE I.11 – (a) Comparaison des modèles 1P et 2P avec les données expérimentales de GeSn. (b) Comparaison des signaux de PL de l'échantillon fi-15.9% et des puits quantiques de GaSb.

Echantillon	Ea (1P) (meV)	Ea_1 (2P) (meV)	Ea_2 (2P) (meV)
ep-10%	9.0	30.8	4.1
fi-13.1%	10.3	30.2	4.8
fi-15.9%	11.4	29.0	5.1
ep-15.1%	9.6	33.4	5.6
ep-13%	9.1	31.9	4.6
GaSb	59.7	66.4	0.04

TABLEAU I.3 – Les énergies d’activation des échantillons de GeSn et des puits quantiques de GaSb, paramétrées avec les modèles 1P et 2P.

Concernant l’interprétation physique des énergies d’activation trouvées dans ce travail, j’analyse deux hypothèses : La première les attribue à l’écart entre le gap direct et indirect. Je considère le cas des échantillons fi-13.1% et fi-15.9%, où $\Delta E_{gL-g\Gamma}$ sont respectivement 60 meV et 93 meV. Aucune valeur de Ea dans les deux modèles correspond à cet écart. Cela suggère que l’énergie d’activation sondée ici ne vient pas de l’écart entre le gap direct et indirect. Comme les valeurs théoriques dépendent des potentiels de déformation choisis, cette hypothèse sera revisitée dans la partie I.3.3, avec la variation du signal de PL sur le matériau plus relaxé, qui présente un écart de gap plus important.

La deuxième hypothèse attribue les énergies d’activation aux centres de recombinaison non-radiative, notamment aux dislocations et aux défauts cristallins qui apparaissent lors de la croissance des couches GeSn. Elle implique que la position relative des niveaux d’énergie des centres de recombinaison ne varie pas beaucoup en fonction de la concentration ou de la déformation résiduelle de GeSn.

I.3.3 Photoluminescence des micro-disques GeSn

Pour relaxer la compression résiduelle dans GeSn, une approche est d’enlever le substrat virtuel de Ge qui génère la contrainte dans GeSn. Dans ce cas, une recette de sous-gravure sélective a été utilisée : Elle laisse intacte la couche active et enlève en même temps le substrat de Ge plus les couches de GeSn à faible concentration. L’exemple d’une telle structure est le micro-disque, présenté sur la **figure I.12 (a)** : La sous-gravure sépare le micro-disque en deux parties, avec le bord suspendu, plus relaxé et le centre encore lié avec le substrat de Ge, qui garde la compression résiduelle initiale. Dans le cas de l’échantillon fi-15.9%, ce sont le substrat de Ge et la couche GeSn 7.1% qui sont enlevés.

Les étapes de fabrication sont illustrées sur la **figure I.12 (b)** : Un masque photorésistif est d’abord étalé sur la surface de l’échantillon. Ensuite, le motif des micro-disques - dessiné avec le logiciel KLayout - est transféré sur l’échantillon GeSn pour la lithographie du faisceau d’électron (*e-beam*). Ensuite, une gravure anisotropie avec la combinaison de gaz Cl_2/N_2 est réalisée. La couche GeSn est ensuite sous-gravée sélectivement avec une recette de CF_4 . La résine photosensible est finalement enlevée dans un plasma O_2 . La fabrication des objets que j’ai étudiés pendant ma thèse a été réalisée par Nicolas Pauc, Mathieu Bertrand, Jérémie Chrétien, Laurent Milord et Alban Gassenq du laboratoire CEA-Irig/Sinaps.

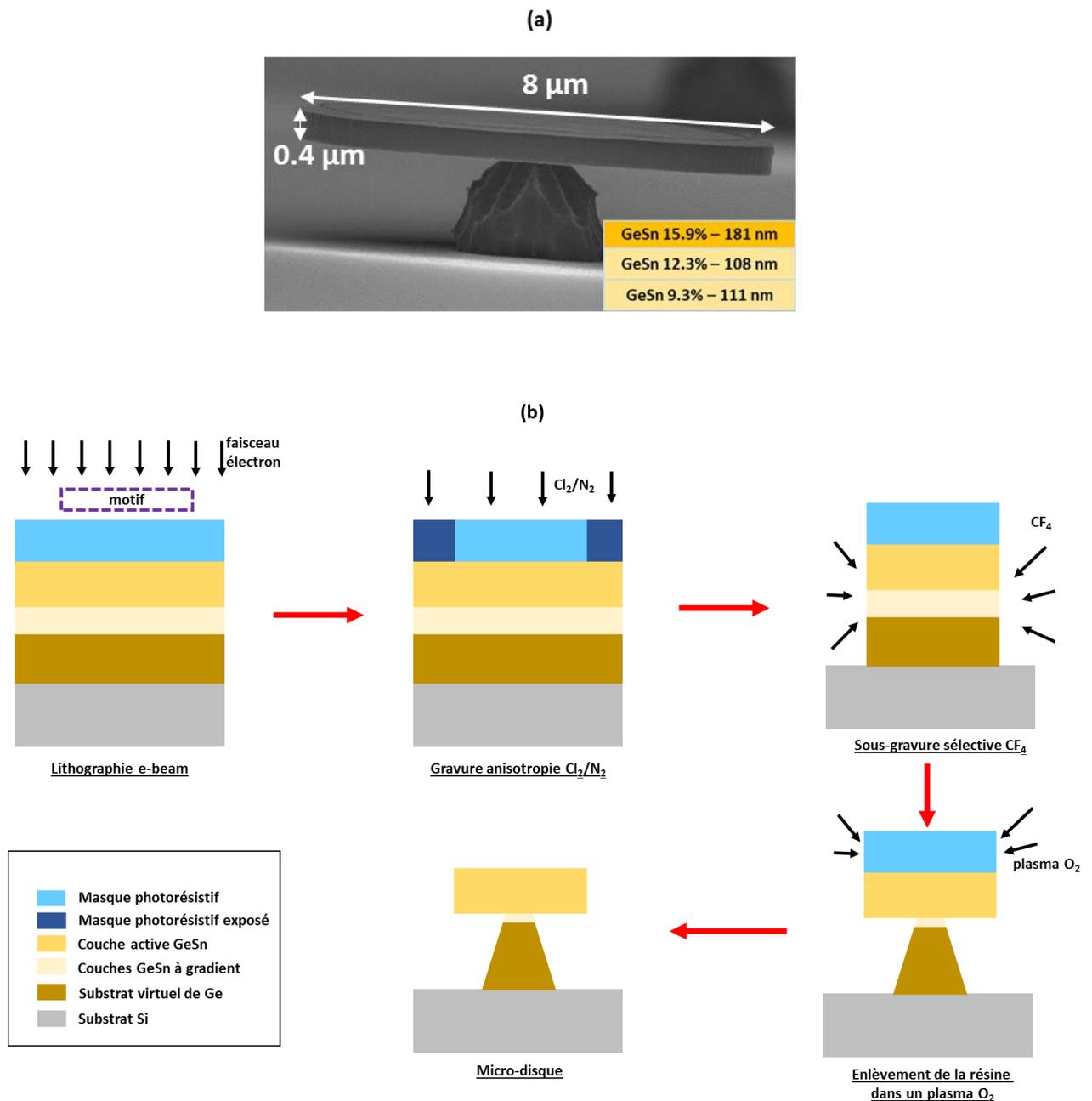


FIGURE I.12 – (a) L'image MEB (microscopie électronique à balayage) d'un micro-disque fabriqué sur l'échantillon fi-15.9%, avec la structure des couches de la partie relaxée. (b) Schéma des étapes de fabrication.

La **figure I.13 (a)** présente la photoluminescence à 15 K des micro-disques fi-13.1% et fi-15.9%, de 400 nm d'épaisseur. Dans chaque cas, deux pics sont détectés : L'un à faible longueur d'onde qui correspond au centre du micro-disque sous compression biaxiale (100); l'autre à grande longueur d'onde qui correspond à la relaxation au bord du micro-disque.

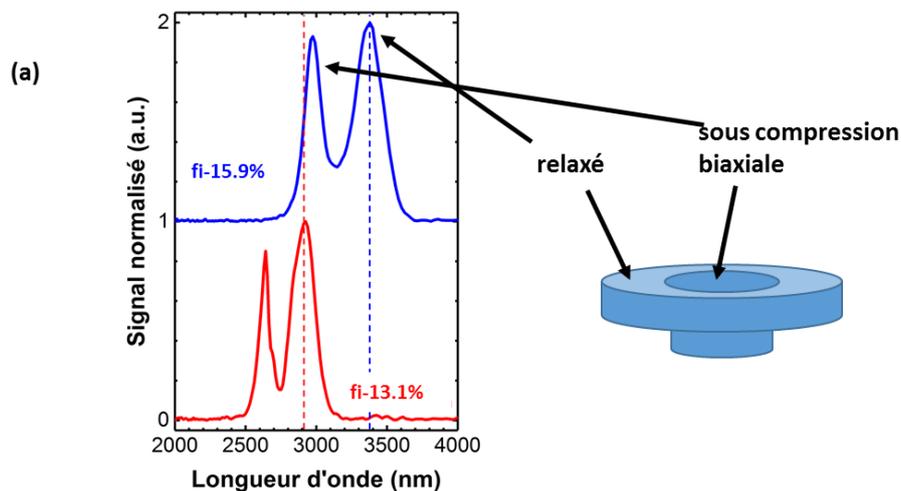
J'ai utilisé la spectroscopie Raman pour caractériser l'état de déformation du micro-disque. Son principe se trouve dans la diffusion inélastique des photons à travers des phonons. Il y a donc un échange d'énergie entre ces deux quantités : Les photons diffusés peuvent transmettre une portion de son énergie pour exciter une mode de vibration (équivalent à l'émission d'un phonon). Dans ce cas, on parle de la

diffusion Stokes. Au contraire, ils peuvent également absorber un phonon pour augmenter son énergie, d'où la *diffusion anti-Stokes*. Pour le banc de spectroscopie Raman utilisé dans ce travail, réalisé par Denis Rouchon de CEA-Leti, c'est la diffusion Stokes qui est utilisée pour caractériser le matériau. La position du pic Raman d'un matériau dépend de la déformation appliquée, avec un déplacement vers les hautes énergies sous compression biaxiale :

$$\Delta\omega = b\varepsilon_{biaxial} \quad (I.3.3)$$

avec $\Delta\omega$ le décalage par rapport au cas relaxé et b un coefficient de proportion qui est négatif. La **figure I.13 (b)** présente la spectroscopie Raman réalisée sur un micro-disque de l'échantillon fi-15.9%, excité par un laser à 532 nm. J'ai scanné le micro-disque à quatre positions entre le centre et le bord : La relaxation du matériau est confirmée par un décalage du pic Raman vers les faibles nombres d'onde. Supposons le bord du micro-disque complètement relaxé, je trouve $b = -569.5 \text{ cm}^{-1}$ pour GeSn 15.9%. Bien entendu, il peut persister une faible compression dans la couche GeSn 15.9%, en raison d'une distribution non-homogène de contrainte dans un empilement de trois couches – GeSn 15.9%, 12.3% et 9.3% au bord du micro-disque.

A cause de la faible profondeur de pénétration des photons à 532 nm dans Ge (entre 19.2 nm et 32 nm) [48], supposons que GeSn a un caractère similaire, on ne peut sonder que les couches GeSn près de la surface. Pour les couches épaisses ep-13% et ep-15.1%, ou la couche active est couverte par une bi-couche GeSn/SiGeSn à l'interface, cette méthode va sonder la déformation de cette bi-couche au lieu de la couche active. Les méthodes basées sur l'analyse à haute résolution des figures de diffraction, comme la diffraction des rayons X sur les lignes de synchrotron ou la diffraction par rotation du faisceau d'électron dans le microscope électronique (N-PED – *Nanobeam Precession Electron Diffraction*) seront plus adaptées pour caractériser l'état de déformation dans un tel échantillon.



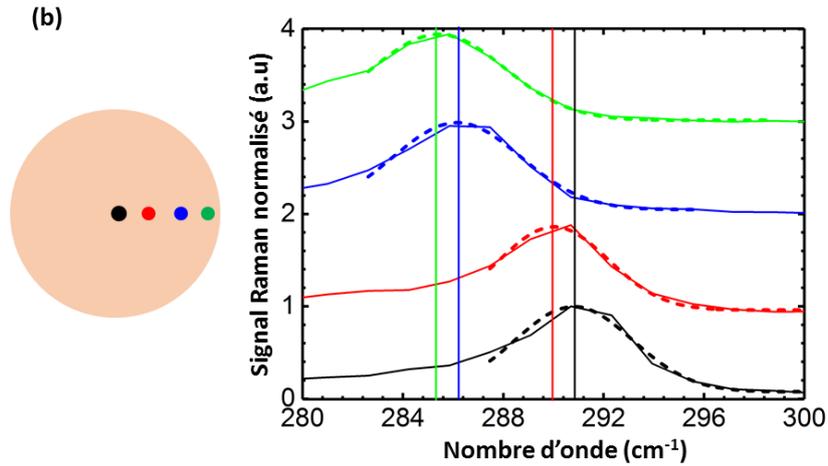


FIGURE I.13 – (a) La photoluminescence à 15 K des micro-disques fi-13.1% et fi-15.9%. (b) Les spectres Raman le long du rayon du micro-disque fi-15.9%, avec un décalage vers les faibles nombres d’onde quand la couche active relaxe.

J’ai mesuré ensuite la variation en température de la photoluminescence sur le micro-disque fi-13.1%, avec le signal intégré calculé pour le centre et le bord. La **figure I.14 (a)** montre la variation de la photoluminescence entre 10 K et 160 K. Sur le pic du centre à 2625 nm, deux raies d’absorption de l’eau de l’atmosphère apparaissent à 2600 nm et 2675 nm et modulent la forme spectrale. Les positions de ces deux raies sont vérifiées avec le spectre d’une lampe *globalar* – une source thermique avec un filament de SiC – sur la **figure I.14 (b)**. Les profils de variation du signal de PL intégré au centre et au bord du micro-disque sont similaires (**figure I.14 (c)**). Or l’écart théorique de $\Delta E_{gL-g\Gamma}$ donne une différence entre le centre (60 meV) et le bord (110 meV - avec l’hypothèse d’une relaxation complète). Cette remarque suggère encore une fois que la variation du signal de PL en fonction de la température dans ces échantillons est contrôlée par les centres de recombinaison non-radiative.

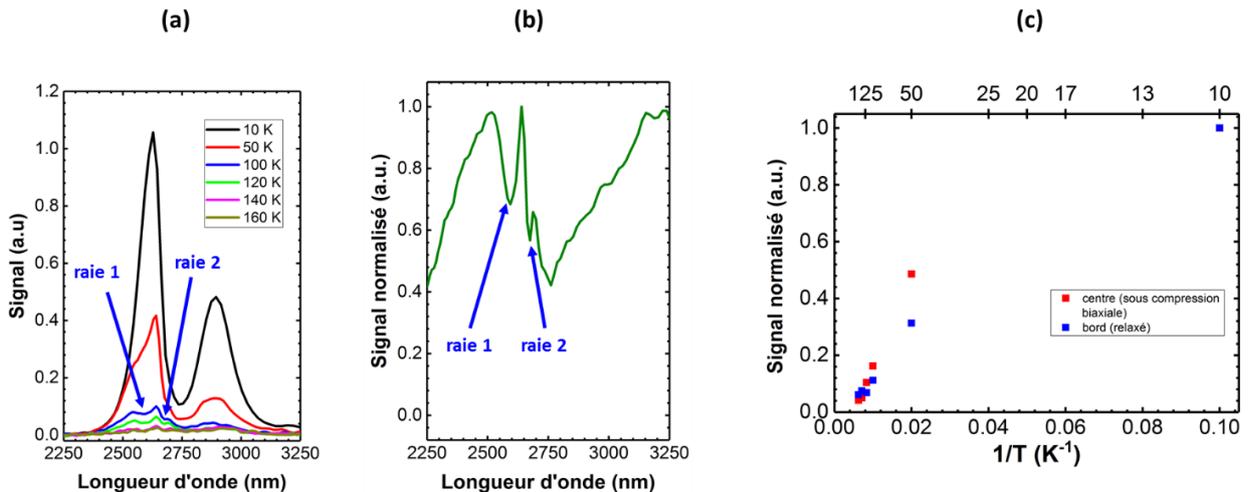


FIGURE I.14 – (a) Les photoluminescences du micro-disque fi-13.1% entre 10 K et 160 K, avec la présence des deux raies d’absorption de l’eau de l’atmosphère. (b) Le spectre de référence d’une lampe *globalar*. (c) Les variations du signal de PL en fonction de la température au centre et au bord du micro-disque.

I.4 Conclusion

Dans ce chapitre, j'ai travaillé sur les couches GeSn, obtenues au moyen d'une épitaxie hors équilibre thermodynamique: Elle a été réalisée à basse température avec une grande vitesse de croissance. Les caractérisations DRX et EDX révèlent deux propriétés de ces couches :

- Un enrichissement de Sn apparaît lors de l'épitaxie, ce qui permet d'obtenir des couches GeSn riches en Sn (jusqu'à 15.9% de Sn).
- Des compressions résiduelles en biaxe (100) existent dans toutes les couches GeSn.

J'ai utilisé le modèle des potentiels de déformation pour estimer la variation du gap direct et indirect de GeSn en fonction de la concentration de Sn et de la déformation appliquée. La photoluminescence est ensuite utilisée pour estimer le gap direct de GeSn. Les premières caractérisations sur les couches GeSn nominales montrent une émission dans la gamme moyen-IR, qui varie de 2000 nm (GeSn 10%) à 3000 nm (GeSn 15.9%).

Les couches GeSn avec la concentration de Sn entre 13% et 15.9% donnent des variations similaires du signal de photoluminescence, qui diminuent avec la température. Selon les études dans [24], [44], cela signifie le comportement du matériau à gap direct. Pourtant, l'interprétation de ces courbes avec un modèle d'Arrhenius donne des énergies d'activation qui sont différentes de l'écart entre le gap direct et le gap indirect dans ces matériaux.

Pour découpler l'effet de la concentration de Sn et de la contrainte résiduelle sur la réponse spectrale de GeSn, j'ai étudié la photoluminescence des micro-disques GeSn, dont la zone au bord est relaxée grâce à une sous-gravure chimique. Le pic de photoluminescence se décale vers les grandes longueurs d'onde quand le matériau est relaxé (2900 nm pour GeSn 13.1% et 3400 nm pour GeSn 15.9%), présentant la même tendance comparée aux prédictions théoriques.

Les variations du signal de photoluminescence en fonction de la température sont similaires entre un matériau sous compression résiduelle et un matériau relaxé. Avec les observations déjà faites sur les couches GeSn nominales, cela suggère que l'énergie d'activation estimée dans le modèle d'Arrhenius est indicative de la présence des mécanismes de recombinaison non-radiative dans les couches GeSn. Ce type de recombinaison peut être un des facteurs principaux qui limitent la performance des lasers GeSn.

Comme un matériau à gap direct favorise la présence du gain optique, je cherche maintenant à la démontrer avec l'effet laser dans les micro-cavités GeSn riches en Sn, par pompage optique.

Chapitre II. Effet laser dans les micro-cavités GeSn

Introduction

Mentionnés dans l'introduction générale, les premiers lasers GeSn ont des concentrations de Sn entre 8.5% et 12.5%. Avec des couches GeSn plus riches en Sn obtenues dans le chapitre II -entre 13% et 15.9% de Sn – la démonstration de l'effet laser dans ces couches présentera un grand intérêt : Il permet d'abord d'analyser la performance du laser GeSn sur une large gamme de concentration de Sn, puis extraire les stratégies d'optimisation.

Dans ce chapitre, j'utilise plusieurs types de micro-cavité pour sonder l'effet laser dans les couches GeSn. Je commence par expliquer les modifications réalisées sur le banc de spectroscopie FTIR et le choix des micro-cavités. Ensuite, les études sur l'effet laser seront détaillées pour les trois échantillons entre 13% et 16% de Sn : fi-15.9%, ep-15.1%, ep-13%. Je synthétise les tendances observées à la fin de ce chapitre.

II.1 Méthodologie et le choix des cavités

II.1.1 Rappel succinct sur l'effet laser

Dans un système de deux niveaux d'énergie $E1$ et $E2$ (**figure II.1 (a), (b)**), l'arrivée d'un photon provoque soit une absorption stimulée – un électron du niveau $E1$ absorbe ce photon pour passer au niveau supérieur $E2$, soit une émission stimulée - un électron du niveau $E2$ émet un photon pour descendre au niveau $E1$ et on se trouve à la fin avec deux photons cohérents. Dans le cas où le nombre d'électrons sur le niveau $E2$ est supérieur au niveau $E1$, un phénomène de cascade se forme et le nombre de photons augmente après avoir traversé le milieu optique. Si une cavité optique est ensuite utilisée pour créer plusieurs allers-retours des photons, l'effet laser - *Light Amplification by Stimulated Emission Radiation* - apparaît : Le faisceau de lumière est amplifié plusieurs fois avant de sortir de la cavité. L'émission laser a lieu quand le gain net optique du matériau égalise la perte intrinsèque de la cavité.

Pour remplir les niveaux supérieurs et créer une inversion de population, deux méthodes existent : Le pompage optique, ou le pompage électrique. La variation du signal de sortie P_{sortie} du laser en fonction de la puissance de pompe P_{pompe} – la caractéristique laser – s'identifie avec une puissance de seuil laser (P_{seuil}) et trois régimes (**figure II.1 (c)**) :

- Régime sous seuil I ($P_{\text{pompe}} < P_{\text{seuil}}$), ou l'effet laser n'existe pas. L'émission spontanée et stimulée peuvent coexister.
- Régime laser II ($P_{\text{pompe}} > P_{\text{seuil}}$), ou l'effet laser existe et P_{sortie} augmente linéairement avec P_{pompe} .
- Régime de saturation III (*roll-over*), ou le signal du laser tend à saturer, voire diminuer quand P_{pompe} continue à augmenter.

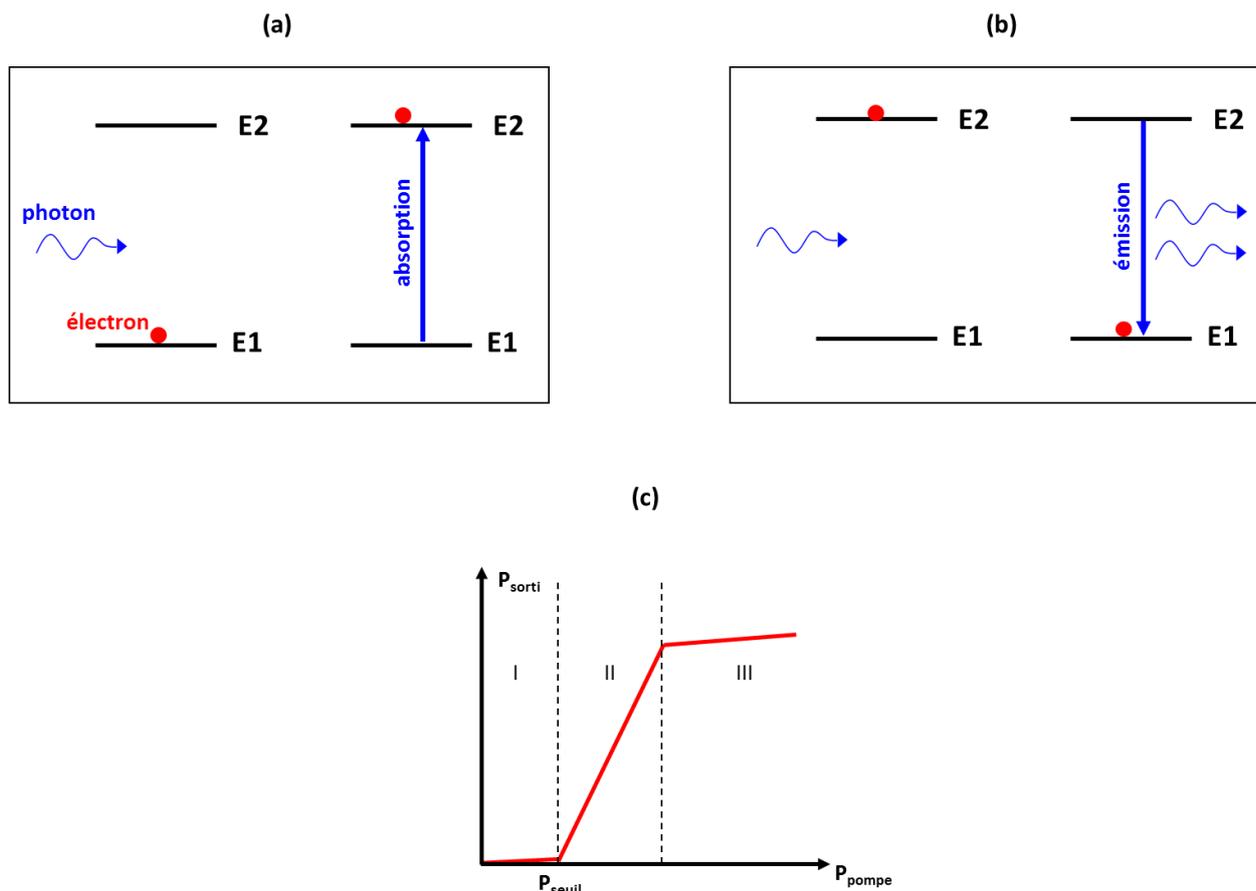


FIGURE II.1 – Mécanisme de (a) l’absorption et de (b) l’émission stimulée par la transition d’un électron entre les deux niveaux d’énergie $E1$ et $E2$, suite de l’arrivée d’un photon. (c) La caractéristique de $P_{\text{pompe}} - P_{\text{sortie}}$ d’un laser.

L’étude en détail des mécanismes d’absorption et d’émission stimulée dans un matériau semi-conducteur sera présentée dans le chapitre III, avec la modélisation du gain optique de GeSn.

II.1.2 Méthodologie

Pour étudier l’effet laser dans GeSn, j’ai utilisé la même approche reportée dans [25]–[27] : Le pompage optique par un laser en mode pulsé, autrement dit capable d’émettre des pulses laser à haute puissance. Le laser Nd:YAG de Teem-Photonics, émettant à 1064 nm a été choisi, avec une fréquence de fonctionnement (f_{laser}) à 51 kHz et une largeur de pulse (Δt_{pulse}) à 0.6 ns. Le même banc de spectroscopie FTIR du chapitre I est utilisé, avec le signal de sortie synchronisé directement à la fréquence de fonctionnement du laser de pompe, au moyen d’une photodiode (**figure II.2**).

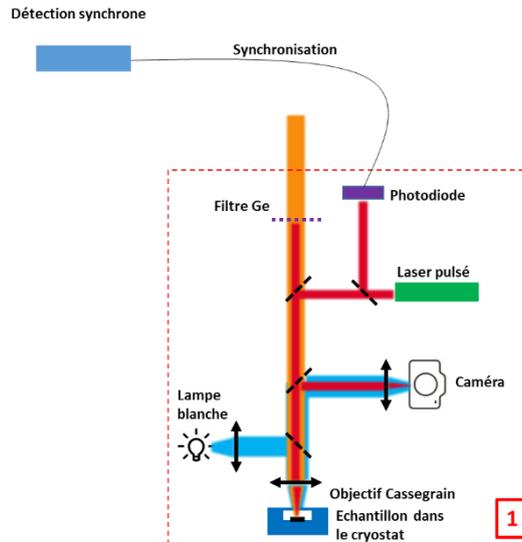


FIGURE II.2 – Schéma du bloc 1 dans le cas d'une caractérisation de l'effet laser par pompage optique. La synchronisation se fait avec une photodiode dans ce cas.

Au cours de cette étude, des modifications sont apportées sur le banc de caractérisation pour différentes applications. Elles concernent les trois éléments :

- Le photodétecteur : J'ai utilisé, selon les disponibilités, soit un photodétecteur InSb, soit un photodétecteur à avalanche CdHgTe - fabriqué par Johan Rothman du laboratoire CEA-Leti/LIR. Ce dernier détecte jusqu'à 3700 nm.
- La méthode de pompage optique et de collection du signal : Deux configurations en fibre optique ou en champ libre sont utilisées.
- Le diamètre de la lame séparatrice : Deux valeurs $\varnothing_{lame} = 25.4$ mm ou 50.8 mm sont utilisées.

Le choix de la configuration sera détaillé et expliqué pour chaque étude, avec un tableau récapitulatif à la fin de ce chapitre.

II.1.3 Le choix des cavités optiques

Avec l'objectif premier de démontrer l'effet laser dans les couches GeSn riches en Sn, j'ai visé d'abord une cavité qui a conjointement un grand facteur de qualité Q – qui limite la perte intrinsèque du mode optique – et une large gamme de longueur d'onde de résonance (*multi-mode*) pour avoir un bon recouvrement entre la courbe de gain optique des matériaux et les modes optiques. Les cavités micro-disques ont été donc choisies, avec la présence des modes de galerie qui favorisent ces deux conditions. Ils se propagent sur le périmètre du micro-disque et se reflètent consécutivement sur les surfaces concaves à l'interface GeSn-air, au bord de la cavité (**figure II.3**).

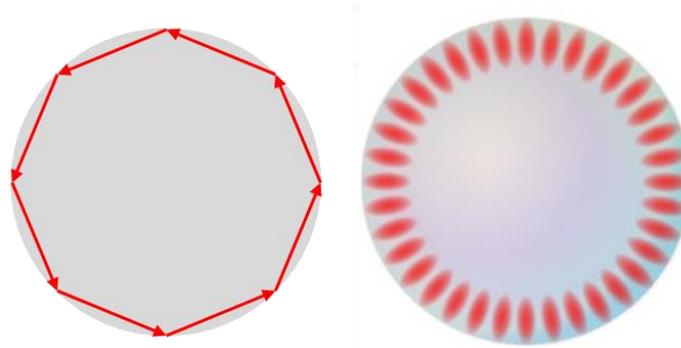


FIGURE II.3 – Le mode de galerie dans les cavités micro-disques.

Une telle cavité implique une émission laser dans le plan. Pourtant, il faut noter que pour le banc de spectroscopie FTIR utilisé dans ce travail, le choix du cryostat ne permet qu'un pompage et une collection perpendiculaire à ce plan : Je ne collecte que des fuites du faisceau émis, diffractées à travers des rugosités en surface. Cela va limiter l'intensité du signal détecté, et peut poser des problèmes sur la limite de détection à faible puissance de pompe. Je me suis donc intéressé à des cavités planaires mais aussi capables d'émettre du signal hors du plan.

Dans ce contexte, j'ai choisi d'étudier en parallèle avec les micro-disques, les cristaux photoniques (CP) aux modes lents. Le concept du cristal photonique est lié à un milieu diélectrique périodique ou l'équation de Maxwell :

$$\nabla \times \left(\frac{1}{\varepsilon(\mathbf{r})} \nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}) \right) = \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{H}(\mathbf{r}) \quad (II.1.1)$$

définit la notion d'une structure de bande photonique. $\varepsilon(\mathbf{r})$, $\mathbf{H}(\mathbf{r})$ sont respectivement la distribution de la constante diélectrique et du champ magnétique, $\hbar\omega$ est l'énergie du mode photonique. Les modes lents sont des modes photoniques dont la dérivée $\frac{dE}{dk}$ s'annule (**figure II.4 (a)**). Cela signifie l'annulation de leur vitesse de groupe, ce qui augmente le temps d'interaction entre le photon et le milieu de gain – un effet bénéficiaire pour l'émission laser. Les travaux de [49], [50] montrent une augmentation du signal collecté hors du plan sur les couches Si micro-structurées, à travers la présence des modes lents au point Γ . L'effet laser a été reporté dans les cristaux photoniques aux modes lents non seulement au point Γ [51], [52], mais aussi à d'autres vecteurs d'onde dans l'espace réciproque [53].

Comme les structures de bande électronique, la notion du gap photonique décrit une gamme d'énergie où aucun mode photonique n'existe. Avec une conception bien paramétrée, le cristal photonique peut jouer le rôle d'un miroir dans les micro-cavités. On parle dans ce cas des cavités à défaut, par exemple à défaut hexagonal H_n (avec n le nombre des anneaux de trou d'air enlevés) ou à défaut linéaire L_n (avec n le nombre des trous enlevés). Dans ce travail, j'ai étudié aussi l'effet laser dans les cavités H_4 (**figure II.4 (c)**). Comme les micro-disques, les cavités à défaut sont multi-modes.

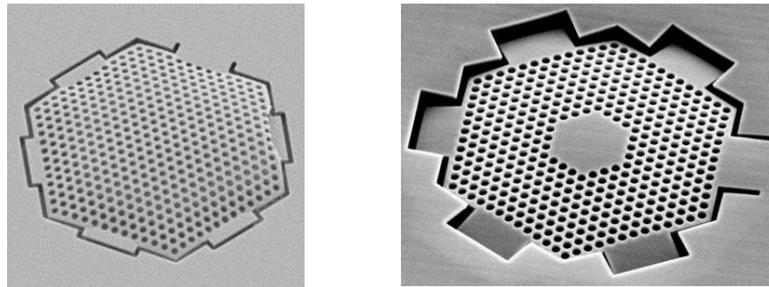
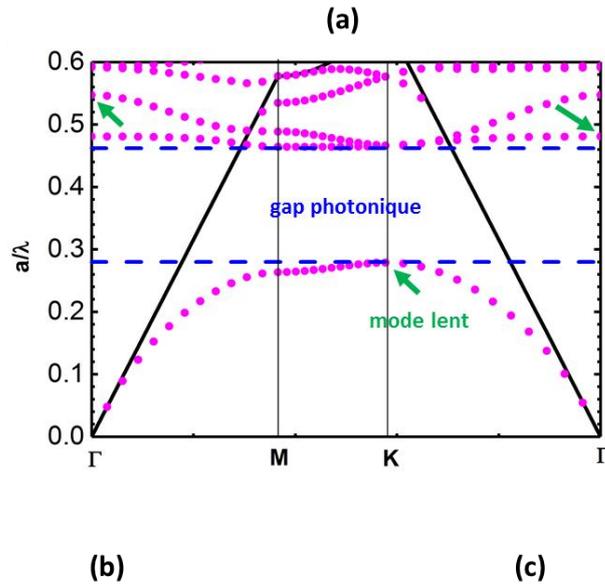


FIGURE II.4 – (a) La structure de bande des modes quasi-transverses électriques (quasi-TE) d'un cristal photonique hexagonal avec les motifs de trou d'air. (b) Un cristal photonique GeSn au mode lent. (c) Une cavité GeSn à défaut hexagonal H4.

II.2 Effet laser dans l'échantillon GeSn fi-15.9%

II.2.1 Micro-disque

La première caractérisation sur le micro-disque GeSn fi-15.9% a été réalisée par Vincent Calvo et Vincent Reboud à l'institut Paul Scherrer (PSI) à Villigen, sur le banc de spectroscopie FTIR construit par Richard Geiger et Hans Sigg. Dans cette configuration, un laser pulsé à 1064 nm, avec $f_{laser}=17$ kHz et $\Delta t_{pulse}=5$ ns a été choisi comme le laser de pompe. Le pompage et la collection du signal ont été faits en champ libre, ce qui entraîne un profil gaussien d'intensité pour le spot laser. Sa largeur à mi-hauteur (FWHM – *Full Width at Half Maximum*) est estimée à $7.8 \mu\text{m}$. Le micro-disque choisi a pour diamètre $\phi_{disque}=8 \mu\text{m}$ (**figure II.5 (a)**), suffisamment couvert par le spot laser. Comme présenté dans le chapitre I, le bord du micro-disque est sous-gravé pour relaxer le matériau, ce qui étend donc l'écart entre le gap direct et indirect, et favorise la présence du gain optique sur la zone où les modes de galerie se localisent. Un spectromètre FTIR commercial de Bruker a été utilisé pour enregistrer l'interférogramme du signal optique.

Ils ont observé l'effet laser à 25 K (**figure II.5 (b)**) : La forme du spectre varie, avec l'émergence des pics fins quand la puissance de pompe augmente. La caractéristique $P_{pompe} - P_{sortie}$ montre la présence des trois régimes : Régime sous seuil (I), régime linéaire de l'effet laser (II) et régime de saturation. Un

comportement multi-mode est observé quand P_{pompe} augmente, avec les modes laser distribués entre 2900 et 3200 nm. Ici, P_{seuil} est évalué à 377 kW/cm^2 , en prenant la superposition entre les régimes I et II. Pourtant, en regardant le spectre obtenu vers 600 kW/cm^2 , on constate que le pic laser est très faible en intensité et se trouve quasiment au même niveau que la photoluminescence de la cavité. La collection non-optimale hors du plan dans le cas du micro-disque peut entraîner des écarts entre l'évolution du signal sur la courbe $P_{pompe} - P_{sortie}$ et celle du spectre laser. Pour les puissances de pompe près du seuil, le signal de laser collecté peut être comparable, voire inférieur à la photoluminescence du matériau ; le pic laser n'apparaît pas sur le spectre optique. Il n'émerge qu'avec des puissances supérieures, quand le signal laser augmente significativement comparé à la photoluminescence.

Dans cette caractérisation, l'effet laser a été observé jusqu'à 150 K, déjà supérieure à des valeurs de T_{max} reportées jusqu'en 2017. À côté des propriétés électroniques du matériau, il faut noter que le protocole expérimental peut aussi influencer T_{max} : Sur le bord du micro-disque, les couches GeSn sont suspendues dans l'air, ce qui entraîne une mauvaise évacuation thermique. L'utilisation d'un laser avec un grand ratio entre la largeur et la période de la pulse ($\frac{\Delta t_{pulse}}{T_{pulse}} = 8.5 \cdot 10^{-5}$) peut chauffer le matériau. Il est donc intéressant de tester avec un laser de pompe ayant un ratio $\frac{\Delta t_{pulse}}{T_{pulse}}$ inférieur pour étudier cette hypothèse.

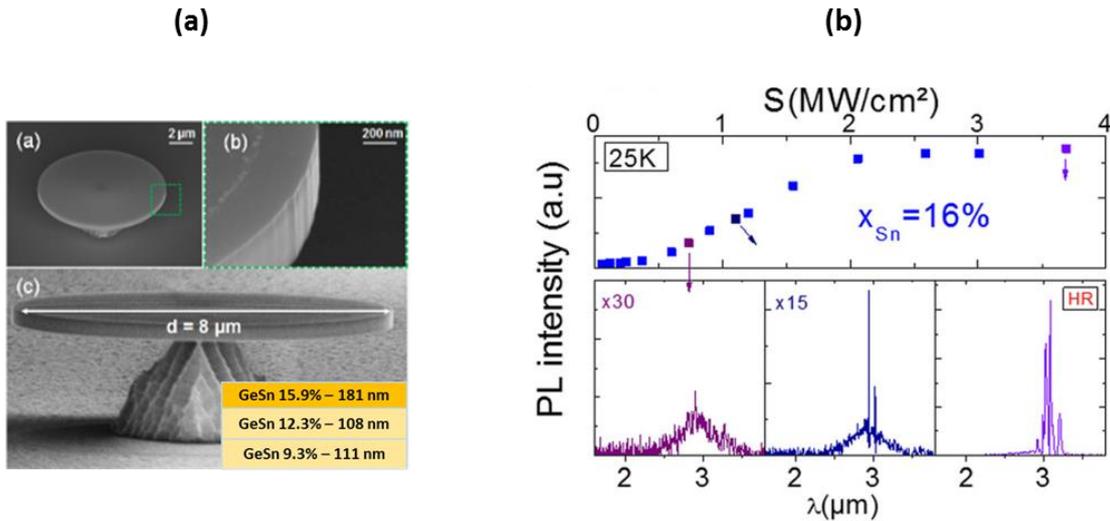


FIGURE II.5 –(a) L'image MEB du micro-disque pris pour l'étude de l'effet laser, avec la composition des couches GeSn au bord. (b) La caractéristique $P_{pompe} - P_{sortie}$ et l'évolution des spectres laser à 25 K [54]. La concentration de Sn dans la couche active est ici arrondie à 16%

Avec le laser Nd:YAG présenté dans la partie II.1.2 dont $\frac{\Delta t_{pulse}}{T_{pulse}} = 3.06 \cdot 10^{-5}$, donc 2.78 fois inférieur au cas précédent, j'ai refait la caractérisation de l'effet laser selon la température. Une fibre optique en Silice est utilisée pour guider le faisceau du laser de pompe, alors qu'une fibre en InF₃ ($\varnothing_{fibre} = 100 \mu\text{m}$) est utilisée pour collecter le faisceau émis dans le moyen-IR. Avec un objectif Cassegrain de distance focale $f = 8 \text{ mm}$, le diamètre du spot laser \varnothing_{spot} sur l'échantillon est estimé à 12 μm. La lame séparatrice $\varnothing_{lame} = 25.4 \text{ mm}$ était installée dans l'interféromètre de Michelson. Le faisceau

émis est focalisé sur le photodétecteur CdHgTe à travers une lentille asphérique ZnSe avec une distance focale $f=25$ mm.

En raison des dégradations sur l'échantillon original, un nouvel échantillon de micro-disques fi-15.9% a été préparé, en utilisant les mêmes recettes de fabrication. Cette fois-ci, j'ai trouvé une nouvelle valeur de T_{max} à 180 K, avec la caractéristique $P_{pompe}-P_{sortie}$ et l'évolution des spectres laser montrés sur la **figure II.6** : P_{seuil} augmente vers 625 kW/cm^2 . Le mode laser principal se décale à 3200 nm, en relation avec la réduction du gap direct en fonction de la température. Ici, l'intensité du laser diminue considérablement; on peut observer la photoluminescence du matériau à côté du mode laser. A 200 K, aucun mode n'est observé, l'effet laser n'a plus lieu.

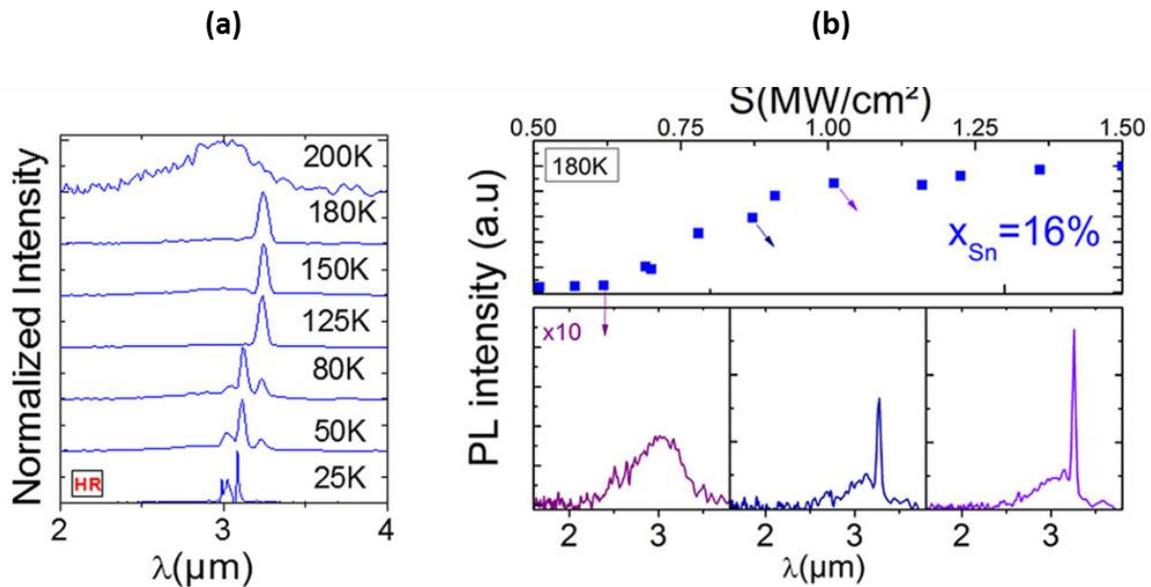


FIGURE II.6 – (a) L'évolution des spectres laser entre 25 K et 200 K. Les spectres entre 50 K et 200 K sont obtenus à basse résolution. (b) La caractéristique $P_{pompe} - P_{sortie}$ et l'évolution des spectres laser à 180 K [54]

J'attribue l'augmentation de 30 K sur T_{max} entre deux caractérisations à un ratio $\frac{\Delta t_{pulse}}{T_{pulse}}$ plus favorable. Pourtant, l'utilisation de deux échantillons différents peut avoir aussi un effet sur les résultats de caractérisation, malgré la similarité du matériau et des recettes choisies pour la fabrication. Comparé aux micro-disques de 8.5% et 12.5% de Sn dans [26], T_{max} augmente de 80 K -130 K à 180 K dans ce travail. En même temps, le seuil à basse température augmente aussi de $125 - 220 \text{ kW/cm}^2$ à 377 kW/cm^2 . Concernant le premier point, la température semble augmenter avec la concentration de Sn. Il faut noter aussi que c'est la température du cryostat qui est mesurée. La température réelle de l'échantillon doit être supérieure à cette valeur, et dépend de l'échauffement créé par le laser de pompe. Le vrai écart de T_{max} peut montrer donc des différences significatives par rapport à ce qu'on observe ici. De l'autre côté, une densité de défauts en volume plus importante en fonction de la concentration de Sn et/ou des surfaces non-passivées peuvent dégrader le seuil laser.

II.2.2 Cristal photonique à mode lent

J'ai paramétré le cristal photonique pour qu'il y ait des modes lents dans la même gamme de longueur d'onde ou l'effet laser avait été observé dans les micro-disques. La forme hexagonale a été choisie pour la membrane photonique, avec la période $a=1.4\ \mu\text{m}$, le diamètre des trous $\phi_{\text{trou}}=0.9\ \mu\text{m}$, l'épaisseur $h_{CP}=0.38\ \mu\text{m}$ et la largeur de la membrane $l_{CP}=34.5\ \mu\text{m}$, mesurés sur les images MEB (**figure II.7**). Cette largeur est sous-estimée, en raison d'une surface légèrement courbée du cristal photonique, provoquée par la libération de contrainte dans l'empilement.

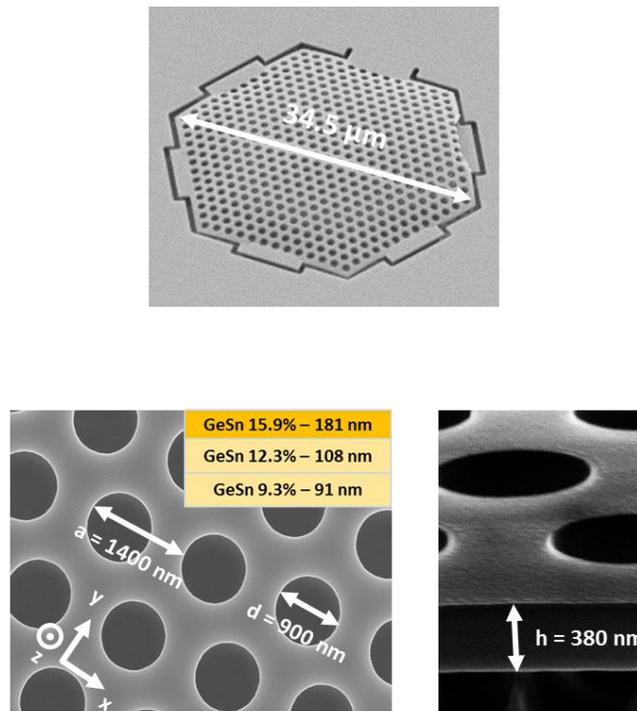


FIGURE II.7 – Les paramètres géométriques et la composition des couches du cristal photonique à mode lent.

Deux modifications ont été apportées lors des mesures optiques :

- J'ai remplacé le photodétecteur CdHgTe par le photodétecteur InSb, en raison d'un problème sur les points de soudure entre la puce et le circuit électronique du premier. La lentille ZnSe ($f=25\ \text{mm}$) a été donc aussi remplacée par une lentille CaF₂ ($f=100\ \text{mm}$) pour s'adapter à l'angle d'ouverture du photodétecteur InSb (14°).
- J'ai enlevé la fibre InF₃. La collection du signal est réalisée maintenant en champ libre. Le but de cette modification est de voir si je peux optimiser la collection en limitant les pertes par le couplage à l'entrée de la fibre InF₃. Une fibre optique avec $\phi_{\text{fibre}}=100\ \mu\text{m}$ a été utilisée pour coupler le laser de pompe. Avec un objectif de Cassegrain de distance focale $f=13.3\ \text{mm}$, ϕ_{spot} se trouve à $40\ \mu\text{m}$, couvrant bien la surface du cristal photonique.

L'effet laser, avec un seul mode de résonance à $2880\ \text{nm}$ a été observé sur ce cristal photonique. Les résultats sont détaillés sur la **figure II.8** : Sous une même puissance de pompe $P_{\text{pompe}}=629\ \text{kW}/\text{cm}^2$, le pic laser existe jusqu'à $60\ \text{K}$. L'évaluation des spectres optiques à $90\ \text{K}$, entre $410\ \text{kW}/\text{cm}^2$ et 1245

kW/cm^2 , ne montre que la photoluminescence modulée de cette membrane et confirme la valeur T_{max} à 60 K. Pour les températures entre 15 K et 60 K, un comportement non linéaire est bien observé. Avec les caractéristiques $P_{\text{pompe}} - P_{\text{sortie}}$, j'ai évalué les seuils laser à $227 \text{ kW}/\text{cm}^2$, $286 \text{ kW}/\text{cm}^2$ et $340 \text{ kW}/\text{cm}^2$ pour respectivement les températures de 15 K, 35 K et 60 K. Les spectres à ces valeurs montrent une transition entre les régimes I et II, avec les niveaux de signal comparables entre le pic laser et la photoluminescence.

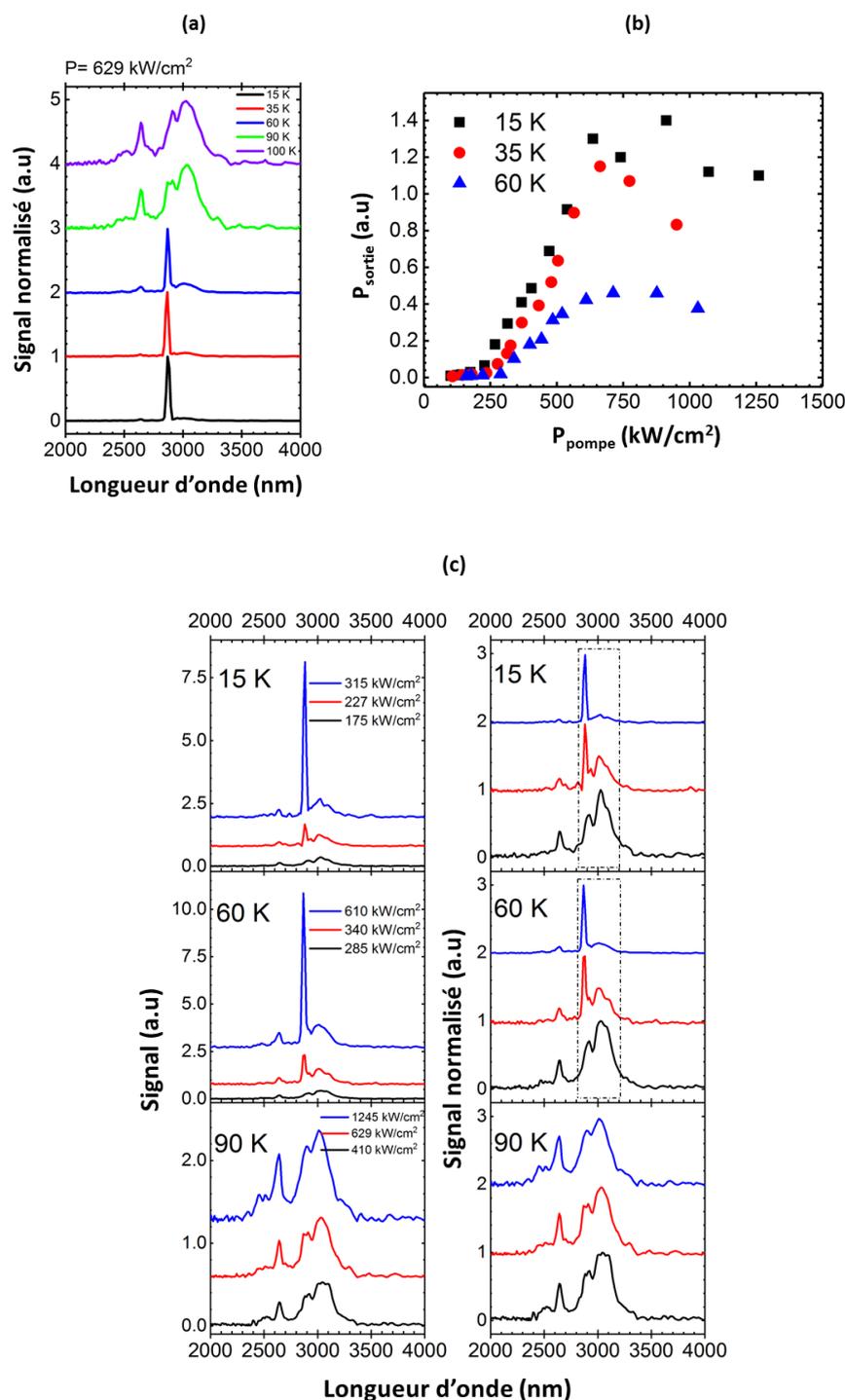


FIGURE II.8 – (a) L'évolution des spectres du cristal photonique à $629 \text{ kW}/\text{cm}^2$, entre 15 K et 90 K. (b) Les caractéristiques $P_{\text{pompe}} - P_{\text{sortie}}$ à 15 K, 35 K et 60 K. (c) L'évolution des spectres en fonction de P_{pompe} à 15 K, 60 K et 90 K.

J'ai projeté le spectre laser enregistré proche du seuil sur la structure de bande photonique quasi-TE (**figure II.9**). Le modèle de Andreani et Gerace [55] - construit sur une base mixte entre les ondes planes dans le plan et les ondes guidées - est utilisé : Il peut accélérer le calcul par rapport à la méthode d'expansion des ondes planes en 3D, grâce à la taille inférieure de la base vectorielle. L'indice réfractif des couches GeSn est pris à 4.22, extrait avec des mesures d'ellipsométrie réalisées par Christophe Licitra du CEA-Leti. Près de la position du mode laser, un mode lent existe au point K, avec une valeur de fréquence normalisée $a/\lambda=0.495$, légèrement décalée par rapport au mode laser. J'ai estimé ensuite l'incertitude du calcul introduite par les fluctuations sur la mesure des paramètres géométriques (période, diamètre des trous et épaisseur), choisis à ± 10 nm (**tableau II.1**). Le mode laser expérimental se trouve dans l'intervalle des modes lents en tenant compte de cette incertitude; j'attribue l'effet laser dans cette cavité à ce mode lent.

De plus, le pic de PL autour de 3000 nm se superpose avec un ensemble des modes lents rayonnés autour du point Γ et un mode lent guidé au point M. Ici, je ne peux pas conclure s'il représente un mode rayonné, ou si cela n'est que la photoluminescence du matériau.

J'attribue la valeur de T_{max} à 60 K - 3 fois inférieure comparée à celle du micro-disque - à l'absence des modes lents à plus faibles énergies, vu que les modes lents vers 3000 nm ne semblent pas avoir un facteur de qualité suffisant pour supporter l'effet laser. Quant à l'intensité du signal de sortie, je n'ai pas observé une différence significative par rapport au micro-disque, ce qui peut être expliqué par la position du mode lent, localisé dans les cônes de lumière : Le mode est donc bien guidé, avec peu de fuite hors du plan.

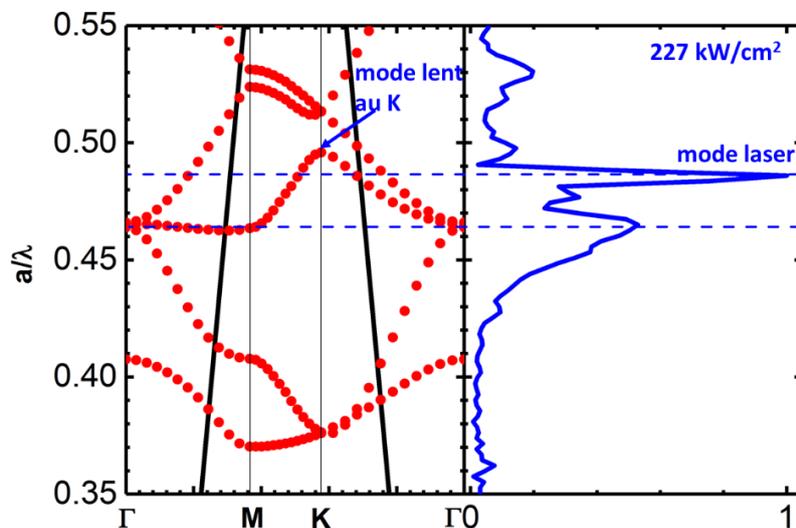


FIGURE II.9 – La projection du spectre laser au seuil sur la structure de bande quasi-TE du cristal photonique.

	Fréquence normalisée (a/λ)	
	Simulation	Mesure
Mode rayonné	0.465 ± 0.012	0.465 ± 0.002 (pic de PL)
Mode laser	0.495 ± 0.012	0.486 ± 0.002

TABLEAU II.1 – La comparaison entre les modes lents modélisés et les résultats expérimentaux.

II.3 Effet laser dans GeSn ep-15.1%

II.3.1 Micro-disque

Sur l'échantillon GeSn ep-15.1%, j'ai choisi un micro-disque avec $\phi_{disque} = 10 \mu\text{m}$ (**figure II.10 (a)**). La recette de gravure a laissé cette fois-ci un ensemble des couches GeSn/ SiGeSn de 850 nm d'épaisseur, avec la couche active plus épaisse comparé à GeSn fi-15.9%.

Les premiers résultats, obtenus avec le même banc de caractérisation détaillé dans la partie II.2.2 montrent des difficultés sur l'enregistrement du signal optique à faible puissance de pompe, qui approche la limite de détection de la détection synchrone. Ce problème existe non seulement sur ce micro-disque, mais aussi sur d'autres types de cavités caractérisées au CEA-Irig, par exemple des micro-ponts GeSn [56]. Pour cette raison, la lame séparatrice de l'interféromètre a été remplacée, avec un nouveau diamètre $\phi_{lame} = 50.8 \text{ mm}$ pour optimiser la collection du faisceau émis. Les modifications sont réalisées par Jérémie Chrétien et Vincent Calvo. J'ai utilisé la fibre Silice avec $\phi_{fibre} = 50 \mu\text{m}$ pour avoir un spot laser de $12 \mu\text{m}$ sur l'échantillon.

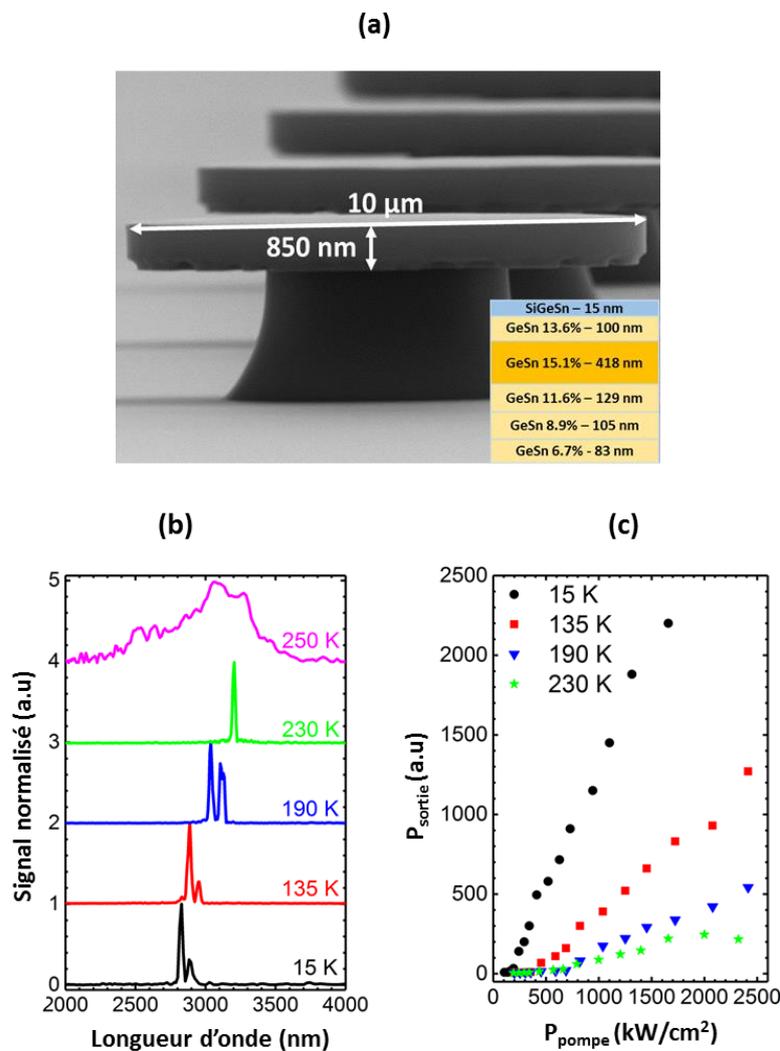


FIGURE II.10 – (a) Le micro-disque de l'échantillon GeSn ep-15.1%, avec la composition des couches au bord. Par rapport à l'image original dans [57], ici les concentrations de Sn sont déterminées par la méthode EDX. (b) L'évolution des spectres laser entre 15 K et 250 K. (c) Les caractéristiques $P_{pompe} - P_{sortie}$ entre 15 K et 230 K.

La performance du laser (**figure III.10 (b), (c)**), en termes du seuil à basse température et de la température maximale montre des progrès par rapport à l'échantillon fi-15.9% : A 15 K, P_{seuil} est évalué à 134 kW/cm²; T_{max} augmente jusqu'à 230 K. Avec la nouvelle lame, je suis arrivé à détecter et enregistrer la photoluminescence dans le régime sous seuil, montrant un comportement non-linéaire en fonction de P_{pompe} à 15 K et 230 K (**figure III.11 (a), (b)**). Les seuils à 15 K, 135 K et 190 K sont évalués à 134 kW/cm², 375 kW/cm² et 640 kW/cm². A 230 K, même si la caractéristique P_{pompe} - P_{sortie} montre un changement de pente à 550 kW/cm², le pic laser n'apparaît qu'à partir de $P=790$ kW/cm². J'ai choisi donc 790 kW/cm² comme le seuil laser à 230 K.

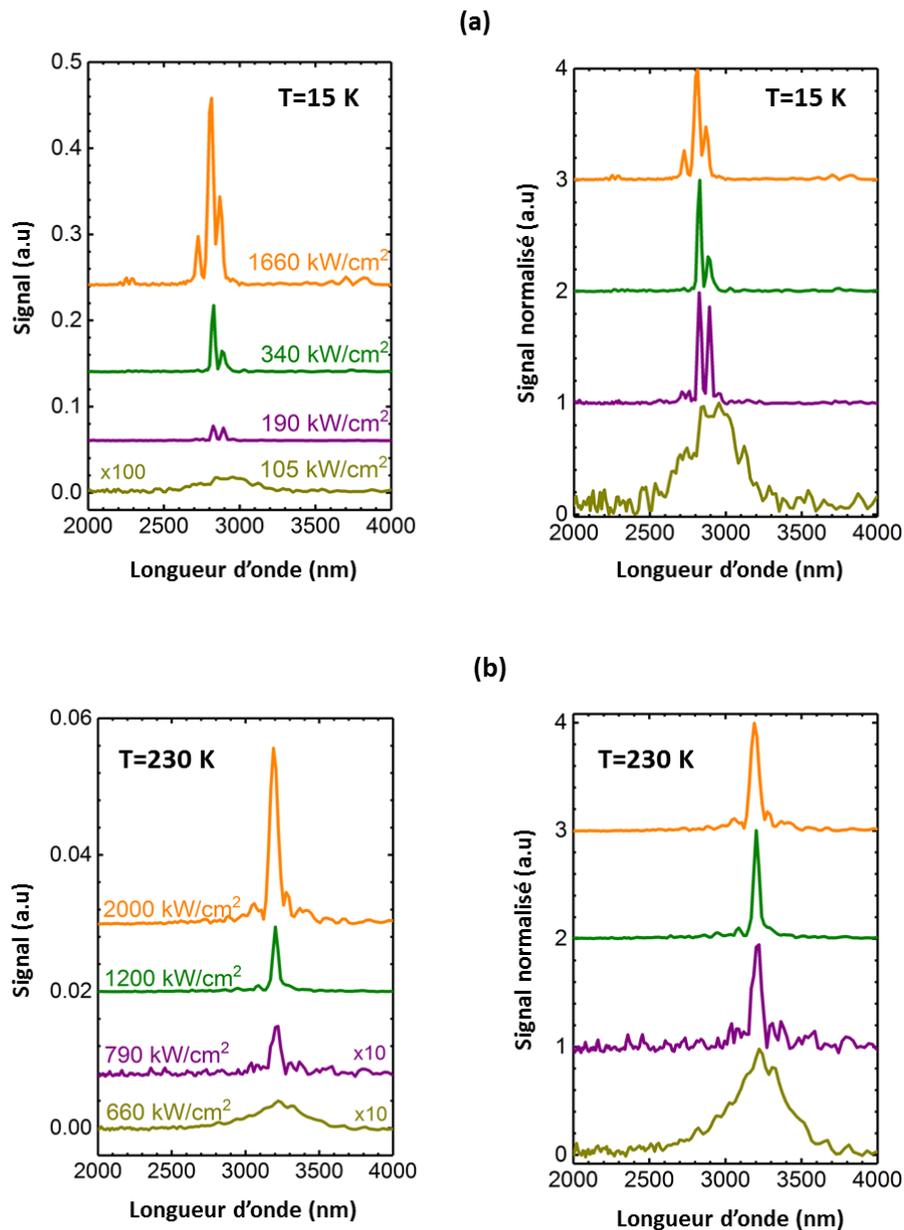


FIGURE III.11 – L'évolution des spectres en fonction de P_{pompe} , (a) à 15 K et (b) à 230 K. [57]

Un meilleur confinement du mode optique Γ_{mode} dans la couche active- qui baisse le gain optique nécessaire pour compenser la perte intrinsèque de la cavité : $\Gamma_{mode} g_{seuil} = \alpha_{perte}$ peut

expliquer la réduction du seuil de 377 kW/cm² sur fi-15.9% à 134 kW/cm² sur ep-15.1% (**tableau II.2**). La présence d'une bi-couche GeSn 13.6%/SiGeSn peut ajouter aussi une barrière électronique qui confine les porteurs générés dans la couche active. Pourtant, ce dernier argument demande de connaître précisément l'alignement de la bande de valence entre ces deux couches et la couche active, qui dépend strictement du modèle théorique utilisé et de la déformation dans chaque couche. Leur effet sur l'augmentation de 50 K sur la température maximale, malgré une concentration de Sn plus faible dans la couche active comparé à fi-15.9% reste un sujet à discussion.

fi-15.9%			ep-15.1%		
%Sn	Epaisseur	Γ_{mode}	%Sn	Epaisseur	Γ_{mode}
15.9%	181 nm	38.2%	(SiGeSn)	15 nm	0.3%
12.3%	108 nm	30.6%	13.6%	100 nm	4.6%
9.3%	111 nm	18.9%	15.1%	418 nm	63.0%
--	--	--	11.6%	129 nm	18.1%
--	--	--	8.9%	105 nm	8.6%
--	--	--	6.7%	83 nm	3.0%

TABLEAU II.2 – Le confinement du mode optique dans chaque couche GeSn, calculé au bord des micro-disques fi-15.9% et ep-15.1%.

II.3.2 Cristal photonique aux modes lents

J'ai conceptualisé, pour ep-15.1%, des cristaux photoniques avec un même ratio $\frac{\phi_{trou}}{2a} = 0.32$ comme l'échantillon fi-15.9%, mais avec différentes périodes a . J'ai visé le même mode laser au point K, mais avec une autre longueur d'onde. Pourtant, comme le micro-disque dans la partie II.3.1, la recette de sous gravure a laissé un ensemble de couche épaisse ($h_{CP} = 0.8$ nm – **figure II.12 (a)**), plus de deux fois supérieure comparé au cristal photonique fi-15.9%. Cela décale les modes photoniques vers les faibles énergies : Le mode laser visé ne se trouve plus dans la zone de gain du matériau.

Même avec cette modification, j'ai observé l'effet laser dans ces échantillons. Le diamètre des trous est inférieur à la valeur de cible, en raison du choix du temps de sous-gravure. Le cristal photonique avec $a = 1.35$ μm , $\phi_{trou} = 0.795$ μm , montre une augmentation significative du signal sorti par rapport à l'échantillon fi-15.9% : La **figure II.12 (b)** compare la caractéristique $P_{pompe} - P_{sortie}$ entre deux échantillons sous une même configuration du banc de spectroscopie – détaillée dans la partie II.2.2. A 400 kW/cm², le signal du cristal photonique ep-15.1% est 112 fois supérieur à fi-15.9%. Le seuil dans cette configuration est évalué à 120 kW/cm² à 15 K : Il diminue mais reste toujours dans la gamme des centaines de kW/cm².

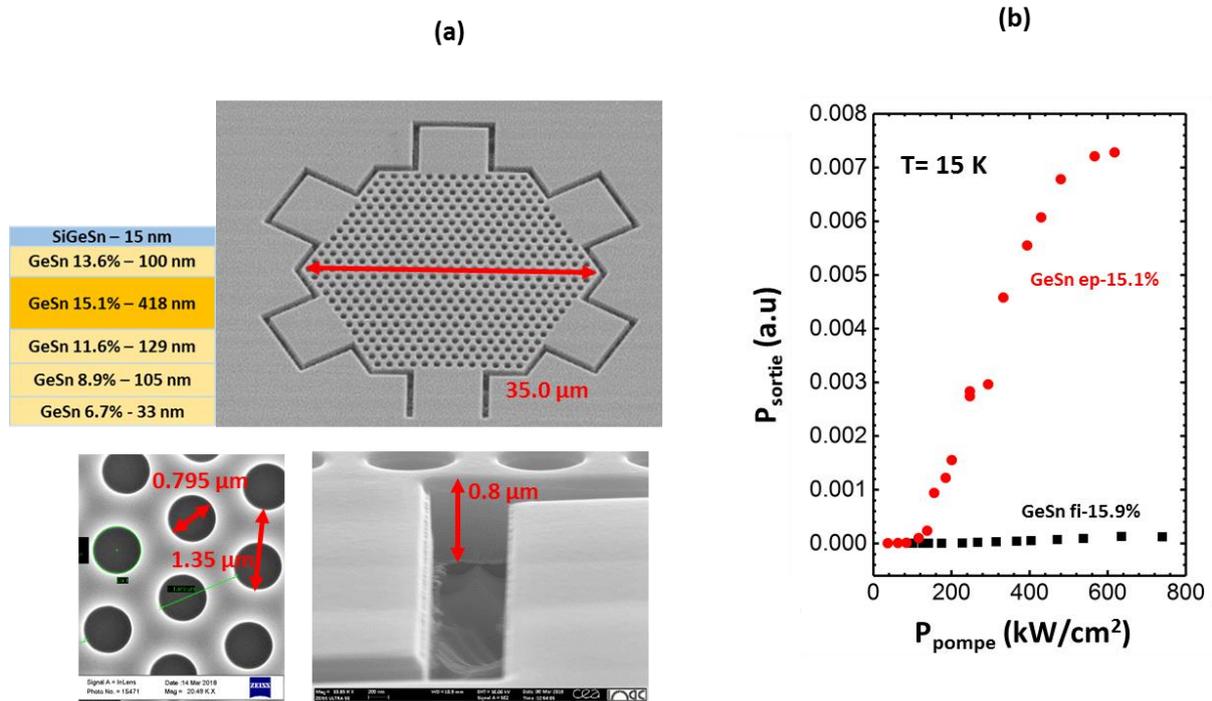
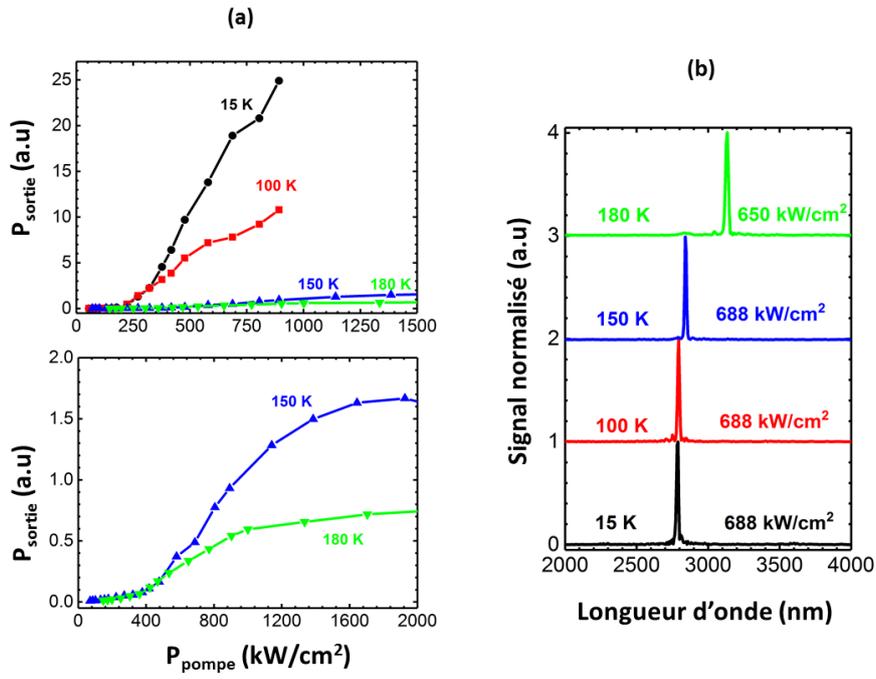
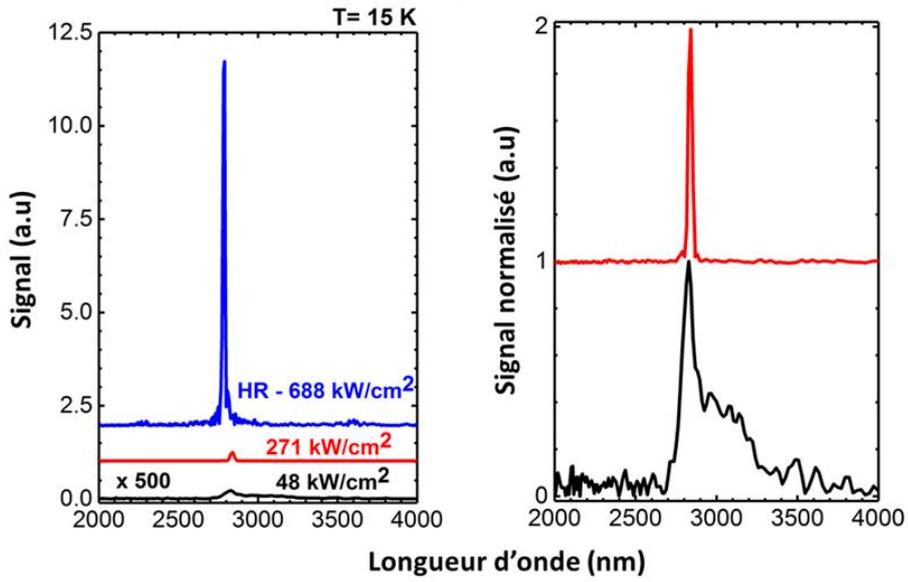


FIGURE II.12 – (a) Les paramètres géométriques du cristal photonique ep-15.1% et sa composition des couches GeSn (b) Les caractéristiques $P_{pompe} - P_{sortie}$ des cristaux photoniques ep-15.1% et fi-15.9% à 15 K. La courbe de fi-15.9% est similaire à celle trouvée dans la **figure II.8 (b)**.

Due à des priorités sur les échantillons à étudier, j'ai caractérisé ce cristal photonique vers la fin de ma thèse. Le banc de spectroscopie est similaire à celui utilisé dans la partie II.3.1, sauf un changement sur le pompage optique : Le faisceau du laser de pompe se propage maintenant en champ libre, suite à des instabilités observés dans la caractérisation des micro-ponts GeSn [56], causés par les interférences dans une fibre optique multi-mode. L'intensité du spot laser a maintenant un profil gaussien (FWHM = 19 μm), inférieur à la largeur du cristal photonique ($l_{CP} = 35.0 \mu\text{m}$). La caractérisation complète de cet échantillon est présentée sur la **figure II.13**, avec T_{max} évaluée à 180 K. Le seuil se trouve à 220 kW/cm^2 à 15 K, supérieur au résultat obtenu précédemment : Cet écart peut être causé par le changement du profil d'intensité du spot laser. Le mode laser à 180 K se trouve à une longueur d'onde supérieure et s'adapte avec le décalage de la courbe de gain avec la température.



(c)



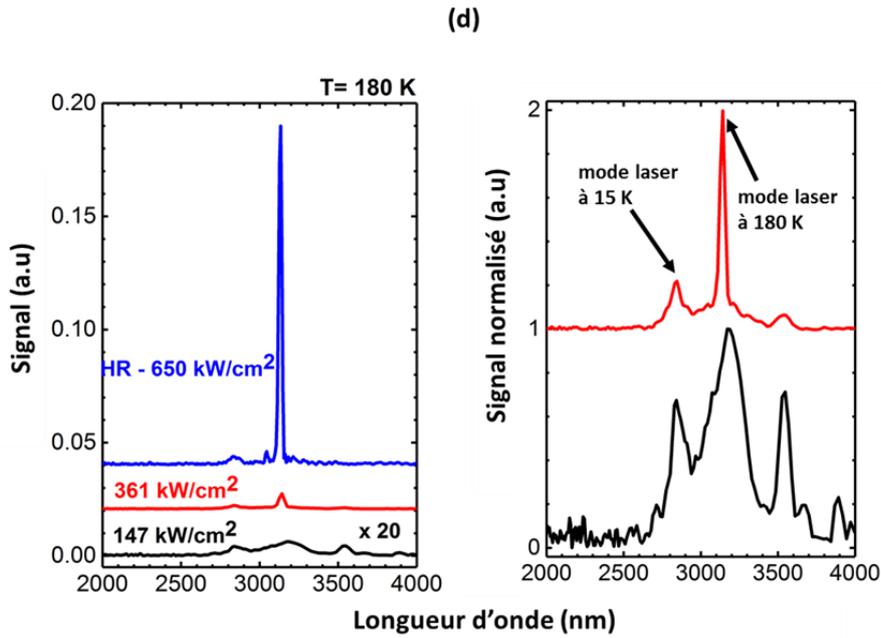
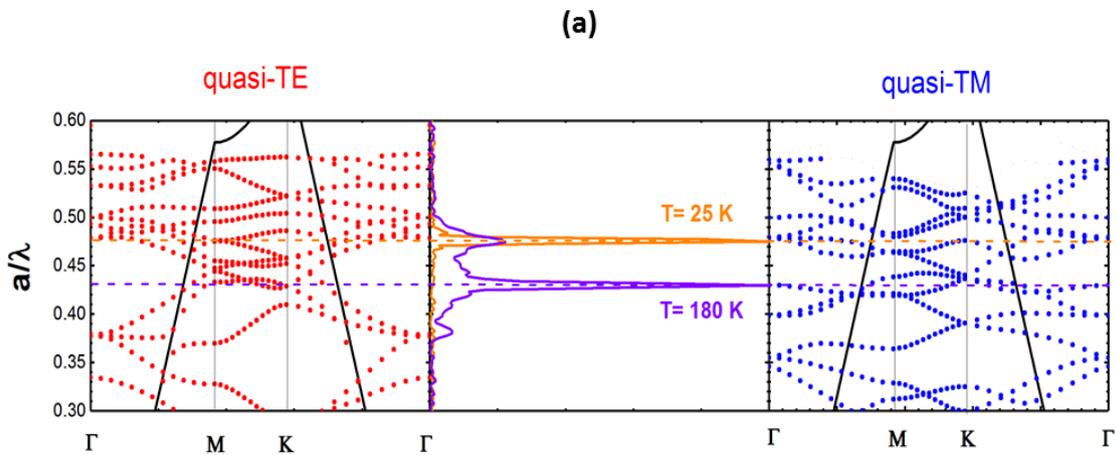


FIGURE II.13 – (a) Les caractéristiques $P_{\text{pompe}} - P_{\text{sortie}}$ entre 15 K et 180 K du cristal photonique ep-15.1%. Les courbes à 150 K et 180 K sont élargies en bas. (b) L'évolution des spectres laser entre 15 K et 180 K. (c), (d) L'évolution des spectres en fonction de P_{pompe} à 15 K et 180 K, en échelle absolue (à gauche) et normalisée (à droite). HR signifie un spectre enregistré à haute résolution.

J'ai projeté les spectres à 15 K et à 180 K sur les structures de bande quasi-TE et quasi-TM (transverse magnétique) (**figure II.14 (a)**) : Les modes laser se positionnent dans une zone avec une haute densité de modes. Il est donc difficile de les identifier dans ce cas. Les modes lents dégénérés au point Γ , avec une grande densité d'états (**figure II.14 (b)**) peuvent être l'origine de la meilleure collection du signal émis. La présence du pic de résonance à côté de la photoluminescence au-dessous du seuil laser, avec l'élargissement de la raie (**figure II.13 (c)**) est une autre indication pour cette hypothèse.



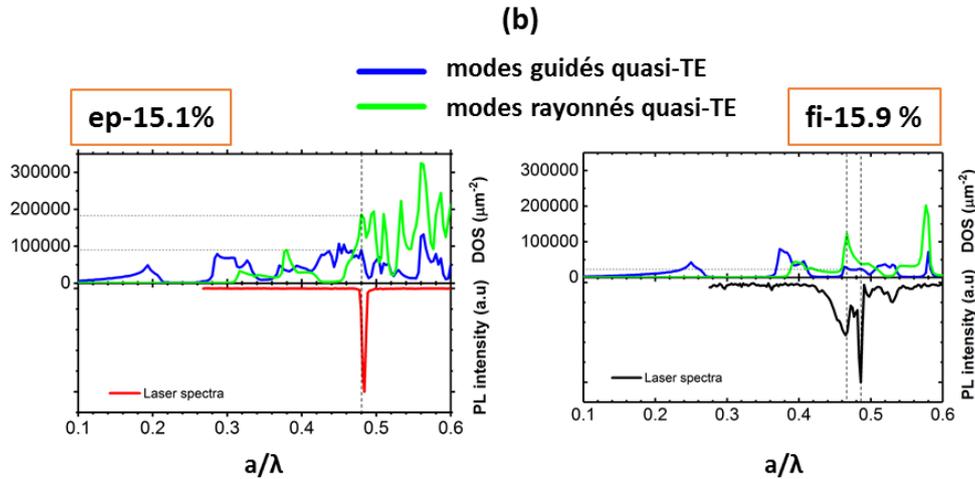


FIGURE II.14 – (a) La projection des spectres laser à 15 K et à 180 K sur les structures de bande quasi-TE et quasi-TM. (b) Calcul des densités d'états sur les cristaux photoniques ep-15.1% et fi-15.9%.

II.3.3 Cavité de défaut hexagonal H4

J'ai visé, pour le miroir photonique, une période $a = 1.0 \mu\text{m}$ et un diamètre de trou $\phi_{\text{trou}} = 0.8 \mu\text{m}$. Les calculs de bande sont réalisés pour trois épaisseurs h_{CP} entre $0.4 \mu\text{m}$ et $0.8 \mu\text{m}$ (**figure II.15**) : Les gaps photoniques n'existent que pour les modes quasi-TE. Quand h_{CP} augmente, les modes de deuxième ordre apparaissent à proximité du cône de lumière et diminuent le gap. Pourtant, comme discuté dans le travail de Andreani *et al.* [55], ces modes n'ont pas trop d'impact sur le gap calculé pour les modes guidés. Pour l'effet laser visé entre 2700 nm et 3300 nm , les paramètres choisis permettent de couvrir cette gamme de longueur d'onde pour les valeurs de h_{CP} entre $0.4 \mu\text{m}$ et $0.8 \mu\text{m}$ (**tableau II.3**).

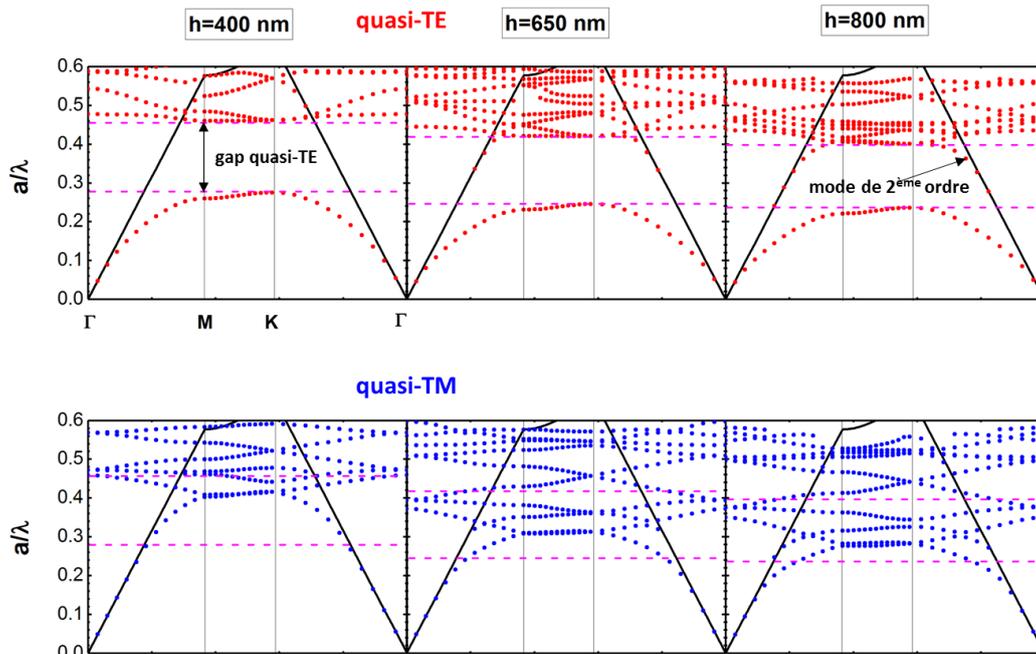


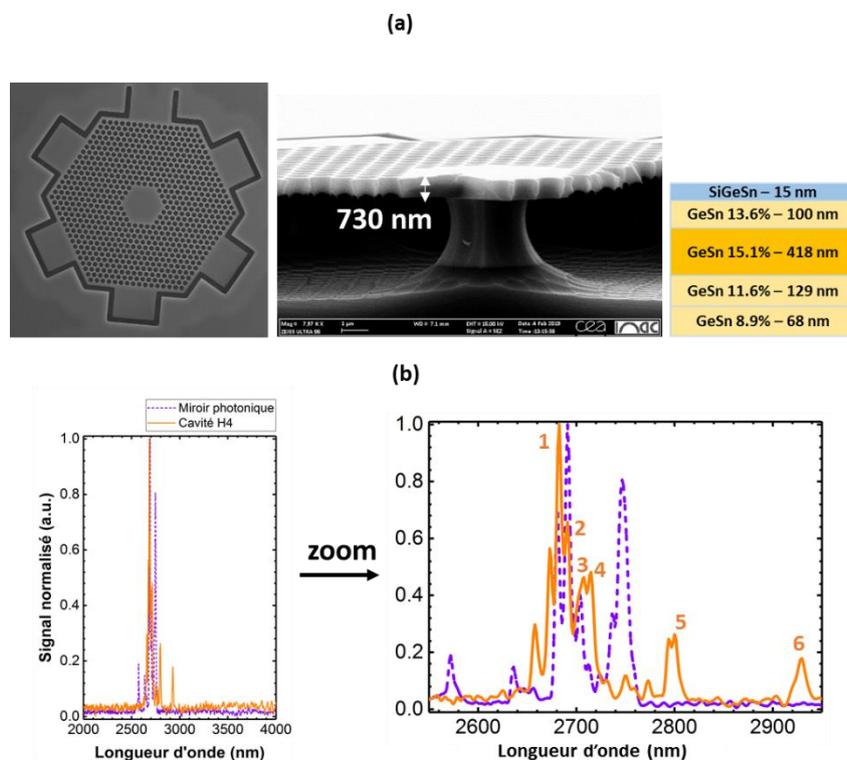
FIGURE II.15 – Les structures de bande quasi-TE et quasi-TM, pour $\phi_{\text{trou}} = 0.8 \mu\text{m}$ et $a = 1 \mu\text{m}$. h_{CP} varie entre 400 nm et 800 nm

h_{CP} (nm)	Gap quasi-TE en longueur d'onde (nm)
400	2185 - 3600
650	2390 - 4070
800	2500 - 4230

TABLEAU II.3 – Gap photonique quasi-TE en fonction de l'épaisseur de la cavité h_{CP}

Le même banc de spectroscopie détaillé dans la partie II.3.2 a été utilisé pour les mesures optiques. Le premier échantillon a pour $h_{CP} = 0.73 \mu\text{m}$ (**figure II.16 (a)**). Les pics fins apparaissent sur cet échantillon, mais ils se superposent avec la réponse spectrale d'un cristal photonique ayant les mêmes paramètres géométriques (**figure II.16 (b)**) : Autrement dit, je n'ai enregistré que l'effet laser du miroir photonique qui entoure la cavité hexagonale. Je propose deux explications pour ce phénomène :

- La cavité n'est pas complètement sous-gravée, avec la colonne Ge qui reste. Cela diminue le confinement du mode dans la couche active comparé à une membrane suspendue.
- La grande épaisseur de la membrane photonique tend à introduire des modes lents quasi-TM dans la zone de gain optique. Sur la **figure II.16 (c)**, on peut voir l'ensemble des modes de 1 à 5 se superposent avec deux modes lents quasi-TM au point K. Le mode 6 peut avoir l'origine de la cavité hexagonale comme il ne correspond à aucun mode lent, mais son intensité reste faible si je la compare à des modes laser du miroir photonique.



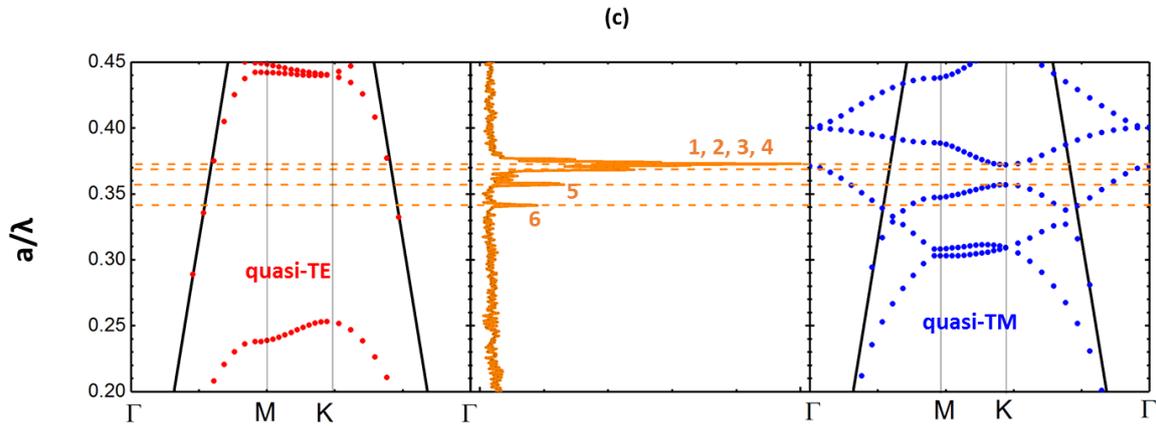


FIGURE II.16 – (a) Le premier échantillon pour la cavité H4, avec $h_{CP}=0.73 \mu\text{m}$. (b) Les spectres laser de la cavité H4 et du cristal photonique avec les paramètres géométriques similaires. Ils sont obtenus en haute résolution sur un interféromètre commercial de Bruker. (c) La projection du spectre laser de la cavité H4 sur les structures de bande quasi-TE et quasi-TM

Pour ces deux raisons, j'ai décidé de changer la conception de la cavité (**figure II.17 (a)**), avec une réduction du nombre des anneaux des trous et un écart supérieur entre le bord de la cavité et le bord du support GeSn, pour obtenir une sous-gravure plus efficace. La vue en coupe sur la **figure II.17 (b)** confirme la disparition de la colonne Ge. La nouvelle épaisseur a été réduite à $0.65 \mu\text{m}$ avec cette approche (**figure II.17 (c)**).

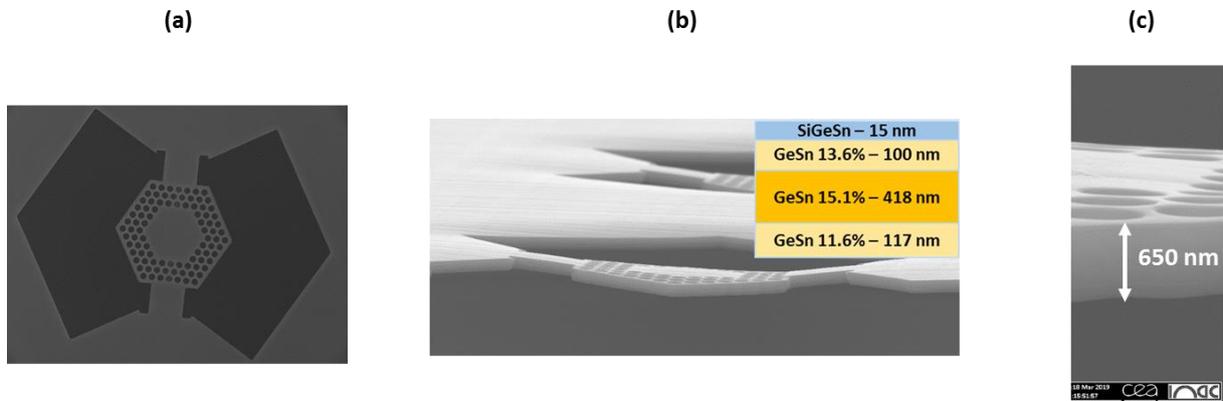


FIGURE II.17 – (a) Vue en face et (b) en coupe de la nouvelle cavité H4, avec (c) $h_{CP}=0.65 \mu\text{m}$

J'ai comparé le spectre de la nouvelle cavité H4 ($\phi_{trou}=0.81 \mu\text{m}$, $a=1 \mu\text{m}$) à deux cristaux photoniques similaires : Le premier avec $\phi_{trou}=0.795 \mu\text{m}$, $a=1 \mu\text{m}$ et le deuxième avec $\phi_{trou}=0.81 \mu\text{m}$, $a=1 \mu\text{m}$. A $610 \text{ kW}/\text{cm}^2$, on voit la différence entre ces cavités : Alors que la cavité H4 présente trois pics fins entre 2800 nm et 3000 nm , les deux cristaux photoniques ne montrent que des photoluminescences (**figure II.18**). L'évolution des spectres à 15 K (**figure II.19 (a)**) montre un comportement non linéaire avec la puissance de pompe, confirme donc l'effet laser dans la cavité hexagonale. Les spectres à différentes températures, avec les caractéristiques $P_{\text{sortie}} - P_{\text{pompe}}$ entre 15 K et 195 K sont montrés sur la **figure II.19 (b), (c), (d)** : Les positions des modes se décalent graduellement vers les grandes longueurs d'onde, similaire au cas du micro-disque. A 195 K , même si le pic fin existe,

la caractéristique $P_{\text{sortie}} - P_{\text{pompe}}$ ne montre pas un changement de pente entre deux régimes. J'ai retenu donc 180 K comme la température maximale où l'effet laser de cette cavité est démontré.

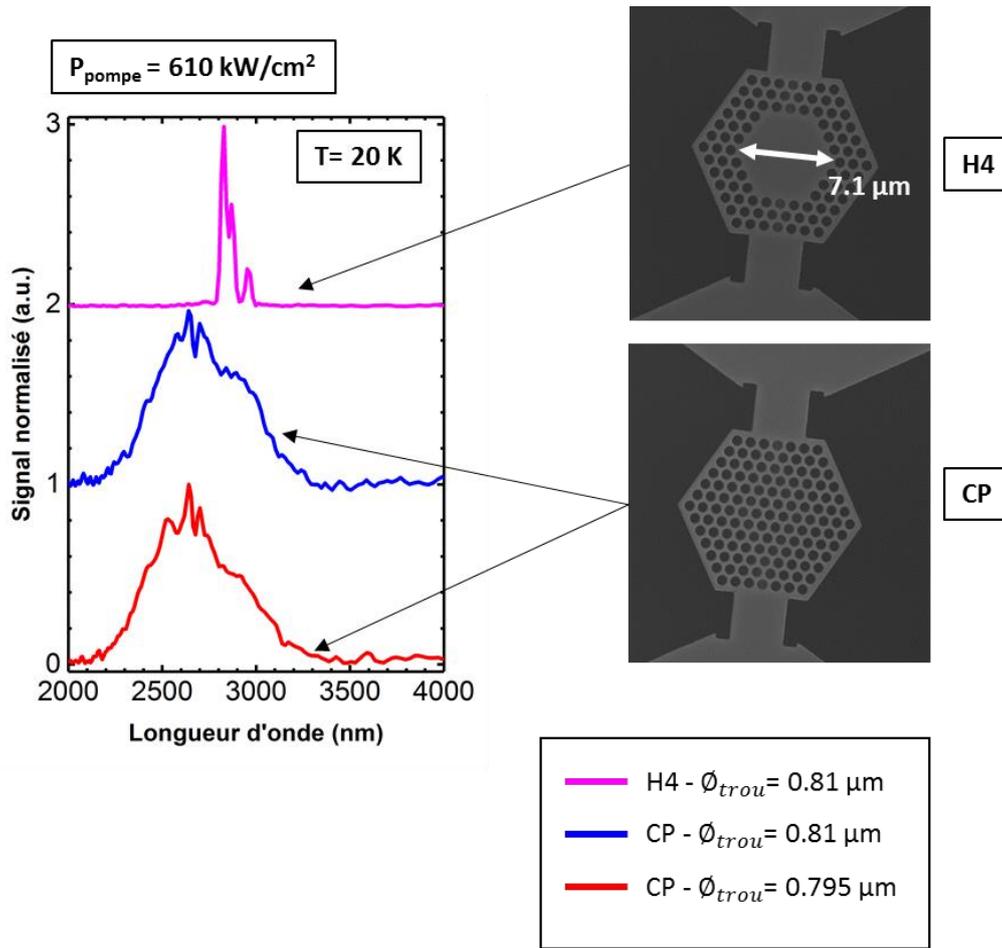
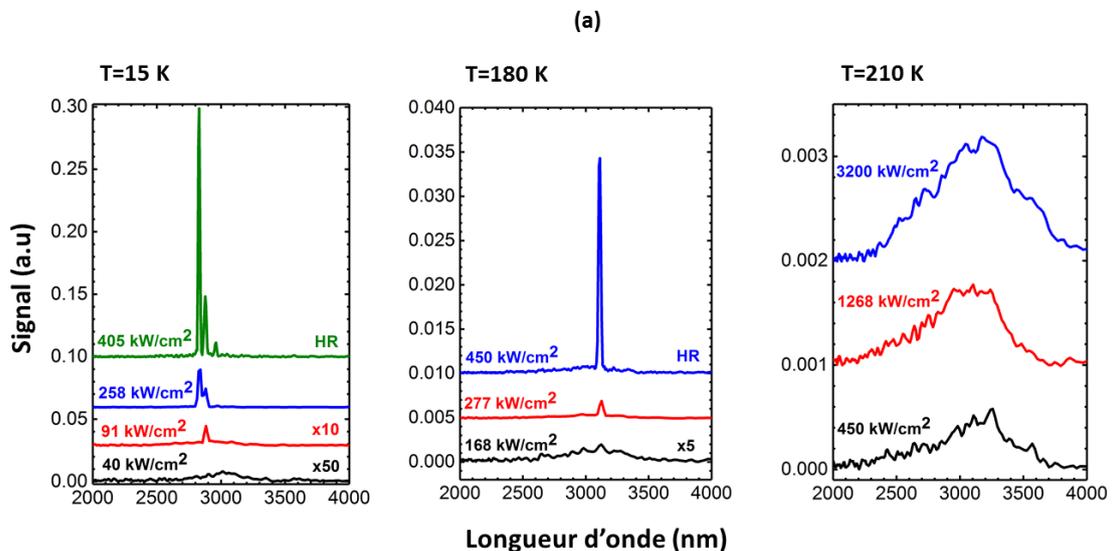


FIGURE II.18 – Comparaison des spectres à 610 kW/cm^2 , à 20 K d'une cavité H4 et deux cristaux photoniques avec les paramètres géométriques similaires, fabriqués avec la nouvelle conception.



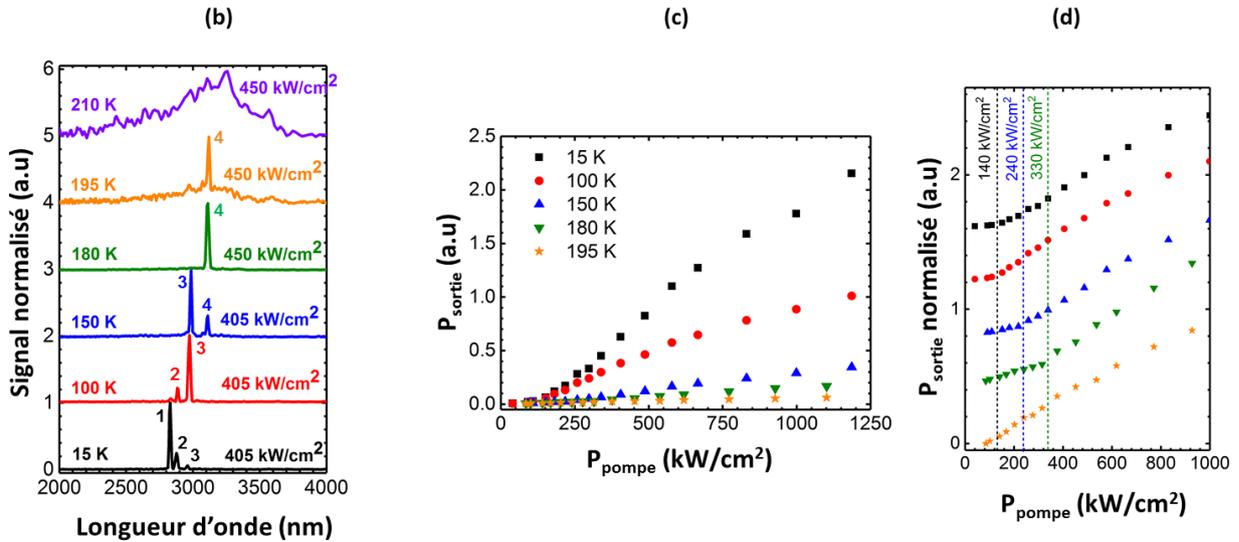
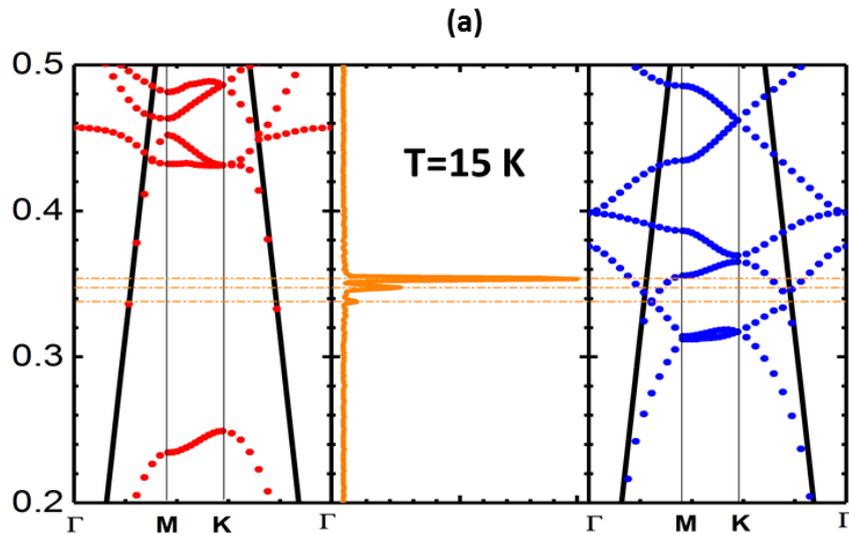


FIGURE II.19 – (a) L'évolution des spectres en fonction de la puissance de pompe à 15 K, 180 K et 210 K, en échelle absolue (b) L'évolution des spectres laser entre 15 K et 210 K, en échelle normalisée (c), (d) Les caractéristiques $P_{pompe} - P_{sortie}$ en échelle absolue et en échelle normalisée.

En projetant les spectres à 15 K et à 150 K sur les structures de bande (**figure II.20**), les modes laser se trouvent dans le gap quasi-TE. La position des deux modes lents quasi-TM ne varient pas beaucoup avec le changement de l'épaisseur : Le premier reste à $\frac{a}{\lambda} = 0.37$, alors que le deuxième monte légèrement à $\frac{a}{\lambda} = 0.365$. Pourtant, sur cette cavité, on ne voit plus les modes laser 1 à 4 qui apparaissent sur la première cavité avec $h_{CP} = 0.73$ nm. Alors que la sous-gravure complète de la colonne Ge favorise l'émergence du mode laser, ici je ne peux pas expliquer pourquoi les modes laser du miroir photonique disparaissent malgré une similarité des bandes quasi-TM dans les deux cas. Il sera intéressant de tester le cas d'une cavité hexagonale « pure » avec les mêmes dimensions, sans avoir le miroir photonique pour voir si les modes laser existent, et le cas échéant, s'ils apparaissent aux mêmes positions observées sur la dernière cavité.



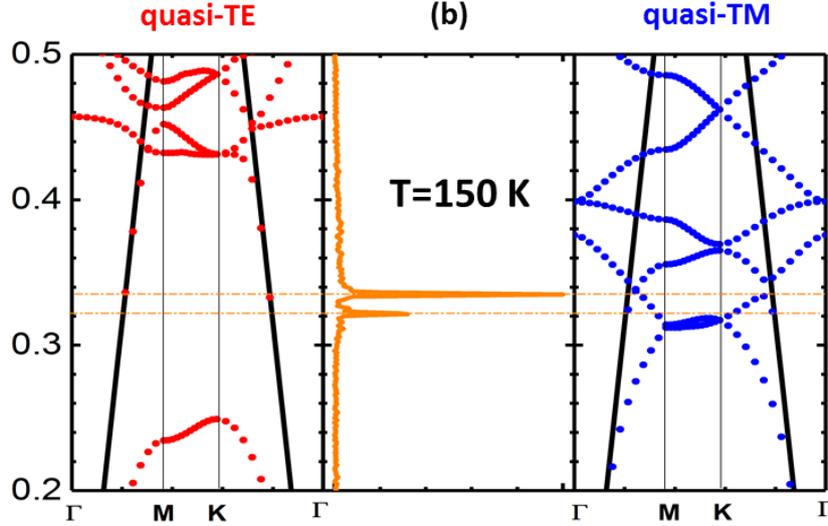


FIGURE II.20 – La projection des spectres laser (a) à 15 K et (b) à 150 K sur les structures de bande quasi-TE et quasi-TM.

II.4 Effet laser sur le micro-disque GeSn ep-13 %

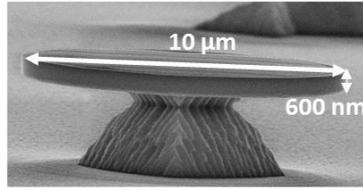
Pour l'échantillon ep-13 %, j'ai caractérisé un micro-disque avec $\varnothing_{disque} = 10 \mu\text{m}$, $h_{CP} = 0.6 \mu\text{m}$ (**figure II.21 (a)**). La configuration de la partie II.3.2 et II.3.3 est utilisée pour le banc de spectroscopie. Les modes laser se décalent vers les faibles longueurs d'onde, entre 2500 nm et 2700 nm avec une concentration de Sn plus faible.

Les courbes $P_{pompe} - P_{sortie}$ de cet échantillon ne montrent pas clairement une transition entre les régimes I et II (**figure II.21 (b)**). A 15 K, même quand le signal émis approche la limite inférieure de détection de la détection synchrone, un pic fin est toujours observé à côté de la photoluminescence de GeSn (**figure II.21 (d)**). Ce phénomène persiste à d'autres températures, comme montré à 150 K sur la **figure II.21 (e)**. Il est donc difficile d'évaluer le seuil laser de cet échantillon, avec un régime sous seuil mal défini. Ici je ne peux donner qu'une estimation de P_{seuil} basée d'abord sur la superposition du régime linéaire et l'axe $P_{sortie} = 0$, et ensuite sur la présence du pic fin. Cela donne $P_{seuil} = 39 \text{ kW/cm}^2$ à 15 K, plus de trois fois inférieur au seuil du micro-disque ep-15.1 %. Une augmentation du temps de vie non radiatif, autrement dit moins de défauts en volume associés à la concentration de Sn peut expliquer cette réduction du seuil laser

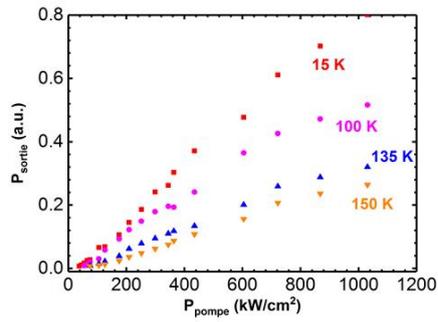
Une solution proposée pour améliorer la limite de détection est d'utiliser un laser avec une fréquence de fonctionnement supérieure, dans la gamme des centaines de kHz jusqu'à quelques MHz. Pour une même valeur du temps d'intégration sur la détection synchrone, c'est équivalent à augmenter le nombre d'échantillonnage, qui améliore à la fois P_{sortie} et le ratio SNR. Pourtant, cela risque d'augmenter le ratio $\frac{\Delta t_{pulse}}{T_{pulse}}$ si Δt_{pulse} se trouve au même ordre de grandeur - des centaines de picosecondes, qui entraîne un échauffement significatif du matériau et impactera la valeur de T_{max} .



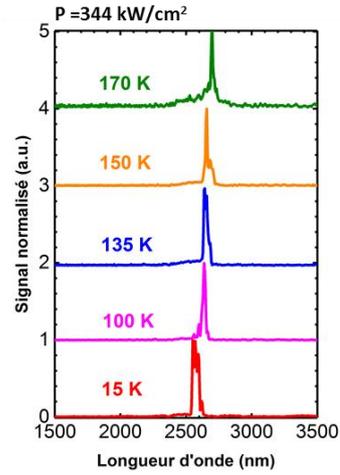
(a)



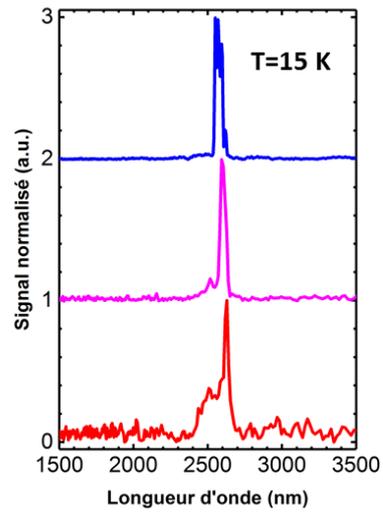
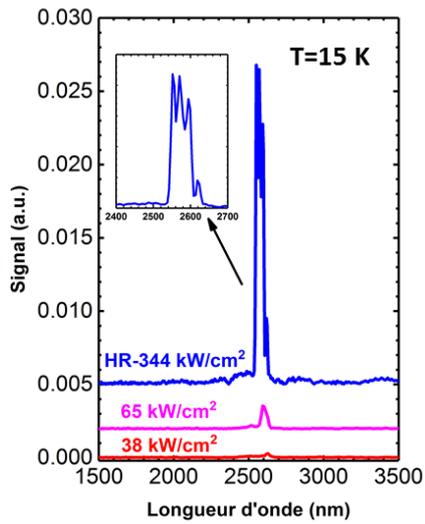
(b)



(c)



(d)



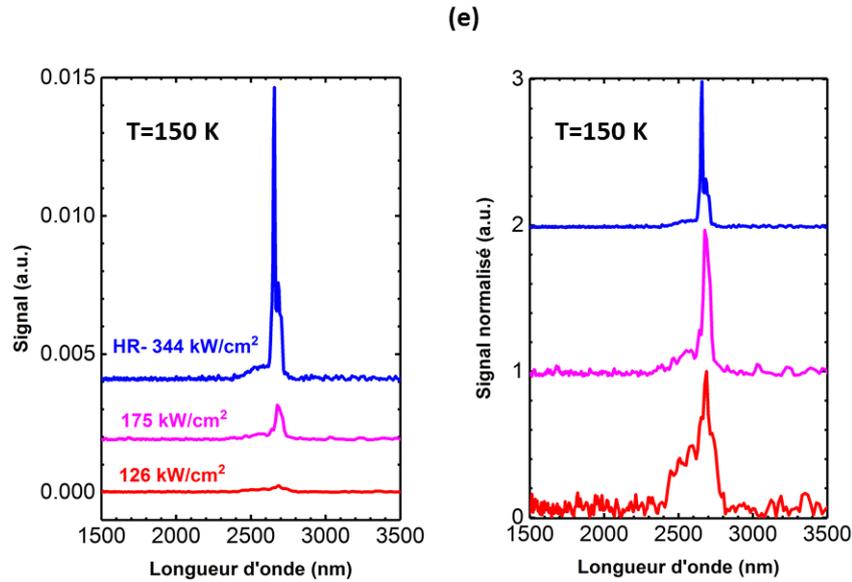


FIGURE II.21 – (a) Le micro-disque ep-13% étudié dans ce travail. (b) Les caractéristiques $P_{\text{pompe}} - P_{\text{sortie}}$ entre 15 K et 150 K. (c) L'évolution des spectres à 344 kW/cm², entre 15 K et 170 K. (d), (e) L'évolution des spectres en fonction de P_{pompe} à 15 K et à 150 K.

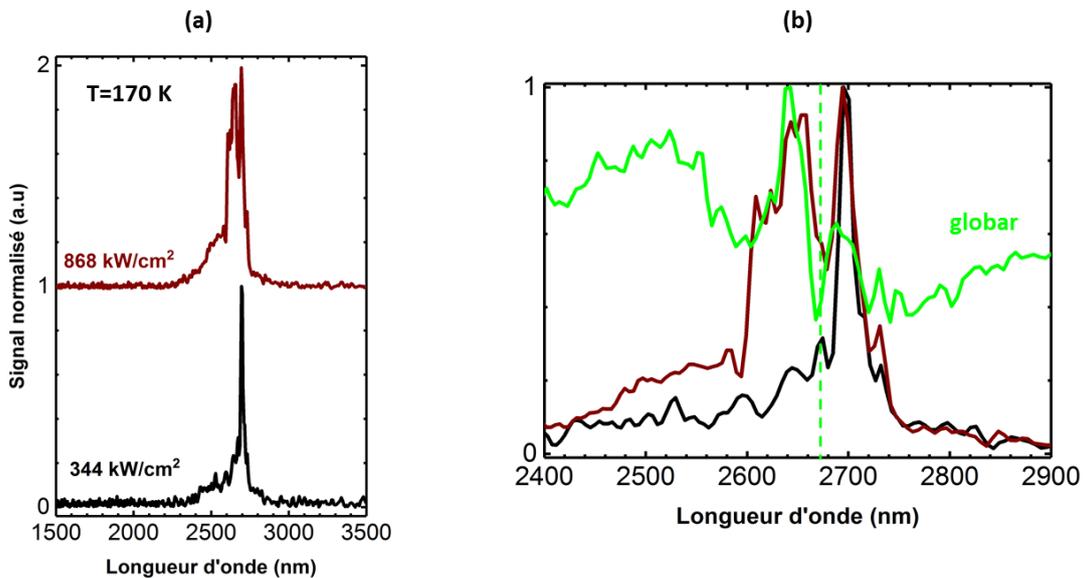


FIGURE II.22 – (a) Les spectres laser à 170 K, enregistrés à 344 kW/cm² et 868 kW/cm², en échelle normalisée. (b) Zoom autour du pic fin à 2700 nm, superposé avec le spectre d'une lampe *global*.

A 170 K, une haute valeur de P_{pompe} à 868 kW/cm² augmente significativement la photoluminescence du matériau comparée au pic fin à 2700 nm (**figure II.22 (a)**). De plus, le spectre de référence d'une lampe *global* montre une raie d'absorption de l'eau vers 2670 nm qui module le spectre du micro-disque (**figure II.22 (b)**). Suite à ces deux raisons, je ne confirme que la présence de l'effet laser jusqu'à 150 K sur cet échantillon.

A cause de la distorsion des spectres due à l'absorption de l'eau - qui complexifie grandement l'interprétation des spectres d'émission de GeSn 13% - nous n'avons pas élaboré les cavités à cristaux photoniques sur cet alliage. Il faudrait envisager un nouveau banc optique dans lequel on pourrait purger l'air du chemin optique par de l'azote, du cryostat au détecteur, afin de faire une étude spectrale propre pour évaluer les performances des lasers émettant entre 2500 et 2700 nm.

II.5 Résumé sur les configurations du banc de spectroscopie et sur les performances.

Les configurations de caractérisation pour les six cavités sont regroupées dans le **tableau III.4**. Je compare ensuite dans le **tableau III.5**, les performances en termes du seuil à basse température et de la température maximale des lasers GeSn étudiés dans ce travail, avec les résultats reportés par différentes équipes. Parmi eux, trois résultats récents montrent des améliorations significatives :

- En terme du seuil laser, le travail de la collaboration Jülich-C2N sur les micro-disques GeSn 5.5%, déformés en tension biaxiale (100) montre pour la première fois l'effet laser en *pompage continu*, avec un faible seuil estimé à 1 kW/cm² [58]
- En terme de la température maximale, le travail de la collaboration Université d'Arkansas-ASM sur les guides Fabry-Pérot GeSn 17.5 % [59] et celui de la collaboration CEA – PSI sur les micro-ponts GeSn 16 % [56], déformés en tension uniaxiale [100] montrent des effets laser à 270 K et 273 K, les plus hautes valeurs observées jusqu'à maintenant. Les seuils à basse température sont aussi diminués à 74 kW/cm² et à 10 kW/cm²; pourtant, il faut noter que les longueurs d'onde de pompe changent aussi, respectivement à 1950 nm et 2650 nm dans ces deux cas.

Echantillon	Cavité	Pompage optique	f _{Cassegrain}	Taille du spot	Collection	Ø _{lame}	Photodétecteur
fi-15.9 %	Micro-disque	Fibre (Ø _{fibre} = 50 µm)	8 mm	Ø _{spot} = 12 µm	Fibre InF ₃	25.4 mm	APD CdHgTe
	PC mode lent	Fibre (Ø _{fibre} = 100 µm)	13.3 mm	Ø _{spot} = 40 µm	Champ libre	25.4 mm	InSb
ep-15.1 %	Micro-disque	Fibre (Ø _{fibre} = 50 µm)	13.3 mm	Ø _{spot} = 20 µm	Champ libre	50.8 mm	InSb
	PC mode lent (1 ^{er} test)	Fibre (Ø _{fibre} = 100 µm)	13.3 mm	Ø _{spot} = 40 µm	Champ libre	25.4 mm	InSb

	PC mode lent (2 ^{ème} test)	Champ libre	13.3 mm	FWHM= 19.9 μ m (gaussien)	Champ libre	50.8 mm	InSb
	H4	Champ libre	13.3 mm	FWHM= 19.9 μ m (gaussien)	Champ libre	50.8 mm	InSb
ep-13 %	Micro-disque	Champ libre	13.3 mm	FWHM= 37 μ m (gaussien)	Champ libre	50.8 mm	InSb

TABLEAU III.4 – Tableau récapitulatif sur les configurations de caractérisation.

Equipe	% Sn	Cavité	P_{seuil} à basse température	T_{max}
Université d'Arkansas/ASM <i>et al.</i>	MQW GeSn 13.8%/SiGeSn	Fabry-Pérot	55 kW/cm ² (T=10 K)	20 K [60]
CEA	GeSn 15.9 %	Cristal photonique au mode lent	227 kW/cm ² (T=15 K)	60 K [61]
Jülich/PSI <i>et al.</i>	GeSn 8.5%	Micro-disque	125 kW/cm ² (T=50 K)	80 K [26]
Université d'Arkansas/ASM <i>et al.</i>	MQW GeSn 14.4%/SiGeSn	Fabry-Pérot	25 kW/cm ² (T=10 K)	90 K [60]
Jülich/PSI <i>et al.</i>	GeSn 12.6%	Fabry-Pérot	325 kW/cm ² (T=25 K)	90 K [25]
Université d'Arkansas/ASM <i>et al.</i>	GeSn 10.9 %	Fabry-Pérot	87 kW/cm ² (T=10 K)	110 K [27]
C2N/Jülich <i>et al.</i>	GeSn 5.4% (biaxiale (100) $\epsilon=1.40\%$)	Micro-disque	1.3 kW/cm ² (T=25 K)	115 K [58], [62]
C2N/Jülich <i>et al.</i>	GeSn 5.4% (biaxiale (100) $\epsilon=1.27\%$)	Micro-disque	5 kW/cm ² (T=25 K)	115 K [62]
Jülich/PSI <i>et al.</i>	MQW GeSn 13.3%/SiGeSn	Micro-disque	45 kW/cm ² (T=20 K)	120 K [63]
Jülich/PSI <i>et al.</i>	GeSn 12.5%	Micro-disque	220 kW/cm ² (T=50 K)	130 K [26]
CEA	GeSn 13%	Micro-disque	39 kW/cm ² (T=15 K)	150 K
CEA/PSI	GeSn 15.9%	Micro-disque	377 kW/cm ² (T=25 K)	180 K [54]
Université d'Arkansas/ASM <i>et al.</i>	GeSn 17.5%	Fabry-Pérot	171 kW/cm ² (T=77 K)	180 K [64]

CEA	GeSn 15.1%	Cristal photonique au mode lent	200 kW/cm ² (T=15 K)	180 K
CEA	GeSn 15.1%	Cavité de défaut H4	140 kW/cm ² (T=15 K)	180 K
CEA	GeSn 15.1%	Micro-disque	134 kW/cm ² (T=15 K)	230 K [57]
Université d'Arkansas/ASM <i>et al.</i>	GeSn 20%	Fabry-Pérot	74 kW/cm ² (T=77 K; λ_{pompe} =1950 nm) 330 kW/cm ² (T=77 K; λ_{pompe} =1064 nm)	270 K [59]
CEA/PSI	GeSn 16% (uniaxiale [100])	Micro-pont	10 kW/cm ² (T=25 K; λ_{pompe} =2650 nm)	273 K [56]

TABLEAU III.5 – Tableau récapitulatif sur les performances laser reportées par différentes équipes, jusqu'au mois d'aout 2019, classées en ordre croissant de T_{max} . Les lignes en couleur grise marquent les résultats présentés dans ce travail de thèse.

II.6 Conclusion

En conclusion, l'effet laser par pompage optique a été démontré et caractérisé dans les micro-disques et les cavités à base des cristaux photoniques, fabriqués sur les couches GeSn riches en Sn entre 13% et 15.9%. J'ai observé des améliorations de performance laser au cours de ce travail : Alors que la température opérationnelle maximale augmente jusqu'à 230 K sur un micro-disque GeSn 15.9 %, le meilleur seuil laser diminue jusqu'à 39 kW/cm² à 15 K, sur un micro-disque GeSn 13%.

Les résultats de ce travail, combinés avec ceux reportés par d'autres équipes, me permettent d'extraire deux tendances principales :

- La température maximale augmente en général avec l'écart entre le gap direct et le gap indirect, avec les couches GeSn riches en Sn et/ou l'application des déformations. Bien entendu, la position du mode laser doit aussi être capable de suivre le déplacement de la courbe de gain en fonction de la température.
- Le seuil augmente avec la concentration de Sn, ce qui suggère l'impact de la qualité cristalline de la couche GeSn sur la performance du laser. D'autres facteurs peuvent aussi influencer cette valeur, comme la longueur d'onde de pompe et le profil d'intensité du spot laser sur l'échantillon.

La question se pose maintenant sur la recherche des pistes d'amélioration pour obtenir un laser GeSn qui présente simultanément un bas seuil et une haute température opérationnelle. Elle me motive donc de travailler sur la modélisation du gain optique et de la caractéristique laser de GeSn, d'abord pour comprendre les tendances observées, puis chercher des configurations optimales pour le laser GeSn.

Chapitre III. Modélisation du gain optique et de la caractéristique laser de GeSn

Introduction

Parmi les différents facteurs qui peuvent influencer la performance du laser GeSn, il y a deux mécanismes principaux qui sont sollicités :

- L'absorption intervalence, introduite par les transitions électroniques entre les bandes de valence. Elle apparaît en raison d'une proximité entre le gap direct et le gap spin-orbite de GeSn
- Les recombinaisons non-radiatives introduites par les défauts en volume.

Pour l'absorption intervalence, les premiers calculs de R. Geiger [24] - utilisant des données du modèle $k.p$ - ont sous-estimé cette absorption par rapport aux résultats expérimentaux dans Ge et GeSn [16], [24]. Récemment, ce sujet a été revisité dans l'étude de Gupta *et al.* [65], avec un modèle de pseudopotentiel empirique [66], [67]. Ils ont montré des résultats en accord avec l'absorption intervalence mesurée dans le cas de Ge pure. Il est donc intéressant de voir si le dernier modèle est capable d'expliquer les tendances observées, puis d'élaborer des prédictions dans le cas de GeSn. Quant aux recombinaisons non-radiatives, elles sont représentées par le temps de vie des porteurs. Cette variable participe dans les équations utilisées pour modéliser la caractéristique $P_{\text{pompe}} - P_{\text{sortie}}$ d'une cavité laser.

Dans ce chapitre, je présente d'abord la méthodologie utilisée pour la modélisation du gain optique et de la caractéristique laser. Les résultats sont ensuite détaillés sur la distribution des porteurs en fonction des taux d'injection, puis sur le gain optique dans le cas de GeSn et Ge, et enfin sur la caractéristique laser de GeSn sous différentes configurations.

III.1 Méthodologie

III.1.1 Etapes de modélisation et convention du gain

Pour modéliser le gain optique et la caractéristique laser de GeSn, je suis les étapes suivantes :

- D'abord, je calcule la structure de bande électronique de GeSn par le modèle de pseudopotentiel empirique (appelé dès maintenant EPM -*Empirical Pseudopotential Method*) pour extraire les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde. J'utilise les gaps calculés avec les potentiels de déformation dans le chapitre II pour paramétrer ce modèle.
- Ensuite, je calcule les quasi-niveaux de Fermi F_c (pour les électrons) et F_v (pour les trous) en fonction de la densité des porteurs injectés n_{inj} . Je les utilise, avec les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde calculés précédemment pour simuler le gain optique.
- Enfin, j'utilise ces résultats, avec d'autres paramètres expérimentaux (le temps de vie non-radiatif, la perte intrinsèque de la cavité, ...) pour établir la caractéristique laser d'une cavité GeSn.

La **figure III.1** présente le schéma des étapes de modélisation. Selon les conventions utilisées dans les équations, le gain optique existe quand l'absorption est *négative* : Pourtant, j'utiliserai ses valeurs absolues dans les paragraphes de discussion pour être en phase avec la convention souvent utilisée par la communauté scientifique.

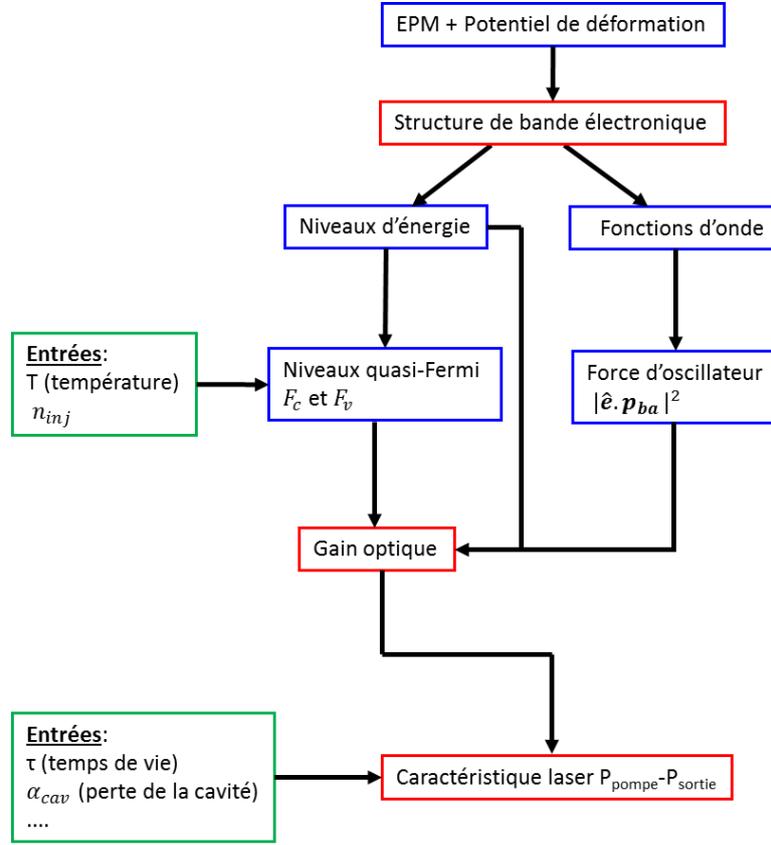


FIGURE III.1 – Schéma des étapes de modélisation

III.1.2 Méthode de pseudopotentiel empirique - EPM

La méthode EPM exprime le hamiltonien d'un système électronique sous forme :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_r + V_{eff}(\mathbf{r}) \quad (III. 1.1)$$

avec $\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_r$ le terme cinétique et $V_{eff}(\mathbf{r})$ le potentiel effectif. Le dernier se compose d'une contribution locale et d'une contribution spin-orbite : $V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{locale}(\mathbf{r}) + V_{SO}(\mathbf{r})$. La fonction d'onde s'exprime ensuite dans la base des ondes planes. En projetant le hamiltonien sur cette base, le terme cinétique s'écrit :

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G}' | \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_r | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{k}+\mathbf{G}, \mathbf{k}+\mathbf{G}'} \quad (III. 1.2)$$

avec $\delta_{\mathbf{k}+\mathbf{G}, \mathbf{k}+\mathbf{G}'}$ le symbole de Kronecker, qui rend sa matrice diagonale. Le potentiel local s'écrit :

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G}' | V_{loc}(\mathbf{r}) | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle = S(\mathbf{G} - \mathbf{G}') V(|\mathbf{G} - \mathbf{G}'|) \quad (III. 1.3)$$

avec $S(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$ le facteur de forme et $V(|\mathbf{G} - \mathbf{G}'|)$ la transformée de Fourier du potentiel atomique de chaque atome dans la maille primitive.

Dans le cas d'un matériau relaxé, en réseau diamant, on peut négliger les vecteurs du réseau réciproque dont la norme est supérieure à $G = \sqrt{11} \left(\frac{2\pi}{a_0}\right)$. Grace aux symétries, trois valeurs de V aux points $|\mathbf{G} - \mathbf{G}'| = \sqrt{3} \left(\frac{2\pi}{a_0}\right); \sqrt{8} \left(\frac{2\pi}{a_0}\right); \sqrt{11} \left(\frac{2\pi}{a_0}\right)$ suffisent pour définir le hamiltonien du potentiel local. Au contraire, pour un matériau déformé, il faut établir une relation entre V et $|\mathbf{G} - \mathbf{G}'|$. Dans ce cas, j'applique une interpolation de spline sur le pseudopotentiel pour reproduire le mieux possible les gaps calculés avec les potentiels de déformation.

Le potentiel spin-orbite s'écrit, selon l'approximation de Rieger et Vogl [67] :

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G}', \sigma' | V_{SO}(\mathbf{r}) | \mathbf{k} + \mathbf{G}, \sigma \rangle = -2i\mu_{SO} \left(\frac{\left(\frac{\Omega}{2}\right)^{\frac{1}{3}}}{\pi} \right)^2 S(\mathbf{G} - \mathbf{G}') B(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|) B(|\mathbf{k} + \mathbf{G}'|) \\ [[(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \times (\mathbf{k} + \mathbf{G})] \cdot \langle \sigma' | \mathbf{S} | \sigma \rangle] \quad (III. 1.4)$$

avec σ représente les configurations de spin $|\uparrow\rangle$ ou $|\downarrow\rangle$, Ω le volume de la maille primitive, $B(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|)$ l'intégrale de recouvrement, \mathbf{S} le vecteur de Pauli, μ_{SO} l'intensité du couplage spin-orbite. Les formules analytiques de $S(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$ et $B(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|)$ se trouvent dans [67].

Il faut déterminer ensuite les vecteurs de base dans l'espace réelle et réciproque, plus les positions des atomes. Pour un réseau diamant avec deux atomes par maille primitive, les trois vecteurs de base b_0 dans l'espace réelle s'écrivent, en coordonnées cartésiennes $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$:

$$b_0 = a_0 \begin{pmatrix} 0 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \end{pmatrix} \begin{matrix} \mathbf{x} \\ \mathbf{y} \\ \mathbf{z} \end{matrix} \quad (III. 1.5)$$

avec a_0 son paramètre de maille. Les positions des deux atomes R_0 s'écrivent :

$$R_0 = a_0 \begin{pmatrix} 0 & 1/4 \\ 0 & 1/4 \\ 0 & 1/4 \end{pmatrix} \quad (III. 1.6)$$

Sous une déformation appliquée, b_0 se transforme en :

$$b = (\mathbf{I} + \hat{\boldsymbol{\epsilon}}) b_0 \quad (III. 1.7)$$

R_0 se transforme en :

$$R = (\mathbf{I} + \hat{\boldsymbol{\epsilon}}) R_0 + \zeta \frac{a_0}{4} \begin{pmatrix} \epsilon_{yz} & -\epsilon_{yz} \\ \epsilon_{xz} & -\epsilon_{xz} \\ \epsilon_{xy} & -\epsilon_{xy} \end{pmatrix} \quad (III. 1.8)$$

avec \mathbf{I} la matrice d'identité et ζ le paramètre de Kleinman pour les déplacements internes. Pour des déformations uniaxiales [100] et biaxiales (100), R_0 se transforme comme b_0 . Les trois vecteurs de base dans l'espace réciproque sont calculés en :

$$\mathbf{g}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3}{\Omega}; \mathbf{g}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{b}_3 \times \mathbf{b}_1}{\Omega}; \mathbf{g}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{b}_1 \times \mathbf{b}_2}{\Omega} \quad (III. 1.9)$$

Pour les concentrations non stœchiométriques de GeSn étudiées dans ce travail (10%, 13%, 16%), la maille primitive de deux atomes ne peut pas décrire la distribution aléatoire des atomes de Ge et de Sn dans les sites cristallographiques. J'ai utilisé une approximation des atomes virtuels, autrement dit considérer deux atomes « fictifs » pour construire une structure de bande qui reproduit les gaps calculés avec les potentiels de déformation.

III.1.3 Formule de l'absorption et l'équation de laser

L'absorption optique s'exprime en [68] :

$$\alpha(h\omega) = \frac{\pi e^2}{n_r c \epsilon_0 m_0^2 \omega} \int_{k \in \text{BZ}} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \sum_a \sum_b |\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}_{ba}|^2 \delta(E_b(k) - E_a(k) - h\omega) (f_a - f_b) \quad (\text{III. 1.10})$$

pour des transitions entre les niveaux d'énergie a et b . f est la distribution de Fermi-Dirac pour les électrons, calculée ici pour les bandes de conduction :

$$f_{BC}(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{(E-F_c)}{kT}}} \quad (\text{III. 1.11})$$

et pour les bandes de valence :

$$f_{BV}(E) = 1 - \frac{1}{1 + e^{\frac{(F_v-E)}{kT}}} = \frac{1}{1 + e^{\frac{(E-F_v)}{kT}}} \quad (\text{III. 1.12})$$

avec F_c, F_v les quasi-niveaux de Fermi, respectivement pour les électrons et les trous. J'approxime la distribution de Dirac dans l'équation (III. 1.10) par une fonction gaussienne dont FWHM= 40 meV. Ce choix sera discuté dans la partie III.2.3. La somme dans l'espace réciproque se fait sur la première zone de Brillouin (BZ), discrétisée avec la méthode de Monkhorst-Pack [69], dans laquelle les vecteurs d'onde \mathbf{k} sont déterminés par :

$$\mathbf{k} = u_1 \mathbf{g}_1 + u_2 \mathbf{g}_2 + u_3 \mathbf{g}_3 \quad (\text{III. 1.13})$$

$$u_i = \frac{2i - N_i - 1}{2N_i} \quad (i = 1, 2, \dots, N_i)$$

Le gain net est la somme des contributions de la transition intervalence ($a \in BV; b \in BV$), interbande ($a \in BV; b \in BC$), et interconduction ($a \in BC; b \in BC$) (**figure III.2**). Pour le reste de ce chapitre, les courbes de gain net, de gain interbande, de l'absorption intervalence et interconduction en fonction de l'énergie du photon sont respectivement appelées $g_{net}, g_{IB}, \alpha_{IV}$ et α_{IC}

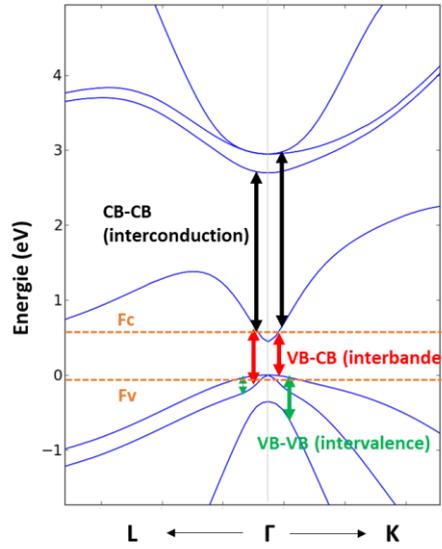


FIGURE III.2 – Structure de bande calculée avec le modèle EPM, avec le schéma des transitions interbandes, intervalences et interconductions. Les quasi-niveaux de Fermi F_c et F_v sont indiqués en traits pointillés.

Pour une température T , une densité des porteurs injectés n_{inj} et des taux de dopage n_{dop} et p_{dop} définis, les quasi-niveaux de Fermi F_c et F_v sont calculés en résolvant deux équations :

$$n = \int_{\substack{k \in BZ \\ a \in CB}} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{1}{1 + e^{\frac{(E_a(k) - F_c)}{k_B T}}} = n_{inj} + n_{dop} \quad (III. 1.14)$$

$$p = \int_{\substack{k \in BZ \\ a \in VB}} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{1}{1 + e^{\frac{(F_v - E_a(k))}{k_B T}}} = n_{inj} + p_{dop} \quad (III. 1.15)$$

Avec les gains nets calculés, je les introduis dans le système de deux équations pour modéliser la caractéristique du laser, en régime stationnaire [70] :

$$G - R_{rad} - R_{nrad} - \Gamma_p g_p S_p = 0 \quad (III. 1.16)$$

$$(\Gamma_p g_p - \alpha_{cav}) S_p + C_{sp} R_{rad} = 0 \quad (III. 1.17)$$

Le taux de génération des porteurs G s'écrit :

$$G = \frac{\alpha_{pompe}}{E_{pompe}} P \quad (III. 1.18)$$

Les taux de recombinaison R_{rad} et R_{nrad} s'écrivent :

$$R_{rad} = \beta_{rad} (n_{\Gamma} p - n_i^2) \quad (III. 1.19)$$

$$R_{nrad} = \frac{n - n_i}{\tau_n} + \frac{p - n_i}{\tau_p} + \tau_{n Auger} n (np - n_i^2) + \tau_{p Auger} p (np - n_i^2) \quad (III. 1.20)$$

La perte intrinsèque de la cavité α_{cav} est liée au facteur de qualité du mode Q par :

$$\alpha_{cav} = \frac{\omega}{Q} \quad (III. 1.21)$$

Le gain net g_p (à l'unité de s^{-1}) s'écrit :

$$g_p = \frac{c}{n_r} g_{net} \quad (III. 1.22)$$

Les définitions et les unités des variables se trouvent dans le **tableau III.1**.

Variable	Unité	Définition
G	$cm^{-3}.s^{-1}$	Taux de génération des porteurs
R_{rad}	$cm^{-3}.s^{-1}$	Taux de recombinaison radiative
R_{nrad}	$cm^{-3}.s^{-1}$	Taux de recombinaison non-radiative (par piégeage à travers des défauts de type Shockley-Read-Hall ou par mécanisme de trois porteurs de type Auger)
S_p	cm^{-3}	Densité de photon émis dans le mode laser
g_{net}	cm^{-1}	Gain net (à l'unité de cm^{-1}) –signe renversé
g_p	s^{-1}	Gain net (à l'unité de s^{-1}) –signe renversé
α_{cav}	s^{-1}	Absorption intrinsèque du mode optique
Γ_p	SI	Facteur de confinement du mode optique
C_{sp}	SI	Taux d'émission spontanée qui participe à l'émission stimulée dans le mode optique
E_{pompe}	eV	Energie du photon émis du laser de pompe
α_{pompe}	cm^{-1}	Absorption à E_{pompe}
P	kW/cm^2	Puissance de pompe
Q	SI	Facteur de qualité du mode
n_i	cm^{-3}	Densité des porteurs intrinsèques du matériau
β_{rad}	$cm^3.s^{-1}$	Coefficient de recombinaison radiative
$\tau_{n,p}$	s	Temps de vie non-radiatif pour les électrons (n) et les trous (p)
$\tau_{n,p Auger}$	$cm^6.s^{-1}$	Coefficient de recombinaison Auger pour les électrons et les trous
c	$m.s^{-1}$	Vitesse de lumière dans le vide
n_r	SI	L'indice réfractif du matériau

TABLEAU III.1 – Les définitions et les unités des variables utilisées dans les équations de (III. 1.16) à (III. 1.22)

III.2 Résultats de modélisation et comparaison aux mesures expérimentales

III.2.1 Structure de bande et variation de gaps générées par le modèle EPM

Pour chaque concentration de Sn, j'utilise les étapes suivantes pour paramétrer le modèle EPM:

- J'utilise une fonction quadratique pour représenter l'écart entre les gaps calculés en EPM et ceux calculés avec les potentiels de déformation:

$$f_{err} = \sum_i \sum_j w_{ij} (E_{ij} - E_{ij cible})^2 \quad (III. 2.1)$$

L'indice j représente différents types de gap, l'indice i représente différents cas de déformation. w_{ij} est le « poids » de chaque contribution dans la fonction d'erreur.

- Pour l'interpolation spline de V_{locale} , à côté des trois valeurs aux points $|\mathbf{G} - \mathbf{G}'| = \sqrt{3} \left(\frac{2\pi}{a_0}\right); \sqrt{8} \left(\frac{2\pi}{a_0}\right); \sqrt{11} \left(\frac{2\pi}{a_0}\right)$, j'ai ajouté pour chaque point deux voisins locaux, à gauche et à droite. Les valeurs du pseudopotentiel à $|\mathbf{G} - \mathbf{G}'| = 0$ et $|\mathbf{G} - \mathbf{G}'| = G_{max}$ sont fixées à 0. Avec μ_{SO} , il y a dix paramètres à optimiser pour chaque matériau. Le paramétrage est réalisé avec l'algorithme de BFGS [71], dont les codes sources se trouve dans [72].

En général, comme la forme de ces pseudopotentiels est purement empirique, il est difficile d'utiliser un seul pseudopotentiel pour reproduire toutes les variations de gap en biaxe (100) et en uniaxe [100]. J'ai choisi donc de l'adapter selon le cas étudié. Je compare, sur la **figure III.3**, les gaps calculés avec les deux modèles – EPM et potentiels de déformation : Le modèle EPM paramétré reproduit bien les résultats du modèle des potentiels de déformation sous une compression biaxiale (100) et sous une tension uniaxiale [100]. Pour une tension biaxiale (100), le modèle EPM sous-estime l'écart entre deux bandes de valence HH et LH, donc les gaps $E_c - E_{vHH}$. L'écart maximal pour $E_c - E_{vHH}$ se trouve à 20 meV entre les deux modèles. Son effet sur le calcul du gain sera discuté dans la partie III.2.3. Pour la suite de ce chapitre, s'il n'y a pas des notifications, les valeurs de gaps présentées viennent du modèle EPM.

Un exemple de la structure de bande calculée avec le modèle EPM est montré sur la **figure III.4**, pour GeSn 6% relaxé et sous tension biaxiale (100).

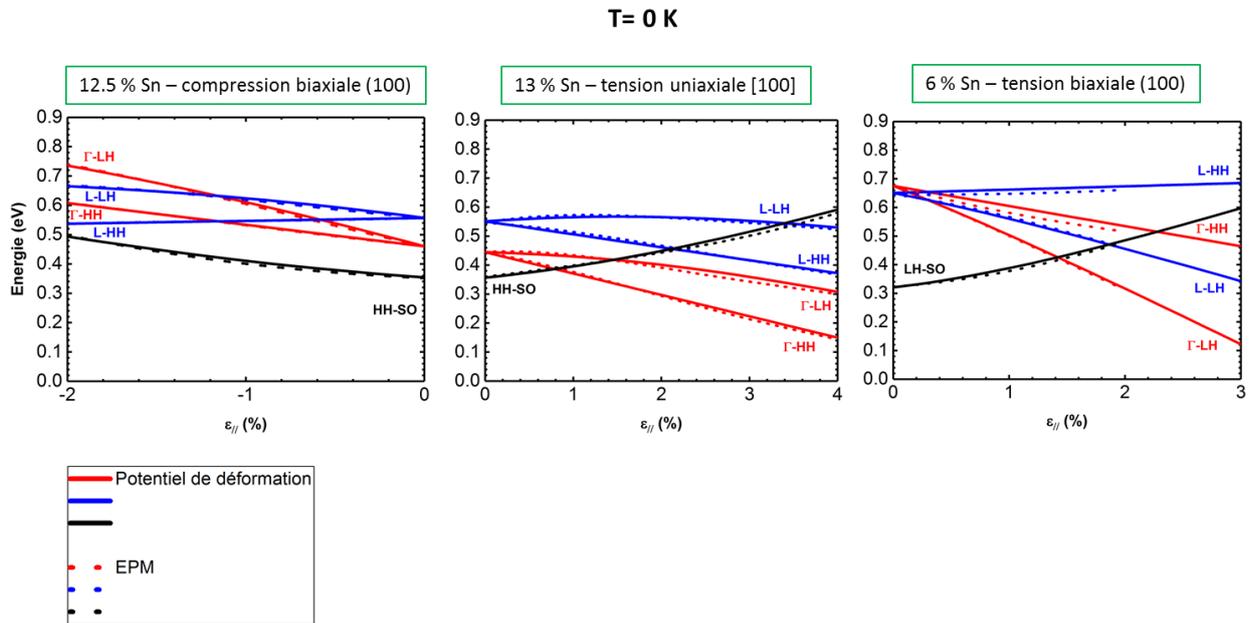


FIGURE III.3 – Comparaison des variations des gaps entre le modèle des potentiels de déformation et le modèle EPM paramétré.

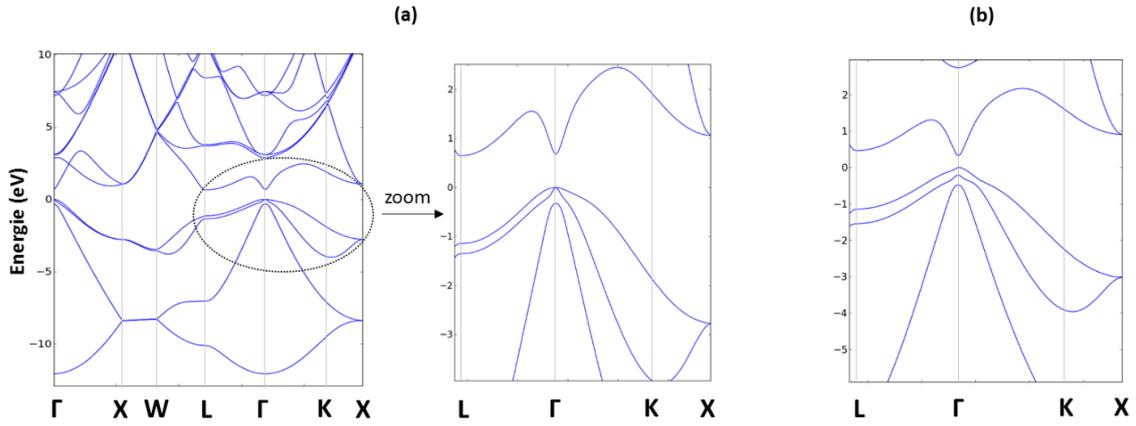


FIGURE III.4 – La structure de bande pour (a) GeSn 6% relaxé et (b) GeSn 6% sous 2% de tension biaxiale (100)

Pour valider le modèle, j'ai comparé dans le **tableau III.2** les masses effectives du Ge relaxé calculées avec le modèle EPM aux valeurs de référence, ce qui montre des bons accords. Les paramètres du modèle EPM pour différents cas de Ge et GeSn se trouvent dans l'annexe A.

	Ge	
	EPM	Référence
m_t^{L-CB} (masse longitudinale de la bande de conduction en L)	1.527	1.590 [73]
m_t^{L-CB} (masse transverse de la bande de conduction en L)	0.091	0.081 [73]
$m^{\Gamma-CB}$ (masse de la bande de conduction en Γ)	0.048	0.041 [73]
$m_{(111)}^{\Gamma-HH}$ (masse de la bande HH en Γ - direction (111))	0.669	0.597 [74] 0.623 [75]
$m_{(110)}^{\Gamma-HH}$ (masse de la bande HH en Γ - direction (110))	0.497	0.439 [74] 0.467 [75]
$m_{(100)}^{\Gamma-HH}$ (masse de la bande HH en Γ - direction (100))	0.257	0.226 [74] 0.251 [75]
$m_{(111)}^{\Gamma-LH}$ (masse de la bande LH en Γ - direction (111))	0.054	0.046 [74] 0.052 [75]
$m_{(110)}^{\Gamma-LH}$ (masse de la bande LH en Γ - direction (110))	0.056	0.048 [74] 0.053 [75]
$m_{(100)}^{\Gamma-LH}$ (masse de la bande LH en Γ -direction (100))	0.062	0.053 [74] 0.060 [75]

TABLEAU III.2 – Comparaison des masses effectives obtenues avec le modèle EPM aux valeurs de référence dans le cas du Ge relaxé.

III.2.2 Les quasi-niveaux de Fermi et le ratio des porteurs dans la vallée Γ

J'ai choisi un maillage de $200 \times 200 \times 200$ pour faire la somme dans la première zone de Brillouin, qui permet d'avoir une bonne convergence sur les densités de porteurs en fonction de F_c et F_v . (figure III.5). Ce choix est aussi lié à la convergence du calcul de gain, qui sera discutée dans la partie III.2.3. Pour accélérer la simulation, j'ai parallélisé le code avec la librairie MPI. Il est exécuté sur le serveur SUMMER du CEA. Pour valider le modèle, j'ai calculé la variation des densités des électrons et des trous en fonction de F_c et F_v dans le cas de Ge à 298 K, sans dopage (figure III.6) : La densité des porteurs intrinsèques n_i - évaluée au point d'intersection entre les deux courbes - donne $2.9 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, proche des valeurs reportées de $2.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ [76] et $2.4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ [77] à 300 K. Ici, je présente des résultats sur trois configurations de GeSn, dont les gaps sont présentés sur le tableau III.3 : GeSn 12.5% en compression biaxiale (100) ($\epsilon = -0.8\%$), GeSn 13% et 16% relaxé.

	$E_{g\Gamma}$ (eV)	E_{gL} (eV)	$\Delta E_{gL-g\Gamma}$ (eV)	ΔE_{HH-LH} (eV)
GeSn 12.5% ($\epsilon = -0.8\%$, biaxe (100))	0.517	0.548	0.031	0.058
GeSn 13% relaxé	0.445	0.546	0.101	0.000
GeSn 16% relaxé	0.352	0.512	0.160	0.000

TABLEAU III.3 – Les gaps et les écarts d'énergie pour trois configurations de GeSn.

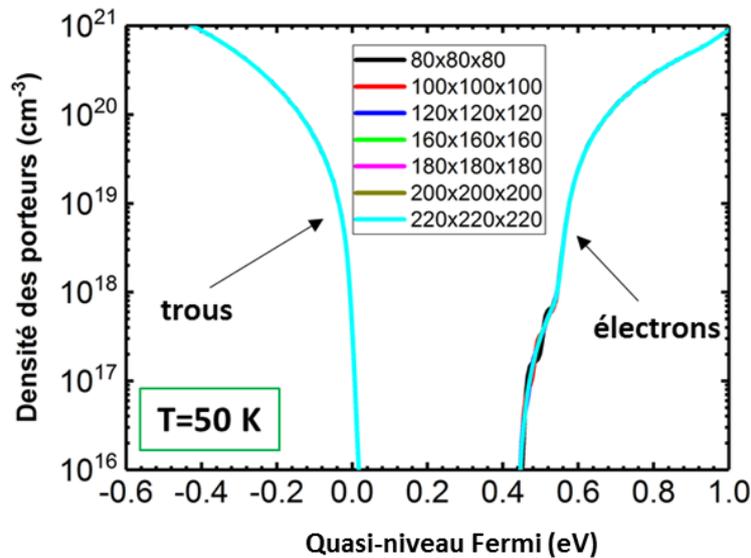


FIGURE III.5 – Test de convergence sur GeSn 13% relaxé pour les densités de porteurs, avec les résolutions de maillage entre $80 \times 80 \times 80$ et $220 \times 220 \times 220$

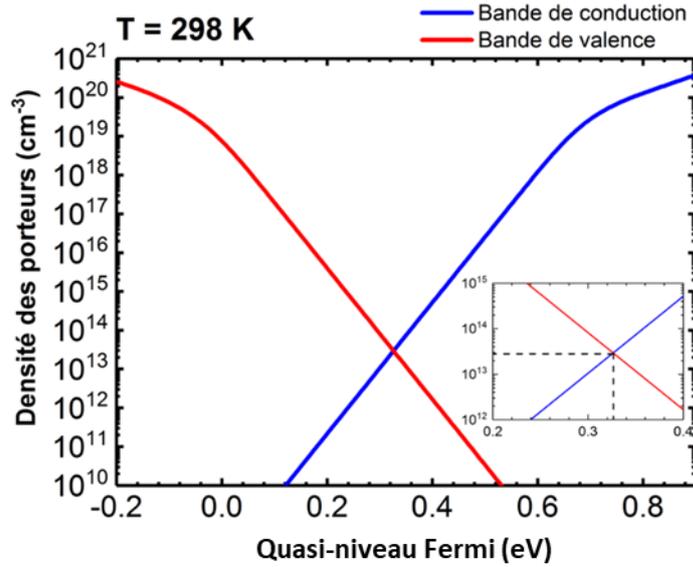


FIGURE III.6 – Les relations entre les densités des porteurs et les quasi-niveaux de Fermi pour Ge relaxé à 298 K.

J'ai tracé sur la **figure III.7** la variation de F_c et F_v en fonction de la température T , pour $n_{inj} = 1 \cdot 10^{17}$, $1 \cdot 10^{18}$ et $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, sans dopage, avec l'hypothèse où les gaps restent constants en fonction de T . Le niveau 0 eV est attribué à la plus haute bande de valence.

F_c diminuent et F_v augmentent avec T . Due à une faible masse effective de la bande de conduction au point Γ comparée au point L (équivalent à une plus faible densité d'état), à faible température, F_c est supérieur à $E_{c\Gamma}$ même avec une faible excitation $n_{inj} = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Quand n_{inj} est faible, F_c diminue lentement avec T pour GeSn 13% et 16% relaxé, alors qu'il diminue rapidement pour GeSn 12.5% déformé en biaxe (100). J'explique ce phénomène avec les écarts entre le gap direct et indirect $\Delta E_{gL-g\Gamma}$: Dans les deux premier cas, $\Delta E_{gL-g\Gamma}$ a une grande valeur, la plupart des porteurs se localisent dans la vallée Γ . Dans le dernier cas, $\Delta E_{gL-g\Gamma}$ devient plus faible, la contribution de la vallée L - avec une densité d'état supérieure - est plus significative et compense la diminution rapide de F_c . Cela change quand n_{inj} continue à augmenter : La densité des porteurs dans la vallée L devient dominante, F_c varie avec la même tendance quel que soit le matériau.

F_v varie similairement pour GeSn 13% et GeSn 16% relaxé. Elle devient différente pour GeSn 12.5% déformé, ce qui peut être expliqué par la levée de dégénérescence entre les deux bandes de valence HH et LH.

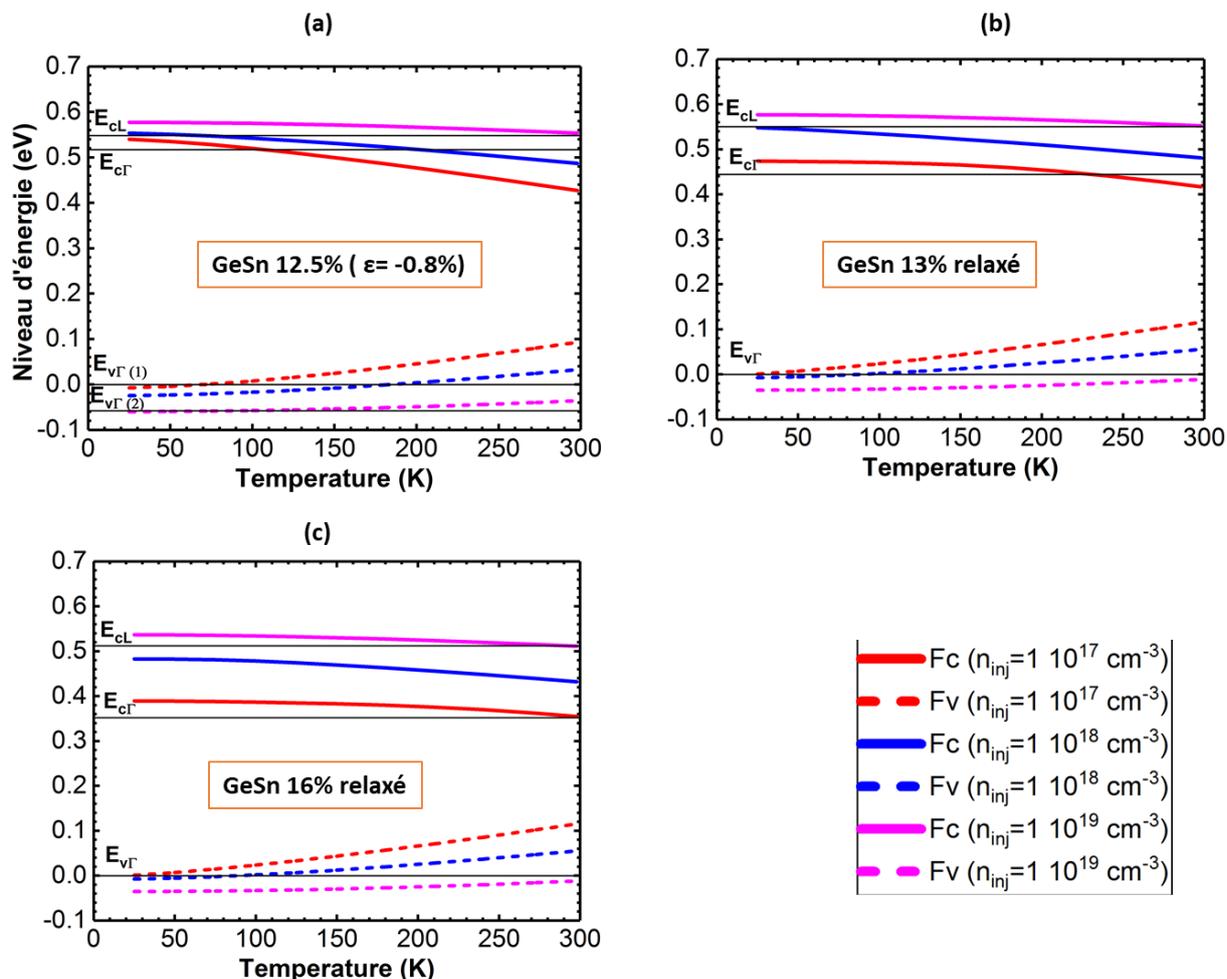


FIGURE III.7 – La variation de F_c et F_v pour $n_{inj} = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, en fonction de la température pour (a) GeSn 12.5% déformé, (b) GeSn 13% relaxé et (c) GeSn 16% relaxé.

J'ai calculé ensuite le ratio $\frac{n_\Gamma}{n_{inj}}$, en définissant la vallée Γ par l'ensemble des vecteurs d'onde \mathbf{k} qui vérifient $|\mathbf{k} - \mathbf{k}_\Gamma| \leq 0.05|\mathbf{g}_1|$. Les résultats pour n_{inj} entre $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ sont présentés sur la **figure III.8** : En général, une grande valeur de $\Delta E_{g_L-g_\Gamma}$ favorise le ratio $\frac{n_\Gamma}{n_{inj}}$. Une valeur importante de n_{inj} tend à bien remplir la vallée L, qui, avec une grande densité d'états, diminue le ratio $\frac{n_\Gamma}{n_{inj}}$. De l'autre côté, elle tend à stabiliser ce ratio en fonction de la température : Pour $n_{inj} > 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, il varie très peu entre 25 K et 300 K. Les résultats montrés dans ce travail sont en accord avec des calculs effectués à $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ en modèle k.p dans [62], illustrés sur la **figure III.8 (d)**.

Il faut noter que même si $\frac{n_\Gamma}{n_{inj}}$ diminue avec n_{inj} , n_Γ continue à augmenter : Alors que le remplissage de la vallée Γ semble inefficace, le gain interbande continue à augmenter.

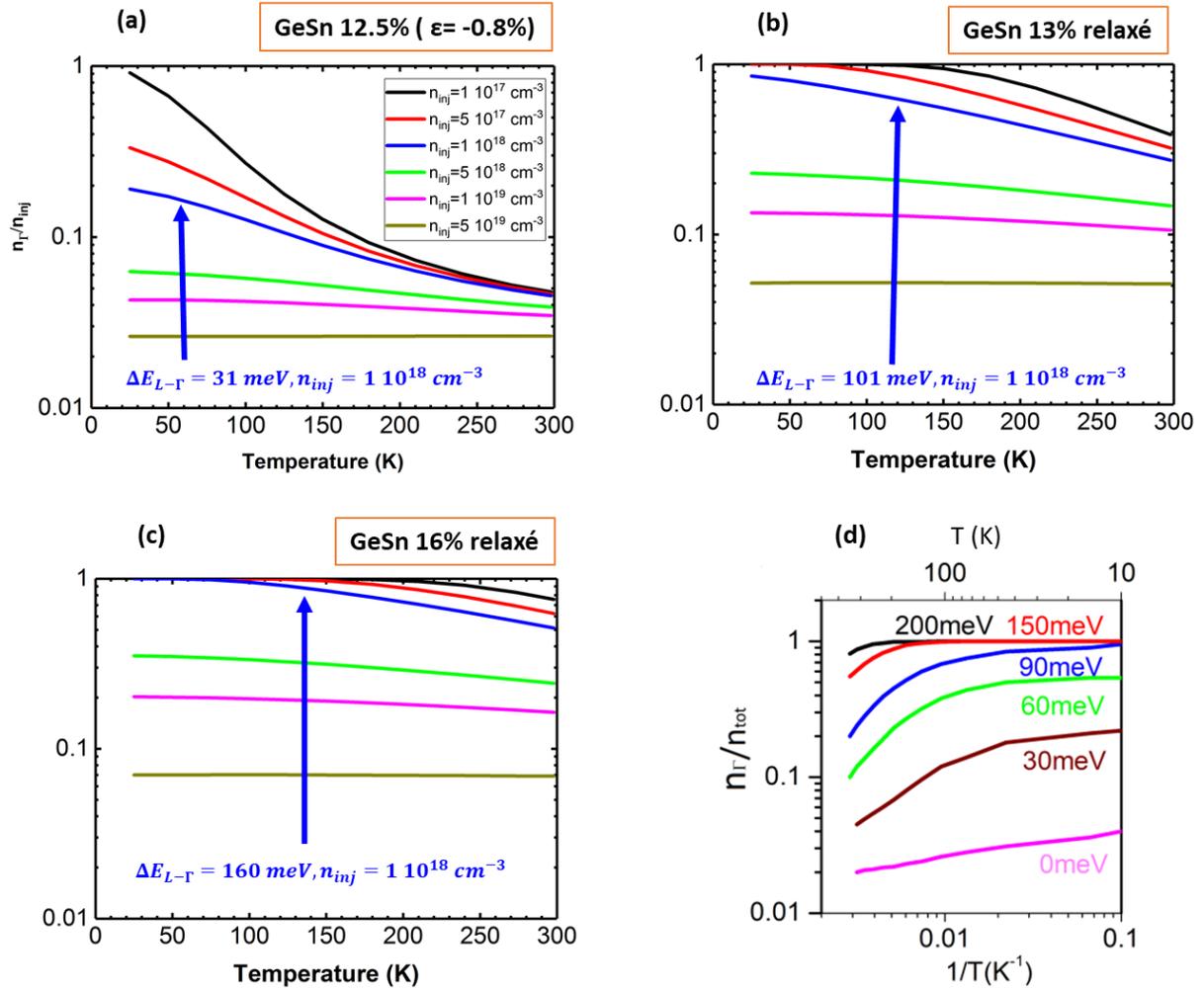


FIGURE III.8 – Variation de $\frac{n_r}{n_{inj}}$ pour (a) GeSn 12.5% déformé, (b) GeSn 13% relaxé et (c) GeSn 16% relaxé en fonction de la température, pour n_{inj} entre $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. (d) Le résultat du calcul k.p à $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [62].

La **figure III.9** illustre la variation de n_{inj} et n_r en fonction de Fc , à $T = 25 \text{ K}$, 150 K et 298 K . Pour $n_{inj} < 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, Fc diminue quand T augmente, similaire à la tendance observée sur la **figure III.7**. Dans le régime de très forte injection ($n_{inj} > 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), les valeurs de Fc , pour une même valeur de n_{inj} , restent constantes quelle que soit la température. n_r s'approche n_{inj} dans le régime de faible injection, puis s'écarte quand n_{inj} augmente, équivalent à une diminution du ratio $\frac{n_r}{n_{inj}}$ comme observée sur la **figure III.8**.

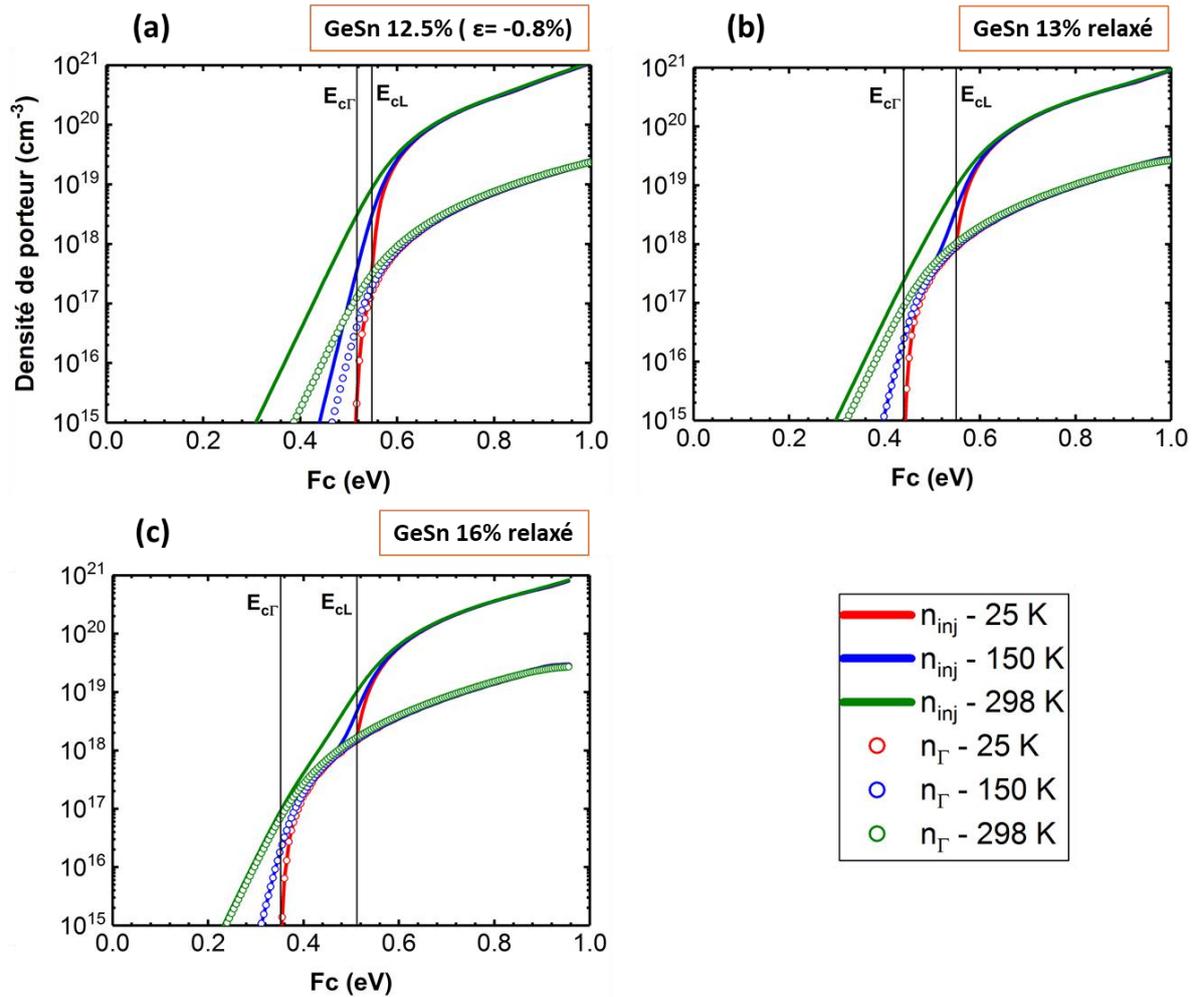


FIGURE III.9 – La variation de n_r et n_{inj} pour (a) GeSn 12.5% déformé, (b) GeSn 13% relaxé et (c) GeSn 16% relaxé en fonction de F_c , pour $T = 25$ K, 150 K et 298 K

III.2.3 Calcul du gain optique dans GeSn et Ge

III.2.3.1 GeSn relaxé

Parmi les trois contributions sur le gain net, l'absorption interconduction est négligeable due au grand écart entre la première bande de conduction et celles aux ordres supérieurs, avec F_c localisé près de son minimum. Avec une gaussienne de 40 meV de largeur à mi-hauteur (FWHM), j'ai testé la convergence de g_{IB} et α_{IV} en fonction de la résolution du maillage (**figure III.10**) : Le choix d'un maillage de 200 x 200 x 200, similaire à la partie III.2.2 permet d'avoir une bonne convergence sur g_{IB} . La largeur finie de la gaussienne diminue légèrement le seuil de gain/absorption à $E < E_{g\Gamma}$ et $E < E_{SO}$, respectivement pour g_{IB} et α_{IV} . Dans ce travail, ces écarts se trouvent autour de 20 et 30 meV. Même s'ils sont assez faibles, ils vont influencer les résultats du calcul de gain. Une valeur plus faible de FWHM va réduire ces écarts et rend le calcul plus précis, mais elle demande un maillage à plus haute résolution pour assurer la convergence. Dans le cadre de ce travail, comme l'objectif principal est de comprendre les mécanismes de gain et d'absorption parasite, et vu le nombre de cas de GeSn qui doivent être étudiés – en fonction de la concentration de Sn et de la déformation appliquée – j'ai choisi un tel compromis pour accélérer l'étude.

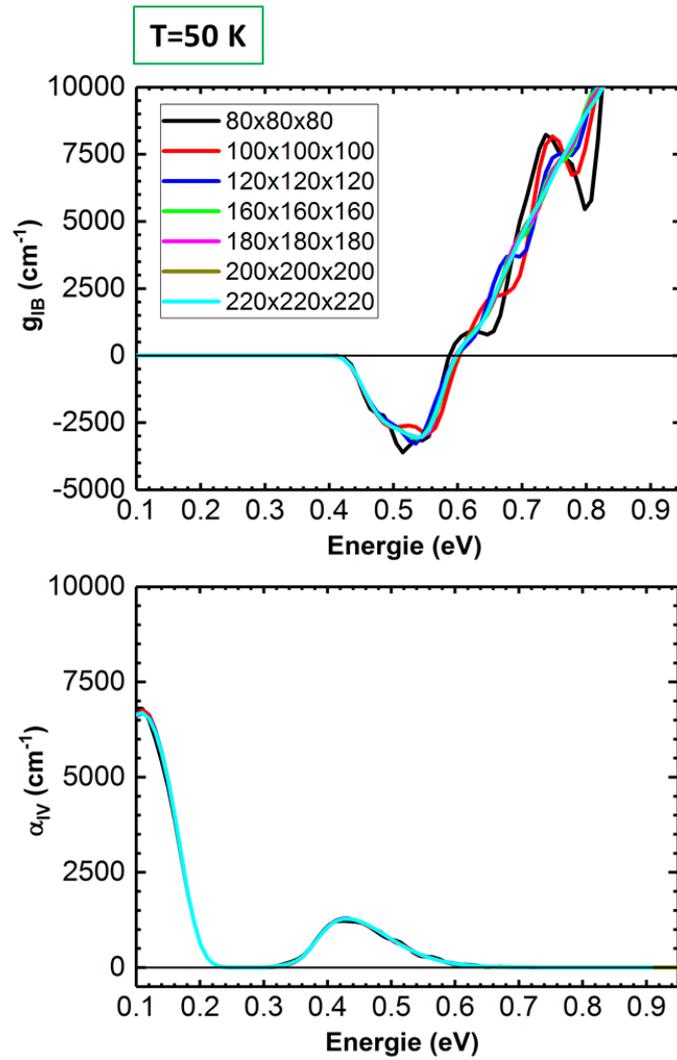


FIGURE III.10 – Tests de convergence sur GeSn 13% relaxé pour g_{IB} (en haut) et α_{IV} (en bas), pour $n_{inj} = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, à 50 K. Les résolutions du maillage se trouvent entre 80 x 80 x 80 et 220 x 220 x 220.

La **figure III.11** présente les calculs de g_{net} , g_{IB} et α_{IV} pour GeSn 6%, 10%, 13% et 16% relaxé, à 220 K. $E_{SO \text{ GeSn}}$ est interpolée linéairement entre $E_{SO \text{ Ge}}$ et $E_{SO \text{ Sn}}$. Deux tendances sont observées :

- Le gain interbande augmente de GeSn 6% à GeSn 16%, en raison des valeurs $\Delta E_{g\Gamma-gL}$ plus négatives
- Il y a un recouvrement entre g_{IB} et α_{IV} , qui tend à réduire significativement le gain net. Ici, ce sont la transition entre la bande spin-orbite et les deux bandes de valence HH/LH qui entrent en résonance avec les transitions interbandes.

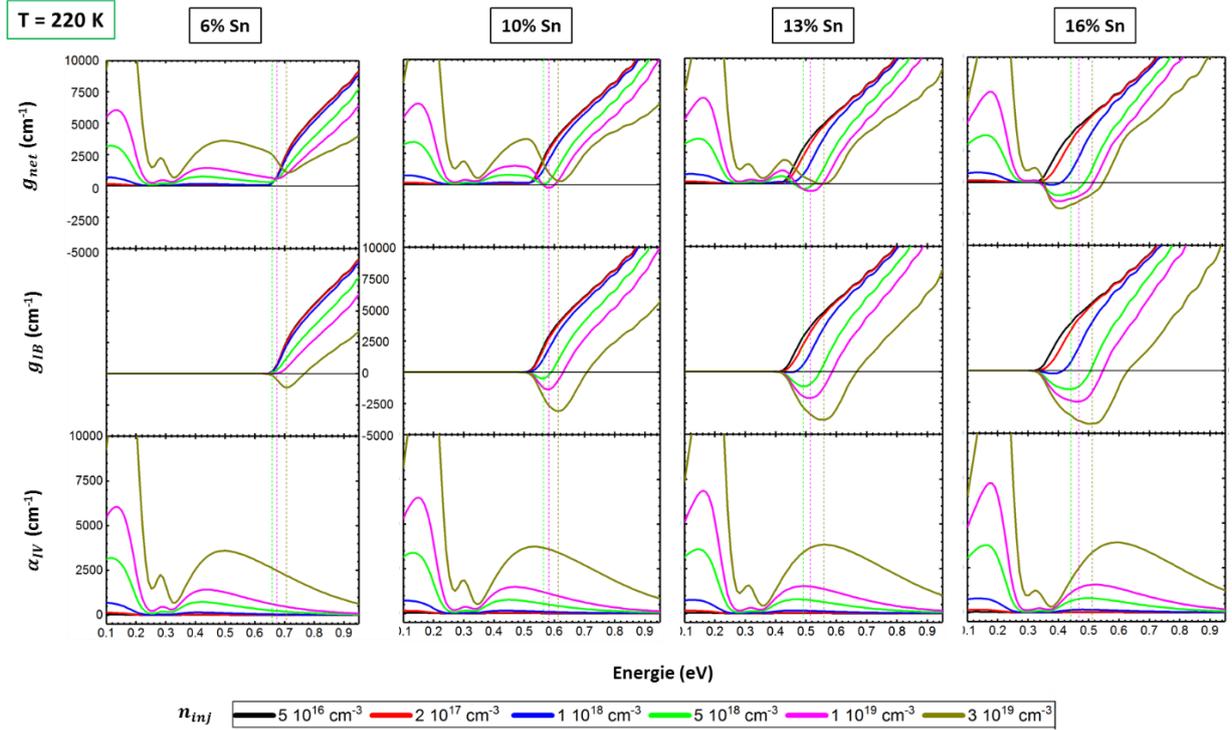


FIGURE III.11 – g_{net} , g_{IB} et α_{IV} calculés à 220 K pour GeSn 6%, 10%, 13% et 16% relaxé, pour n_{inj} entre $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

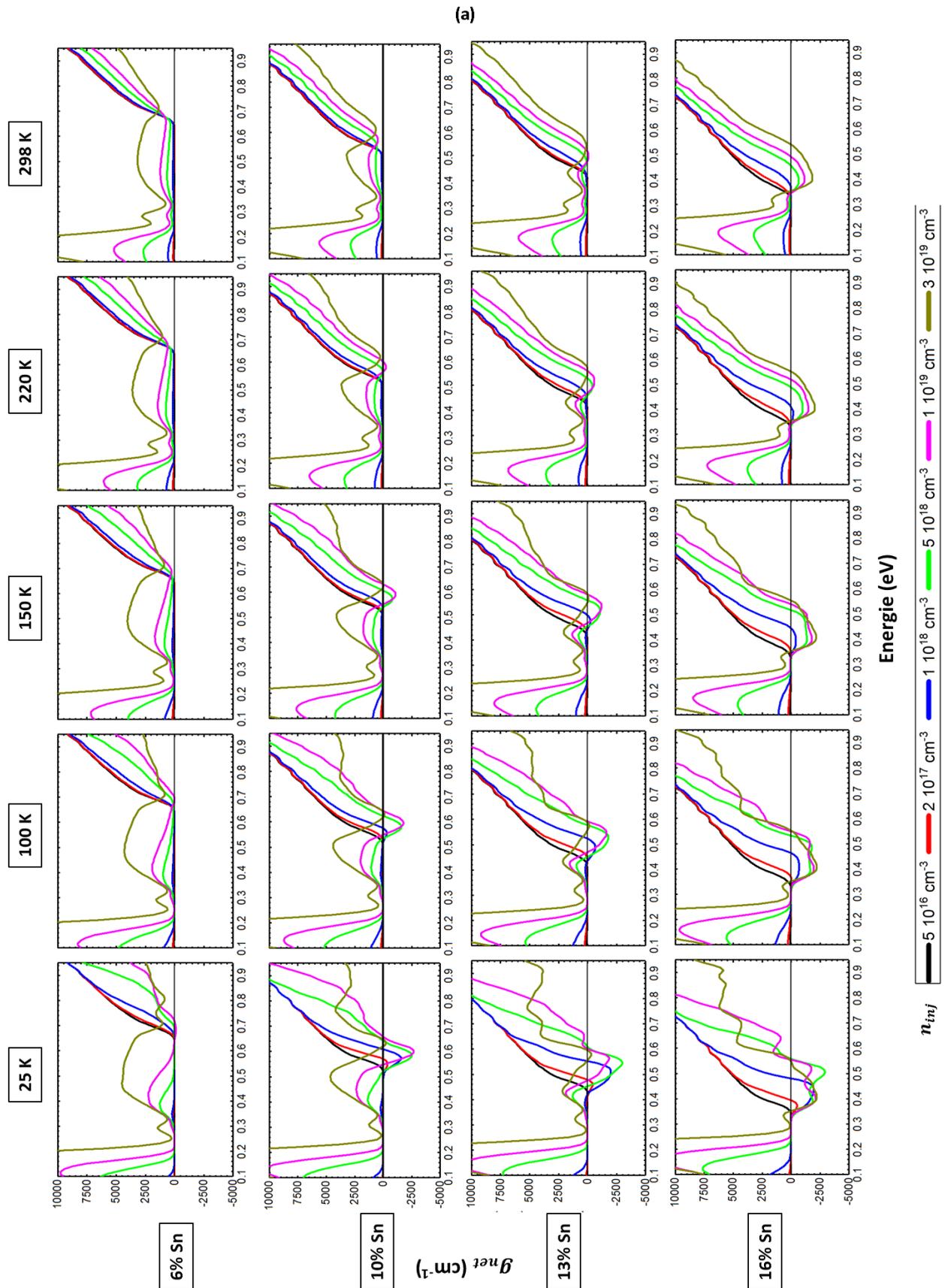
J'ai tracé ensuite sur la **figure III.12 (a)** g_{net} pour les températures $T = 25 \text{ K}$, 100 K , 150 K , 220 K et 298 K , avec n_{inj} qui varie entre $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Les gaps sont supposés être constants en fonction de la température. Pour GeSn 6%, 10% et 13%, le gain net diminue quand T augmente. J'explique ce phénomène en comparant chaque contribution de gain de GeSn 10% à deux températures différentes, 25 K et 220 K (**figure III.12 (b)**) :

- Le gain interbande diminue avec T
- Alors que l'absorption intervalence diminue aussi avec T , sa courbe s'étend vers les hautes énergies. Pour ces trois matériaux, $E_{g\Gamma}$ est nettement supérieur à E_{SO} : L'élargissement de α_{IV} augmente sa contribution pour $E > E_{g\Gamma}$, diminue donc le gain net.

Pour GeSn 16%, $E_{g\Gamma} < E_{SO}$: Une partie à faible énergie de g_{IB} se trouve dans la position favorable ou α_{IV} diminue avec T . Le gain net augmente fortement dans ce cas et varie plus lente en fonction de la température.

Les résultats de modélisation montrent la possibilité d'avoir une extinction complète de gain à haute température, quelle que soit la valeur de n_{inj} : Pour GeSn 6%, 10% et 13%, au régime de forte injection supérieure à $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, la contribution de l'absorption intervalence domine et fait disparaître le gain net. Les maxima du gain net, s'ils existent, apparaissent à des taux d'injection moyens, entre $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Ils sont regroupés dans le **tableau III.4** pour les températures entre 25 K et 400 K. Pour GeSn 13% et 16%, le modèle prévoit la présence du gain net à la température ambiante : J'ai

ajouté donc les calculs à 350 K et 400 K (**figure III.13**) pour étendre la gamme de température étudiée. Le gain de GeSn 16% existe encore à 400 K dans ce modèle.



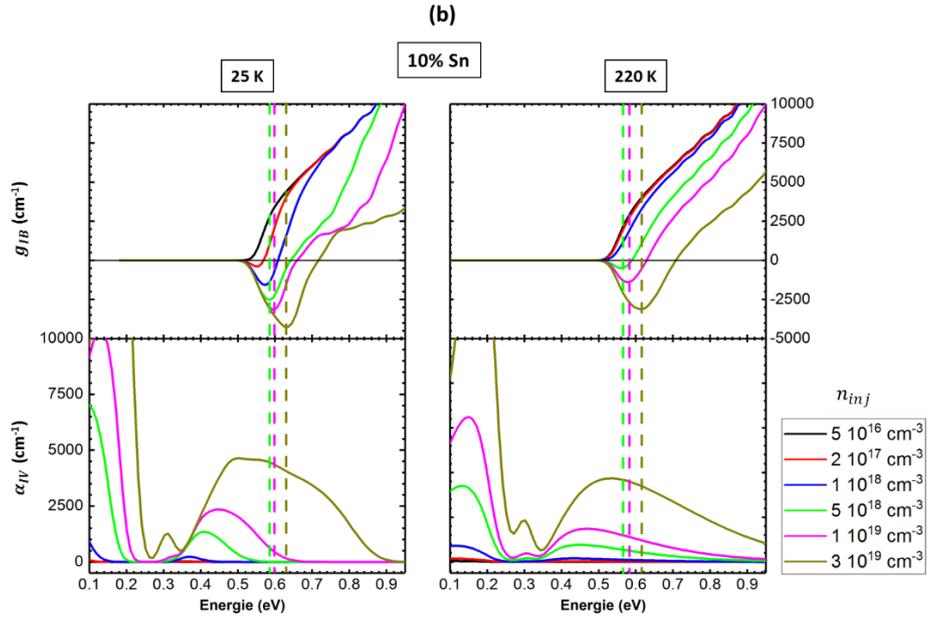


FIGURE III.12 – (a) g_{net} calculés pour GeSn 6%, 10%, 13% et 16% relaxé entre 25 K et 298 K. (b) g_{IB} et α_{IV} calculés pour GeSn 10%, entre 25 K et 220 K.

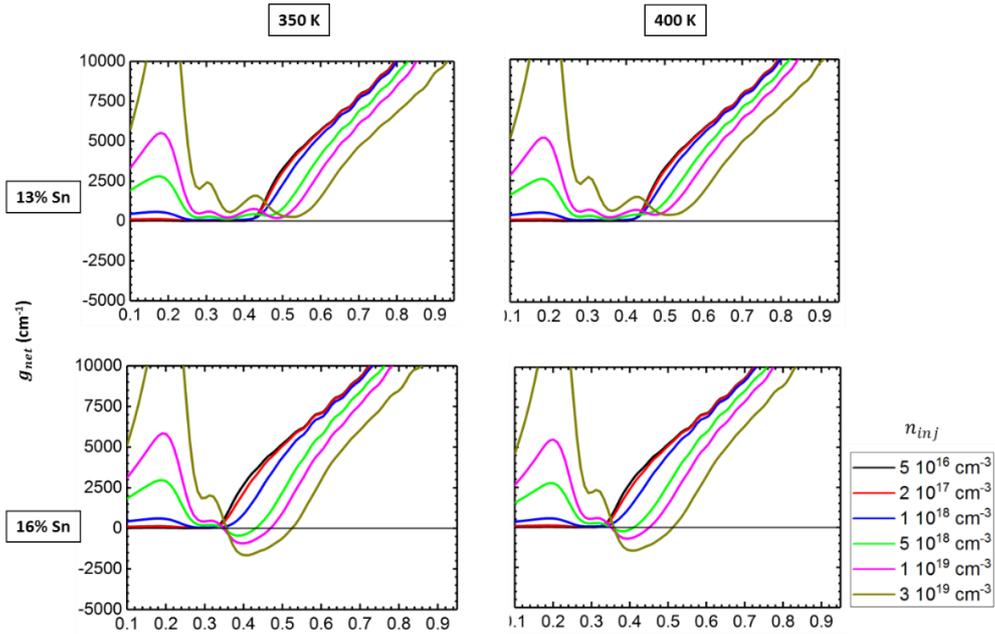


FIGURE III.13 – g_{net} calculés pour GeSn 13% et 16%, à 350 K et à 400 K.

	Gain net maximum (cm^{-1})						
	25 K	100 K	150 K	220 K	298 K	350 K	400 K
GeSn 6%	120	6	--	--	--	--	--
GeSn 10%	2670	1800	1105	260	--	--	--
GeSn 13%	3000	1800	1222	602	92	--	--
GeSn 16%	2918	2204	2170	2060	1850	1660	1450

TABLEAU III.4 – Le gain net maximum à chaque température pour GeSn 6%, 10%, 13% et 16% relaxé, avec n_{inj} entre 25 K et 400 K. Le signe « -- » signifie une extinction du gain net.

Comme l'écart entre E_{SO} et E_{gI} influence la courbe du gain net, j'ai testé deux autres formules pour E_{SO} , basées sur la loi de Végard :

$$E_{SO \text{ Ge}_{1-x}\text{Sn}_x} = (1-x) E_{SO \text{ Ge}} + xE_{SO \text{ Sn}} - b_{SO}x(1-x) \quad (\text{III. 2.2})$$

Par rapport à l'interpolation linéaire, j'ai choisi une courbure positive $b_{SO} = 0.4 \text{ eV}$ pour diminuer E_{SO} , et une courbure négative $b_{SO} = -0.4 \text{ eV}$ pour augmenter E_{SO} . Les résultats à 220 K sont montrés sur la **figure III.14** : La variation de E_{SO} n'influence pas beaucoup le gain net de GeSn 10% et 13%. En revanche, pour GeSn 16%, l'effet est remarquable : Une plus faible valeur de E_{SO} augmente le recouvrement entre g_{IB} et α_{IV} ; le gain net diminue. Il continue à exister à 350 K et 400 K dans ce cas, mais avec des faibles valeurs, dont le maximum se trouve respectivement à 180 cm^{-1} et 100 cm^{-1} .

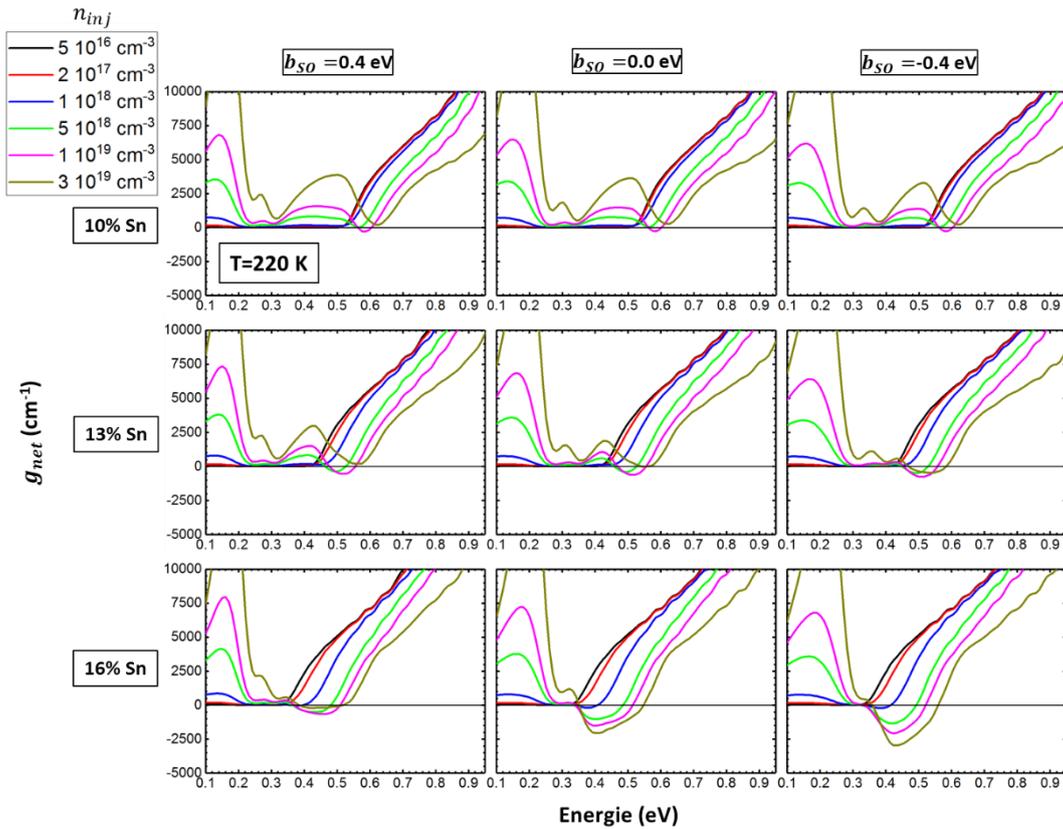


FIGURE III.14 – g_{net} calculés pour GeSn 10%, 13% et 16% relaxé, pour différents cas de E_{SO} .

Pour conclure sur cette partie, le modèle révèle l'impact de l'absorption intervalence sur le gain net de GeSn. Liée à la transition SO-HH/LH, cette absorption parasite peut introduire l'extinction du gain net quand la température augmente. Si je choisis la présence du gain net comme l'indicateur de la température maximale de l'effet laser, le modèle surestime cette valeur, comparée aux résultats expérimentaux détaillés au chapitre II. Ici, je propose des explications sur ce phénomène, d'abord sur le côté de la modélisation :

- Il peut y avoir d'autres mécanismes d'absorption parasite qui ne sont pas encore pris en compte, comme l'absorption Drude des porteurs libres. La contribution de cette absorption sera traitée dans la partie III.2.3.3.

- L'élargissement de α_{IV} et g_{IB} créé par l'utilisation d'une gaussienne de FWHM= 40 meV. Comme discuté précédemment, pour mieux définir le seuil d'absorption et approcher la distribution de Dirac dans l'équation (III. 1.10), il faut utiliser une gaussienne/lorentzienne avec une plus faible valeur de FWHM, ce qui demande d'augmenter la résolution du maillage pour bien converger.
- Le recouvrement entre g_{IB} et α_{IV} dépend de la position relative de E_{SO} et $E_{g\Gamma}$. De l'autre côté, l'intensité du gain interbande dépend de l'écart $\Delta E_{g\Gamma-gL}$. Il faut avoir des mesures expérimentales sur ces quantités pour affiner le modèle, par exemple au moyen des mesures de réflectivité ou d'électro-réflectance, réalisées dans [78], [79] pour quantifier les niveaux d'énergie dans α -Sn.
- Le calcul présenté ne tient pas compte la variation du gap en fonction de la température : Elle influence le gain net en modifiant la position relative de E_{SO} et $E_{g\Gamma}$.

Sur le côté expérimental :

- L'échauffement du matériau sous un pompage optique introduit un écart entre la température de l'échantillon et celle mesurée par la sonde du cryostat.
- Le mode laser peut se décaler de la position maximale de la courbe de gain.
- La perte intrinsèque de la cavité peut dépasser le maximum du gain net, autrement dit avoir un faible facteur de qualité.

Selon les calculs, pour faire apparaître le gain net de GeSn, il faut d'abord augmenter le gain interbande, puis α_{IV} et g_{IB} doit avoir un faible recouvrement. Sur le plan expérimental, cela est équivalent soit à augmenter la concentration de Sn, soit à déformer le matériau.

III.2.3.2 GeSn déformé

III.2.3.2.1 GeSn en tension biaxiale (100) ou uniaxiale [100]

J'ai évalué d'abord la force d'oscillateur $|\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}_{ba}|^2$ pour les transitions interbandes au point Γ en fonction de la déformation en uniaxe [100] et en biaxe (100). Les résultats sont présentés sur la **figure III.15** : J'utilise la notation BV(1) pour la bande de valence à plus haute énergie, et BV(2) pour l'autre bande de valence. La discontinuité observée entre le régime de compression et de tension vient du changement de la nature des bandes BV(1) et BV(2), entre HH et LH. Pour favoriser l'intensité du gain interbande, contrôlée majoritairement par la transition BV(1)-BC, il faut avoir :

- Un champ électrique polarisé en perpendiculaire au plan de déformation pour une tension biaxiale (100), ou à l'axe de déformation pour une tension uniaxiale [100]
- Un champ électrique polarisé en parallèle au plan de déformation pour une compression biaxiale (100), ou à l'axe de déformation pour une compression uniaxiale [100]

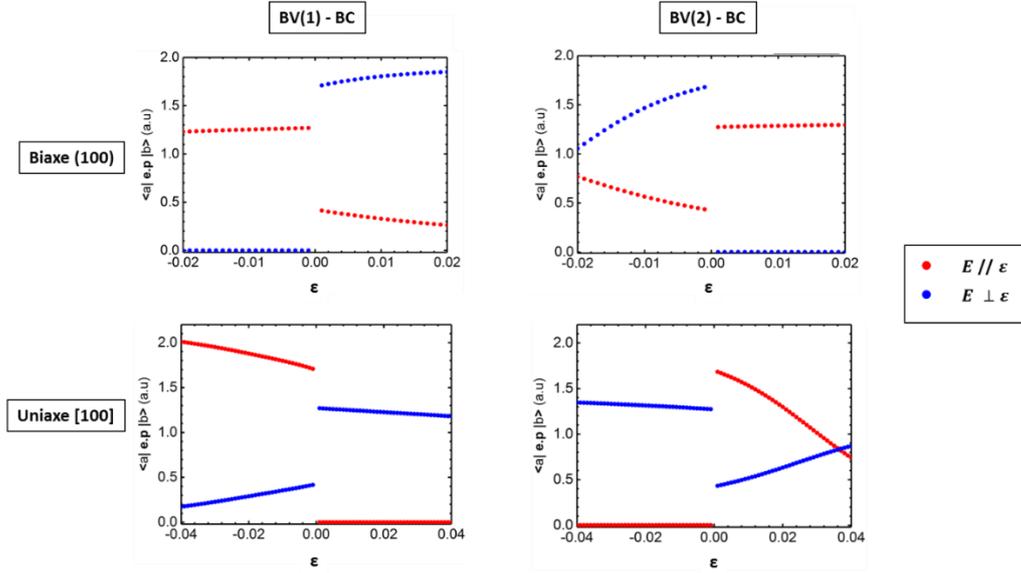


FIGURE III.15 $|\hat{e} p_{ba}|^2$ évalués au point Γ sur des transitions BV(1)-BC et BV(2)-BC, sous une déformation biaxiale (100) ou uniaxiale [100].

J'ai choisi de calculer le gain de GeSn 6%, déformé en biaxe (100) à 1.27%, et de GeSn 13%, déformé en uniaxe [100] à 1.3% (**figure III.16**). Le champ électrique est polarisé en perpendiculaire respectivement au plan de déformation et à l'axe de déformation. E_{SO} est interpolée linéairement dans ces deux cas. Pour le premier, le matériau passe au gap direct avec $\Delta E_{g\Gamma-gL} = -0.08$ eV, ce qui augmente significativement le gain interbande par rapport au cas relaxé. Pourtant, il y a un grand recouvrement entre g_{IB} et α_{IV} qui limite le gain net à haute température : Son maximum se trouve à 500 cm^{-1} à 220 K, puis disparaît quand la température continue à augmenter.

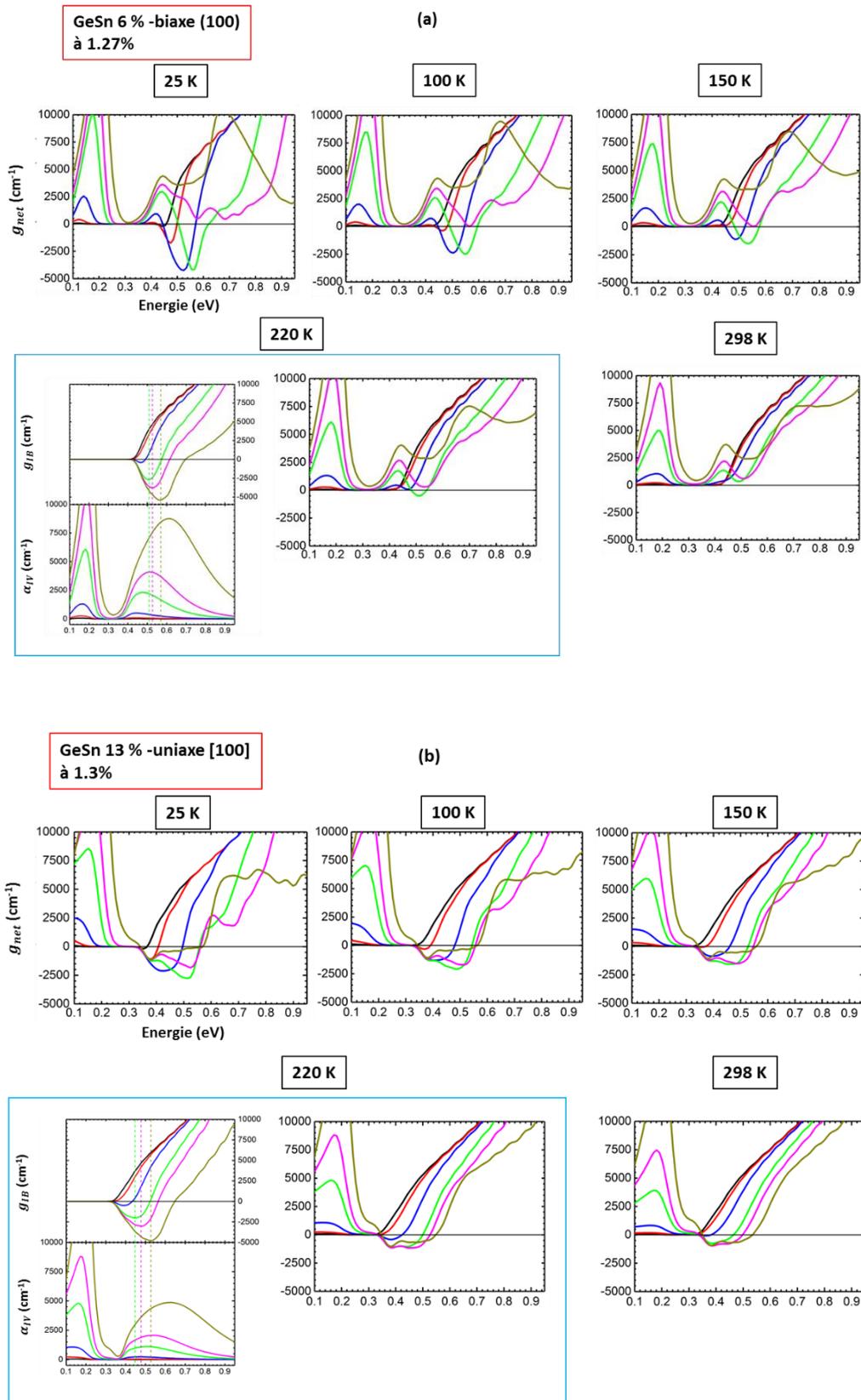
Concernant l'écart des gaps $E_{g\Gamma-HH}$ et E_{gL-HH} comparés au modèle des potentiels de déformation - mentionné dans la partie III.2.1 pour une déformation biaxiale (100) - il n'influence pas directement sur l'absorption intervalence introduite par la transition SO-LH. Pourtant, cela peut modifier la position du quasi-niveau de Fermi $F\nu$ des trous pour une valeur choisie de n_{inj} et change l'intensité de l'absorption intervalence. Cet effet est cependant négligeable vu le faible écart entre les deux modèles.

Pour le GeSn 13% déformé en uniaxe [100], l'écart entre le gap direct et indirect est amplifié par rapport au cas relaxé, et en même temps, $E_{g\Gamma}$ diminue alors que E_{SO} augmente. Il crée donc une configuration favorable pour le gain net : Son maximum à 298 K augmente de 90 cm^{-1} dans le cas relaxé à 950 cm^{-1} ici.

J'ai comparé les résultats de simulation aux deux mesures expérimentales sur les micro-cavités GeSn déformé : La première concerne le travail de Jülich-C2N sur un micro-disque GeSn 5.4%, déformé en biaxe (100) ($\epsilon = 1.27\%$). Ils ont observé l'effet laser jusqu'à 115 K. Ici, le calcul du gain sur le GeSn 6%, sous un état de déformation similaire montre la présence de gain jusqu'à 220 K.

La deuxième concerne le travail de Jérémie Chrétien du laboratoire SiNaPS sur les micro-ponts GeSn 13%, avec différentes valeurs de déformation en uniaxe [100]. Dans ces cas, la température maximale est évaluée à 205 K. Le calcul de gain sur le GeSn 13% déformé en uniaxe [100] ($\epsilon = 1.3\%$)

montre la présence de gain net jusqu'à la température ambiante. Il existe encore des écarts entre la modélisation et les résultats expérimentaux.



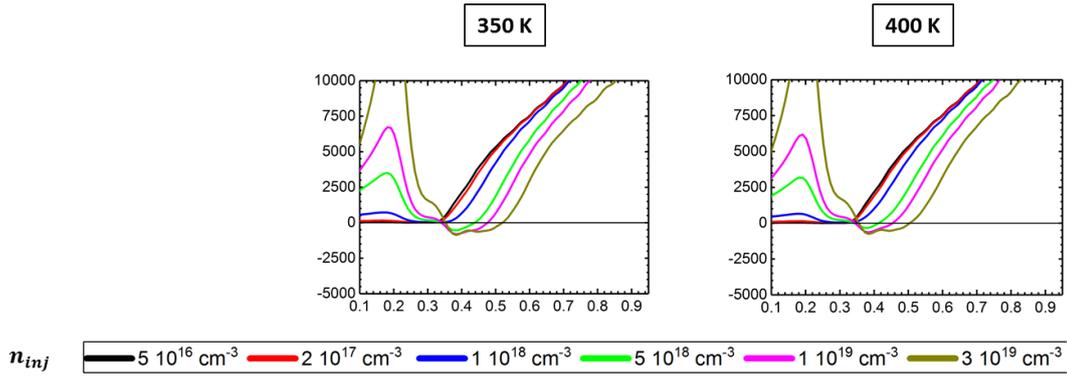
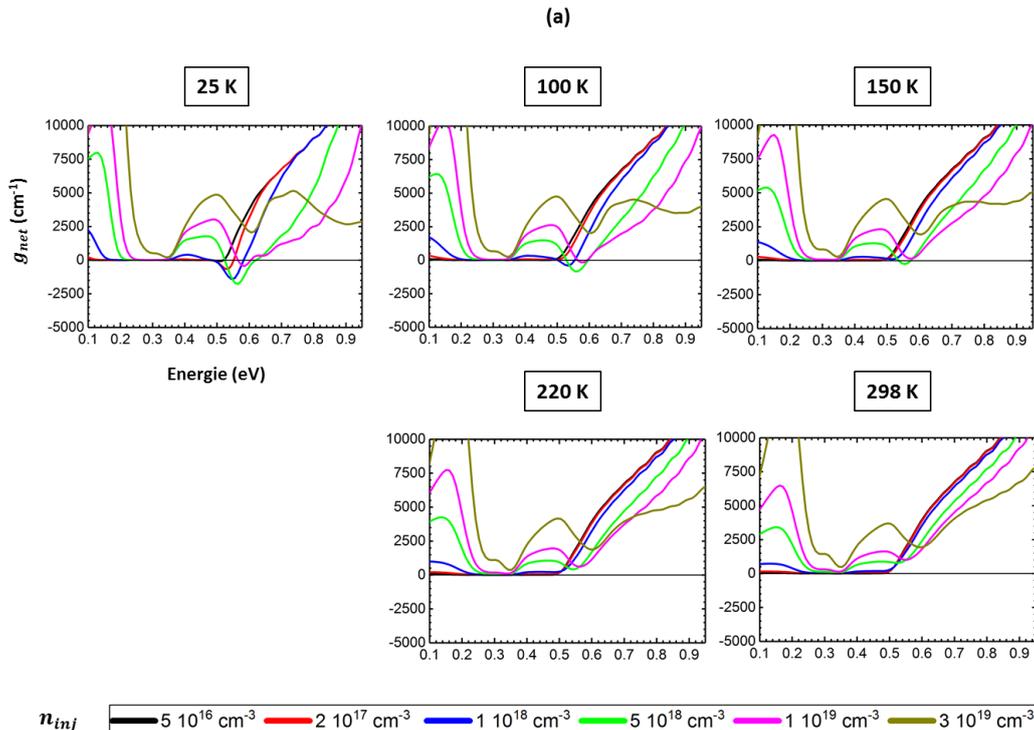


FIGURE III.16 – (a) g_{net} calculés pour GeSn 6% sous 1.27% de déformation biaxiale (100), entre 25 K et 298 K. (b) g_{net} calculés pour GeSn 13% sous 1.3% de déformation uniaxiale [100], entre 25 K et 400 K. g_{IB} et α_{IV} sont ajoutés à 220 K dans chaque cas.

III.2.3.2.2 GeSn en compression biaxiale (100)

Je revisite le cas du premier laser en 2015 sur la couche GeSn 12.5% en compression biaxiale (100) : J'ai appliqué une déformation de -0.8% sur le matériau pour obtenir $\Delta E_{g\Gamma-gL} = -0.03$ eV, proche de la valeur estimée à -0.025 eV dans [24], [25]. Le champ électrique est polarisé en parallèle au plan de déformation. Le calcul ne donne qu'un maximum du gain net à 300 cm^{-1} à 150 K, et puis une extinction du gain net quand la température augmente (**figure III.17 (a)**). Cela est en contraste aux résultats obtenus dans [24], utilisant les données obtenues d'un modèle k.p (**figure III.17 (b)**) : Le dernier prévoit un gain net de 1000 cm^{-1} à 300 K, avec $n_{inj} = 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Pourtant, à mon opinion, la différence observée ne vient pas du choix des modèles k.p ou EPM pour extraire la structure de bande, mais plutôt de la différence dans le calcul de l'absorption intervalence, avec une loi empirique utilisée dans [24].



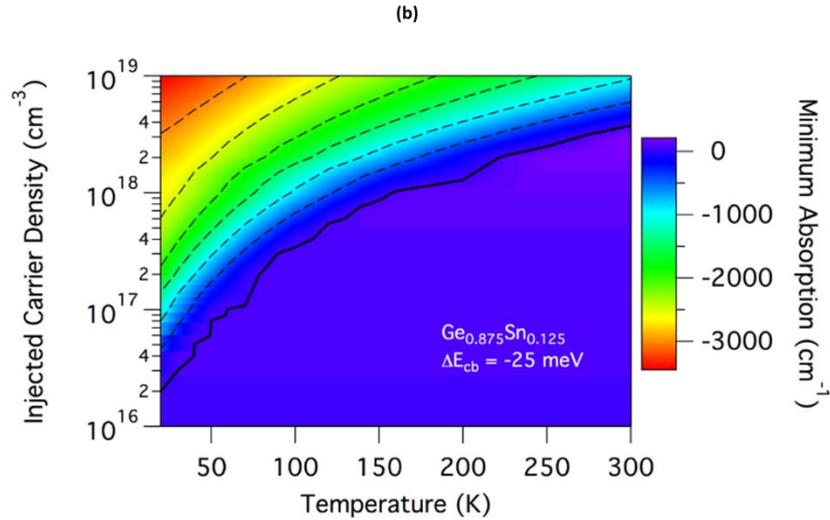


FIGURE III.17 – (a) g_{net} calculés pour GeSn 12.5% sous -0.8% de déformation biaxiale (100), entre 25 K et 298 K. $\Delta E_{g\Gamma-gL} = -0.03$ eV dans ce cas. (b) g_{net} calculés pour GeSn 12.5%, avec $\Delta E_{g\Gamma-gL} = -0.025$ eV, avec les données du modèle k.p [24].

Je compare ensuite mon calcul aux mesures de gain de PSI à 25 K par la méthode pompe-sonde, réalisées sur le même échantillon [24]. Son principe est d'enregistrer la dynamique de la transmission du matériau sous un pompage optique en laser pulsé, puis la convertir au profil de gain aux différentes valeurs de n_{inj} . La mesure de transmission est réalisée avec un faisceau « sonde » qui couvre une large gamme de longueur d'onde entre la gamme visible et la gamme infrarouge. n_{inj} dépend du délai Δt entre la pompe et la sonde : Il atteint le maximum à $\Delta t = 0$, puis diminue quand Δt augmente, avec le retour du matériau à l'état d'équilibre. La puissance de pompe est estimée à 10 MW/cm². Le faisceau « sonde » est généré par un synchrotron, avec son spectre optique qui s'étend de 0.08 eV jusqu'à 1.5 eV.

Les résultats sont présentés sur la **figure III.18 (a), (b)**. A $T = 25$ K, le modèle reproduit qualitativement la tendance de variation du maximum de gain net observée dans la mesure pompe-sonde : Le gain net disparaît aux faibles valeurs de Δt (0 ps et 100 ps), qui correspond au régime de forte injection. Quand Δt augmente vers 200 ps et 400 ps, le gain net réapparaît, avec n_{inj} estimée à $7 \cdot 10^{18}$ cm⁻³ à 200 ps. Dans mon calcul, le maximum du gain net est observé entre $2 \cdot 10^{18}$ cm⁻³ et $6 \cdot 10^{18}$ cm⁻³, en accord avec les mesures. Le gain disparaît quand Δt continue à augmenter, correspondant à des valeurs de n_{inj} qui continuent à diminuer.

Pourtant, on observe aussi les limites du modèle :

- Le minimum de g_{net} (autrement dit le maximum du gain net s'il existe) se décale vers les hautes énergies quand n_{inj} augmente, alors qu'il varie très peu dans la mesure.
- La branche d'absorption à haute énergie est mal reproduite, en termes de sa forme et ses valeurs.
- Le maximum du gain net est surestimé (1600 cm⁻¹) comparé aux valeurs mesurées (1000 cm⁻¹)
- Le modèle ne peut reproduire qu'une partie de l'absorption parasite entre 0.3 eV et 0.5 eV : Alors que la présence du gap spin-orbite annule l'absorption entre 0.3 eV et 0.37 eV, les mesures pompe-sonde montrent des grandes valeurs de l'absorption dans cette gamme d'énergie.

Sur le troisième point, vu la forte puissance de pompe utilisée, il peut avoir un échauffement sur la couche GeSn. Pour étudier cette hypothèse, j'ai fait des calculs en prenant $T=100$ K (**figure III.18 (c)**) : Le maximum du gain net diminue vers 1000 cm^{-1} dans ce cas. Sur le dernier point, une diminution de E_{SO} , par exemple avec $b_{SO} = 0.4 \text{ eV}$ (**figure III.18 (d)**), peut augmenter l'absorption intervalence à faible énergie, mais c'est encore insuffisant pour reproduire les résultats expérimentaux.

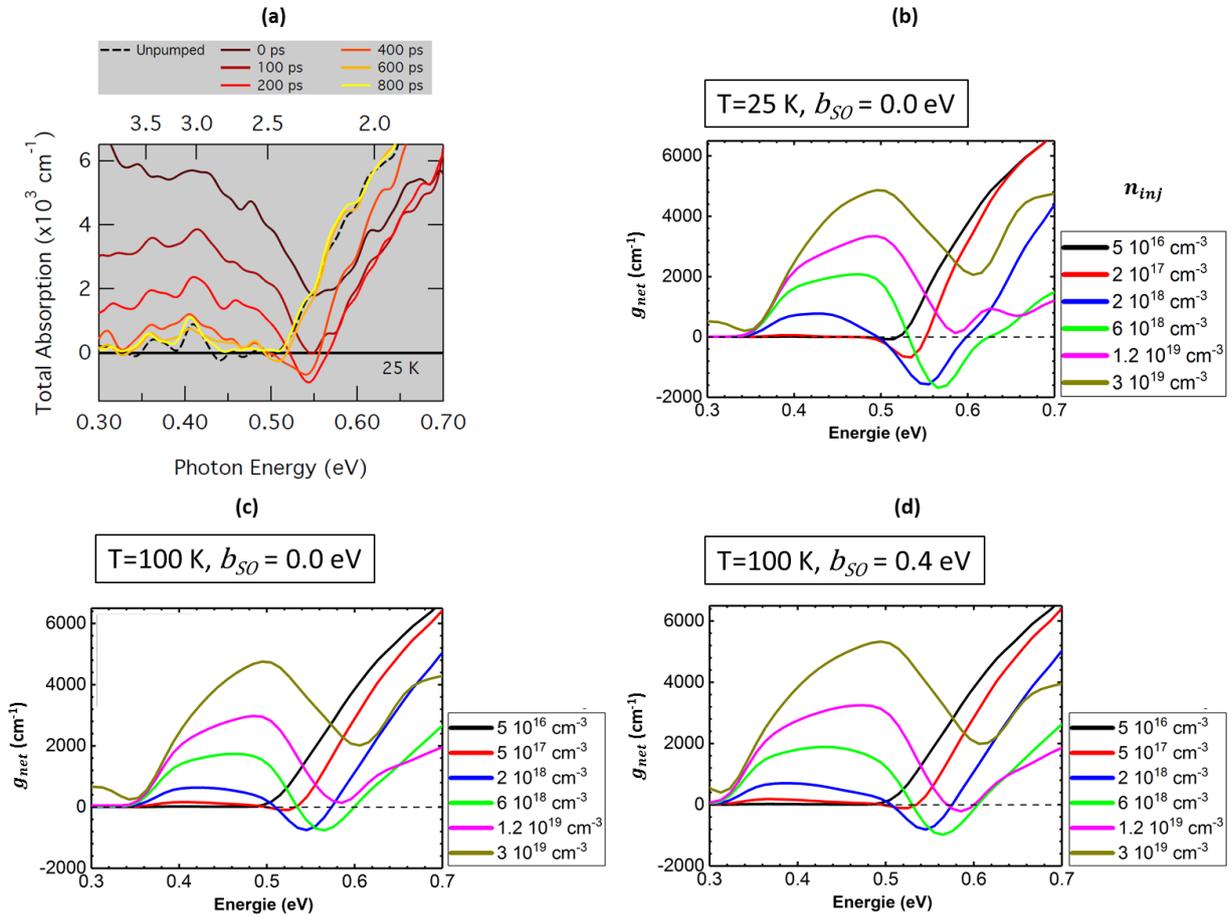


FIGURE III.18 – (a) Mesure de g_{net} sur GeSn 12.5% ($\Delta E_{g\Gamma-gL} = -0.025 \text{ eV}$) par méthode pompe-sonde [24]. (b), (c), (d) Modélisation de g_{net} dans ce travail sur GeSn 12.5% ($\Delta E_{g\Gamma-gL} = -0.03 \text{ eV}$).

III.2.3.3 Contribution de l'absorption des porteurs libres

J'analyse dans cette partie la contribution de l'absorption des porteurs libres (FCA – *Free carrier absorption*). Le modèle de Drude [80] exprime l'absorption FCA en :

$$\alpha_{FCA}(\lambda) = \frac{e^3 \lambda^2}{4\pi^2 \epsilon_0 c^3 n_r} \left(\frac{n_{dop} + n_{inj}}{m_e^{*2} \mu_e} + \frac{p_{dop} + n_{inj}}{m_h^{*2} \mu_h} \right) \quad (III.2.3)$$

avec μ_e , μ_h les mobilités des trous et des électrons. Pour GeSn à gap direct, sans dopage, alors que le ratio $\frac{n_\Gamma}{n_{inj}}$ n'est pas favorable, la masse effective des électrons de la vallée Γ est plus petite que celle des électrons de la vallée L et celle des trous de la vallée Γ . Comme α_{FCA} est proportionnelle à $\frac{1}{m_{e,h}^{*2}}$, la contribution principale vient des électrons de la vallée Γ : Je néglige les termes associés à des électrons de la vallée L et des trous de la vallée Γ . L'équation (III.2.3) se réécrit sous forme :

$$\alpha_{FCA}(\lambda) = \frac{e^3 \lambda^2}{4\pi^2 \epsilon_0 c^3 n_r} \left(\frac{n_\Gamma}{m_{e\Gamma}^* \mu_e} \right) \quad (III.2.4)$$

J'ai calculé les nouvelles courbes de g_{net} à 220 K pour différents cas de GeSn (**figure III.19**), avec la valeur de μ_e est prise à $470 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, extraite de la mesure sur Ge [23] : La diminution du gain net est plus marquante dans le cas de GeSn 13% déformé et GeSn 16% relaxé, comparés au cas de GeSn 6% déformé et 13% relaxé. Comme α_{FCA} varie en λ^2 , plus $E_{g\Gamma}$ diminue, plus α_{FCA} augmente. Prenons l'exemple de GeSn 13 % déformé en uniaxe [100] à 1.3% : L'ajout d'une telle absorption peut réduire le maximum de gain net de 1300 cm^{-1} à 300 cm^{-1} .

Pourtant, cette absorption demande d'avoir les valeurs de mobilité pour chaque concentration de Sn pour la quantifier précisément. De l'autre côté, il faut connaître aussi la valeur de n_Γ pour chaque valeur de n_{inj} introduite, ce qui alourdit le calcul de gain. Pour ces deux raisons, tous les résultats dans le reste de ce chapitre sont présentés sans le terme de α_{FCA} .

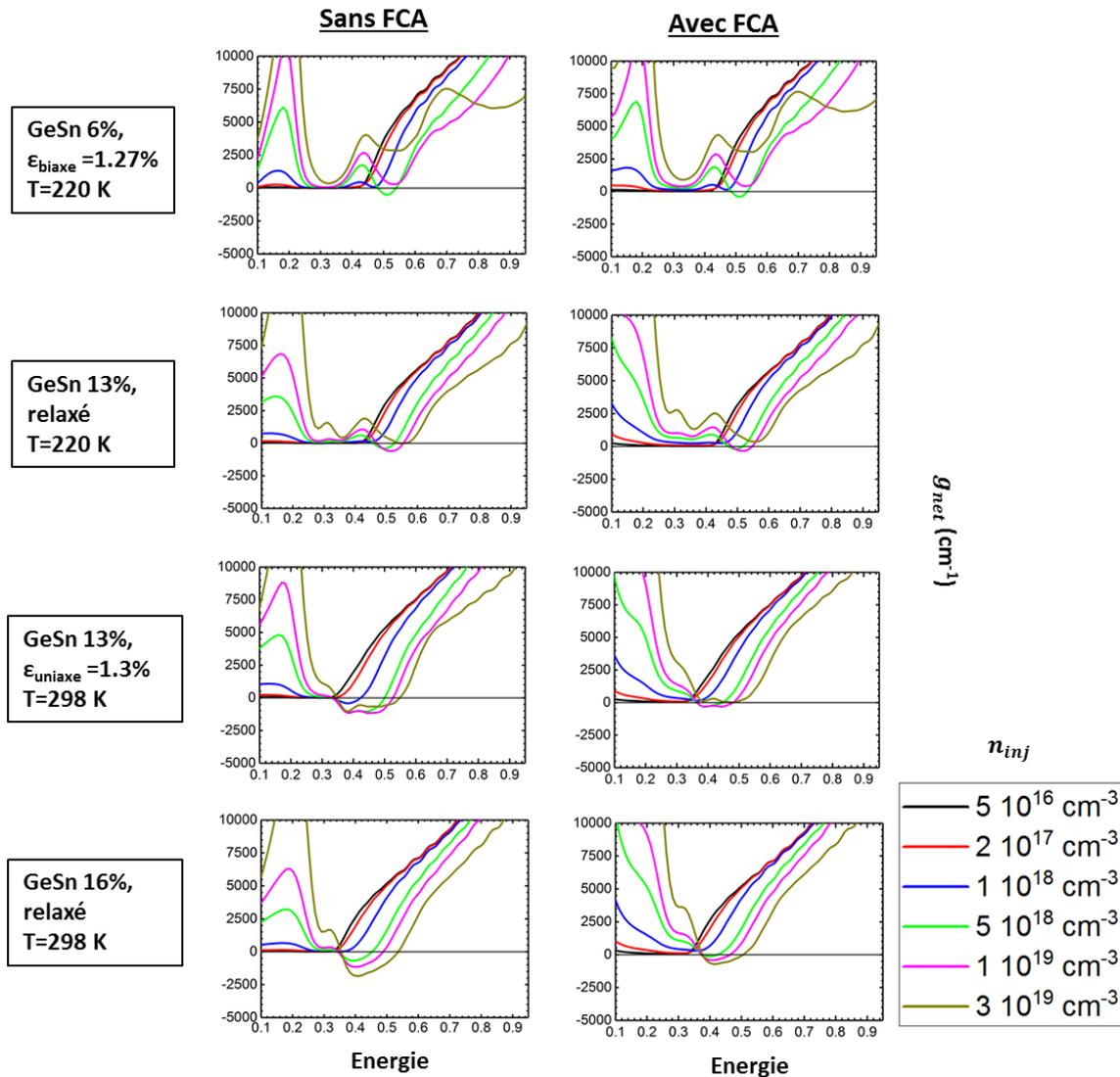


FIGURE III.19 – L'évaluation de g_{net} sans et avec l'absorption des porteurs libres, pour différentes configurations de GeSn.

III.2.3.4 Ge déformé

Pendant ma thèse, il y a eu de nouvelles démonstrations de l'effet laser dans le Ge fortement déformé en uniaxe [100] (ref [81], [82]) et en biaxe (100) [83]. Ici, je présente les calculs de gain sur cette thématique, puis les compare aux mesures expérimentales. Je revisiterai dans l'annexe A les premiers lasers Ge par l'approche fort dopage - légère déformation [12]–[14].

III.2.3.4.1 Ge déformé en uniaxe [100]

Dans cette partie, j'ai choisi d'étudier les configurations de déformation du laser Ge de PSI-CEA [82] : Ils ont reporté un effet laser jusqu'à 90 K sur une cavité micro-pont de Ge, déformée en uniaxe [100] (**figure III.20**). Sa déformation à 20 K est estimée à $\varepsilon = 5.93\%$. Cette valeur diminue quand la température augmente : La mesure de PL effectuée sur une autre cavité quasi-similaire montre une diminution de $\varepsilon = 6.19\%$ (20 K) à 5.50% (100 K), estimée avec la position du pic de PL.

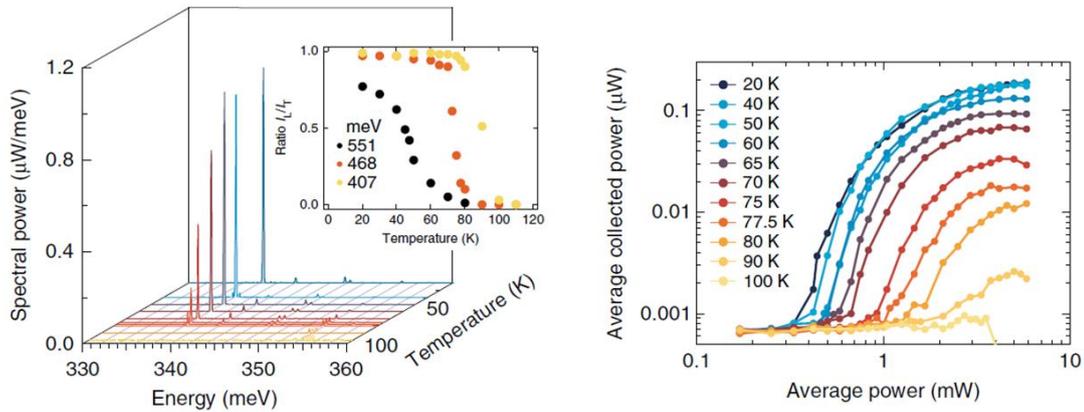


FIGURE III.20 – Effet laser sur le micro-pont Ge déformé reporté dans [82], avec les spectres laser (à gauche) et les caractéristiques $P_{\text{pompe}} - P_{\text{sortie}}$ (à droite).

Il faut noter que dans leur travail, un modèle de liaison forte $sp^3d^5s^*$ a été utilisé pour modéliser la variation de $E_{g\Gamma}$ et E_{gL} de Ge, qui donne un meilleur accord aux mesures expérimentales que le modèle des potentiels de déformation [18], [82]. Ses paramètres sont détaillés dans le travail de Niquet *et al.* [84]. Dans ce modèle, le seuil de déformation pour passer au gap direct se trouve près de 6.3% à 0 K, supérieure à la valeur de 4.8% trouvée avec les potentiels de déformation (partie I.1.2). J'ai donc adapté le pseudopotentiel pour reproduire les évolutions en liaison forte de $E_{g\Gamma}$, E_{gL} et E_{SO} à 0 K (**figure III.21**) : Comme pour GeSn, pour une déformation biaxiale (100), des écarts apparaissent sur les gaps $E_{g\Gamma-HH}$ et E_{gL-HH} - entre le modèle EPM et le modèle de liaison forte. Le maximum de ces écarts se trouve autour de 30 meV.

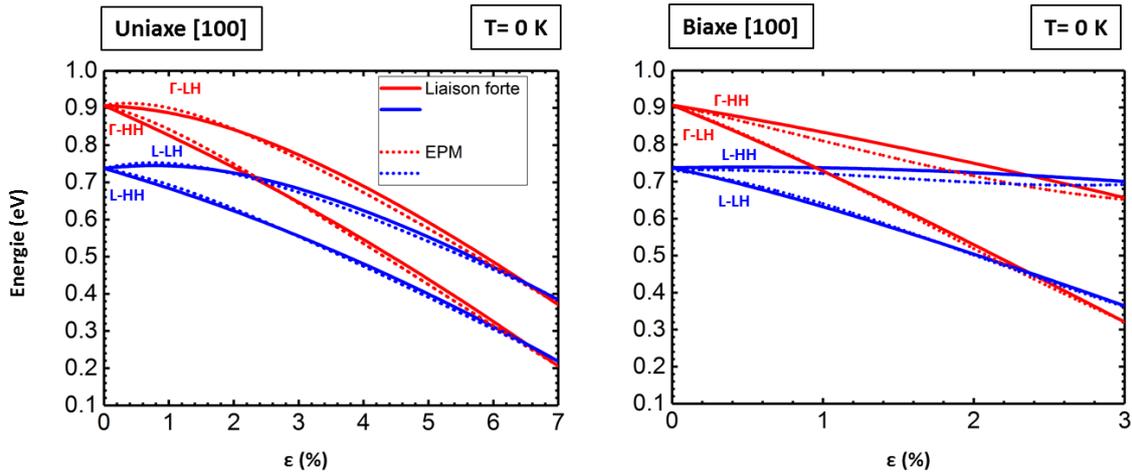


FIGURE III.21 – Comparaison des gaps directs et indirects entre le modèle de liaison forte $sp3d5s^*$ [84] et le modèle EPM paramétré.

J'ai modélisé ensuite le gain optique pour quatre déformations : 5.5%, 6.3%, 6.7% et 7.0%. Leurs gaps à 0 K sont présentés dans le **tableau III.5**. Ici, comme la loi de Varshni de Ge est bien connue, je l'ai introduite dans le modèle pour simuler la diminution du gap en fonction de la température.

Déformation	$E_{g\Gamma}$ (eV)	E_{gL} (eV)	$\Delta E_{g\Gamma-gL}$ (eV)	ΔE_{HH-LH} (eV)	ΔE_{HH-SO} (eV)
5.5%	0.369	0.348	0.021	0.156	0.665
6.3%	0.281	0.279	0.002	0.162	0.756
6.7%	0.238	0.245	-0.007	0.166	0.805
7.0%	0.206	0.219	-0.013	0.167	0.843

TABLEAU III.5 – Les gaps évalués à 0 K de Ge déformé en uniaxe [100], entre 5.5 % et 7.0 %.

Les calculs de g_{net} sont présentés sur la **figure III.22 (a)** : Pour Ge déformé à 5.5 % (appelé Ge 5.5 % uni), aucun gain net n'est détecté, même à 25 K. Le gain net existe jusqu'à 100 K pour Ge 6.3 % et 6.7 % uni. Cette tendance s'explique en deux points (**figure III.22 (b)**) :

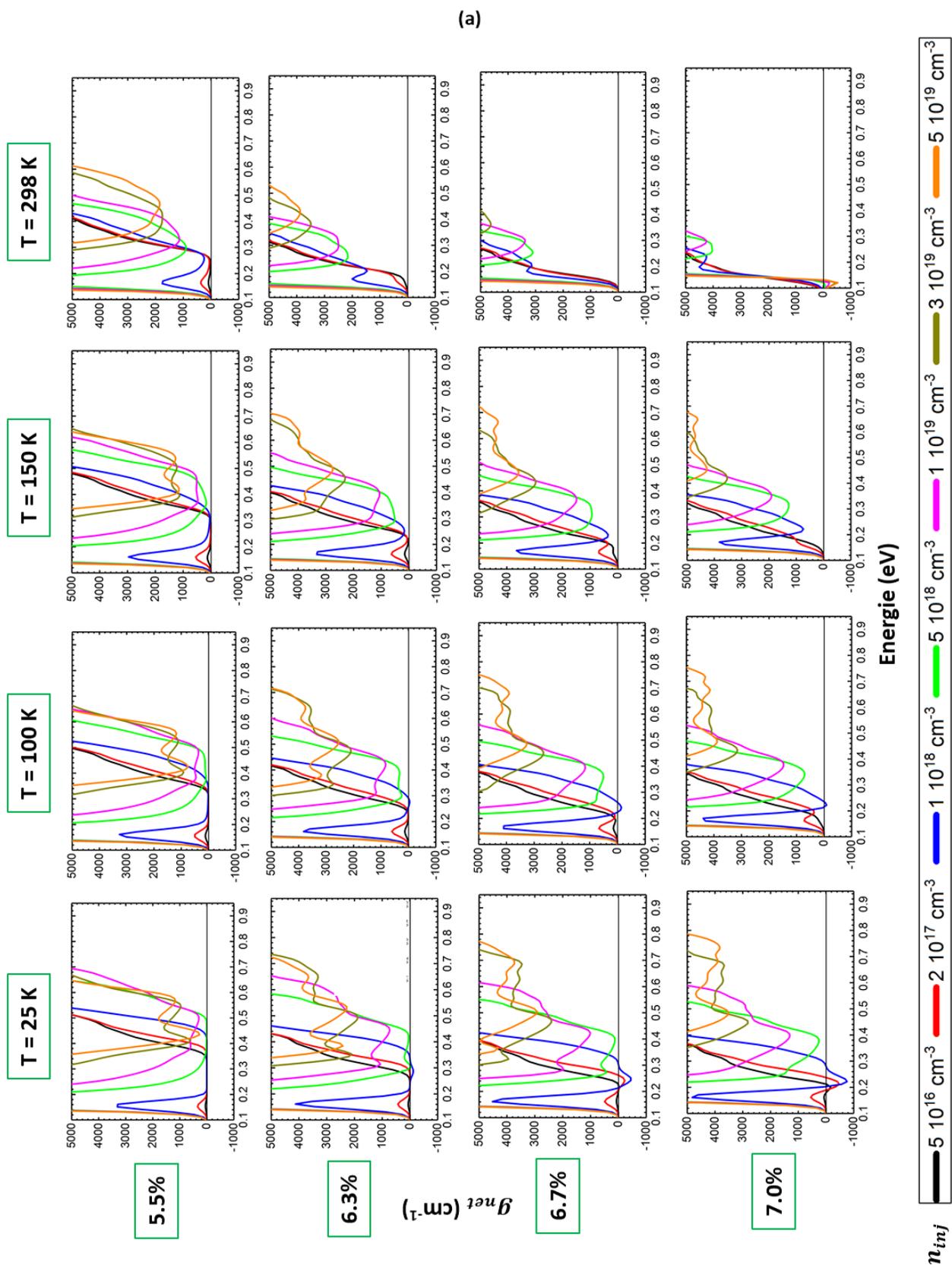
- Comme $E_{g\Gamma}$ et ΔE_{HH-LH} s'approchent, l'absorption intervalence introduite par la transition LH-HH limite le gain net du matériau.
- Avec ces déformations, Ge est soit au gap indirect, soit légèrement au gap direct. Le gain interbande n'apparaît qu'avec une haute valeur de n_{inj} .

Pour Ge 7% uni, le modèle prévoit que le gain net réapparaît à 300 K. Comme $E_{g\Gamma}$ diminue avec la température, à 300 K, $E_{g\Gamma} < \Delta E_{HH-LH}$: Une partie de g_{IB} se trouve dans la zone où il n'existe aucune transition LH-HH. Bien entendu, ce phénomène apparaît si on ne considère que l'absorption intervalence : L'ajout de l'absorption FCA peut éliminer le gain net dans cette gamme d'énergie.

Alors que la température maximale du gain net est en accord avec le résultat expérimental, il est intéressant d'introduire trois remarques :

- A 5.5%, près de la déformation estimée à 100 K pour le micro-pont Ge, aucun gain net n'est observé à cette température.
- Si le pompage optique introduit un échauffement du matériau, le modèle sous-estime la température maximale de l'effet laser.
- D'autres facteurs, comme le temps de diffusion des porteurs entre la vallée Γ et la vallée L [82], peut aussi limiter la température maximale de l'effet laser dans les micro-ponts Ge.

Comme le modèle de liaison forte utilisé n'est vérifié qu'avec les mesures du gap direct, on peut se poser des questions sur sa position relative par rapport au gap indirect en fonction de la déformation. Sur le **tableau III.5**, entre 5.5% et 6.7%, $E_{g\Gamma}$ varie 0.131 eV alors que $\Delta E_{g\Gamma-gL}$ ne varie que 0.028 eV. J'ai étudié l'hypothèse où le passage au gap direct se trouve à 5.5% (**figure III.23**) : Le gain net existe jusqu'à 150 K dans ce cas. Les résultats de modélisation sont donc sensibles non seulement à la position relative entre $E_{g\Gamma}$ et ΔE_{HH-LH} , mais aussi entre $E_{g\Gamma}$ et E_{gL} .



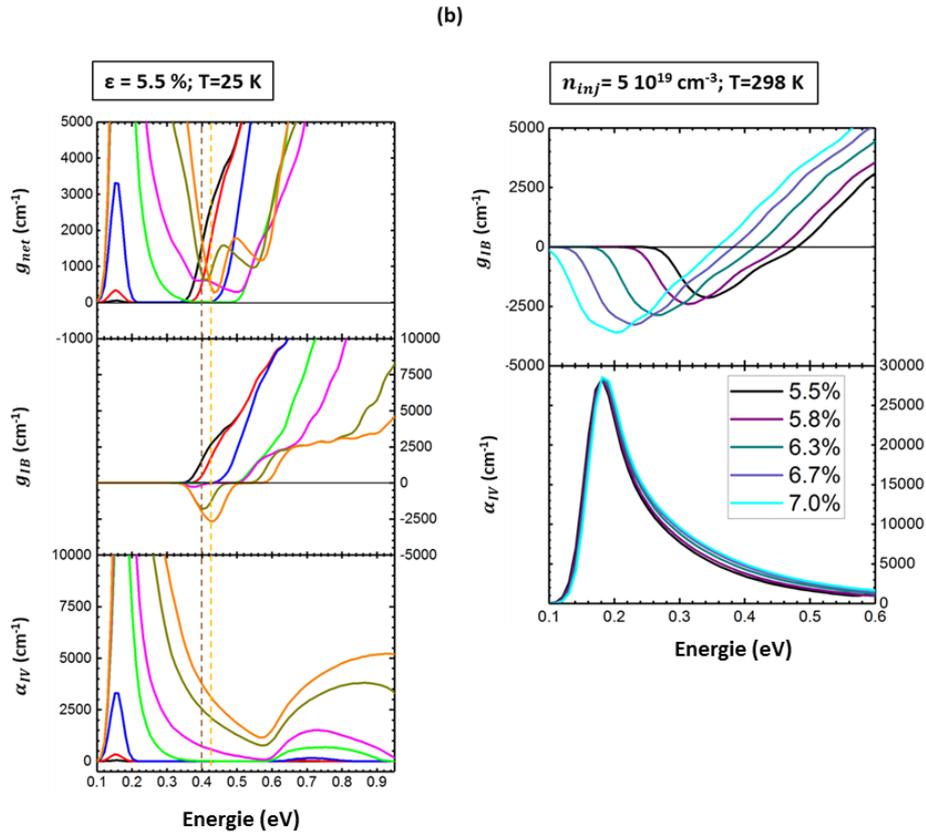


FIGURE III.22 – (a) g_{net} calculés pour les déformations uniaxiales [100] de 5.5 % à 7.0 %, entre 25 K et 298 K. (b) A gauche : g_{net} , g_{IB} et α_{IV} pour $\epsilon=5.5\%$, à 25 K. A droite : g_{IB} et α_{IV} à 298 K, à $n_{inj}=5 \cdot 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ pour les déformations entre 5.5% et 7.0%.

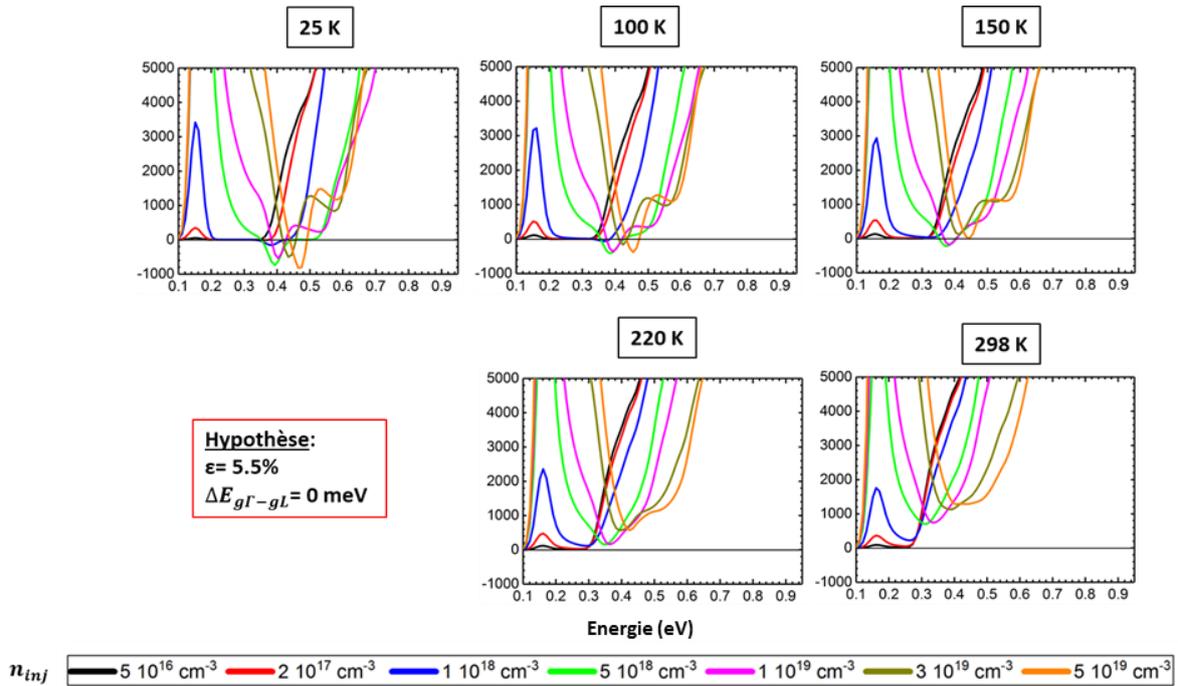


FIGURE III.23 – g_{net} calculés entre 25 K et 298 K, avec l'hypothèse de $\Delta E_{g\Gamma-gL} = 0\text{ meV}$ à 5.5% de déformation uniaxiale [100]

III.2.3.4.2 Ge déformé en biaxe (100)

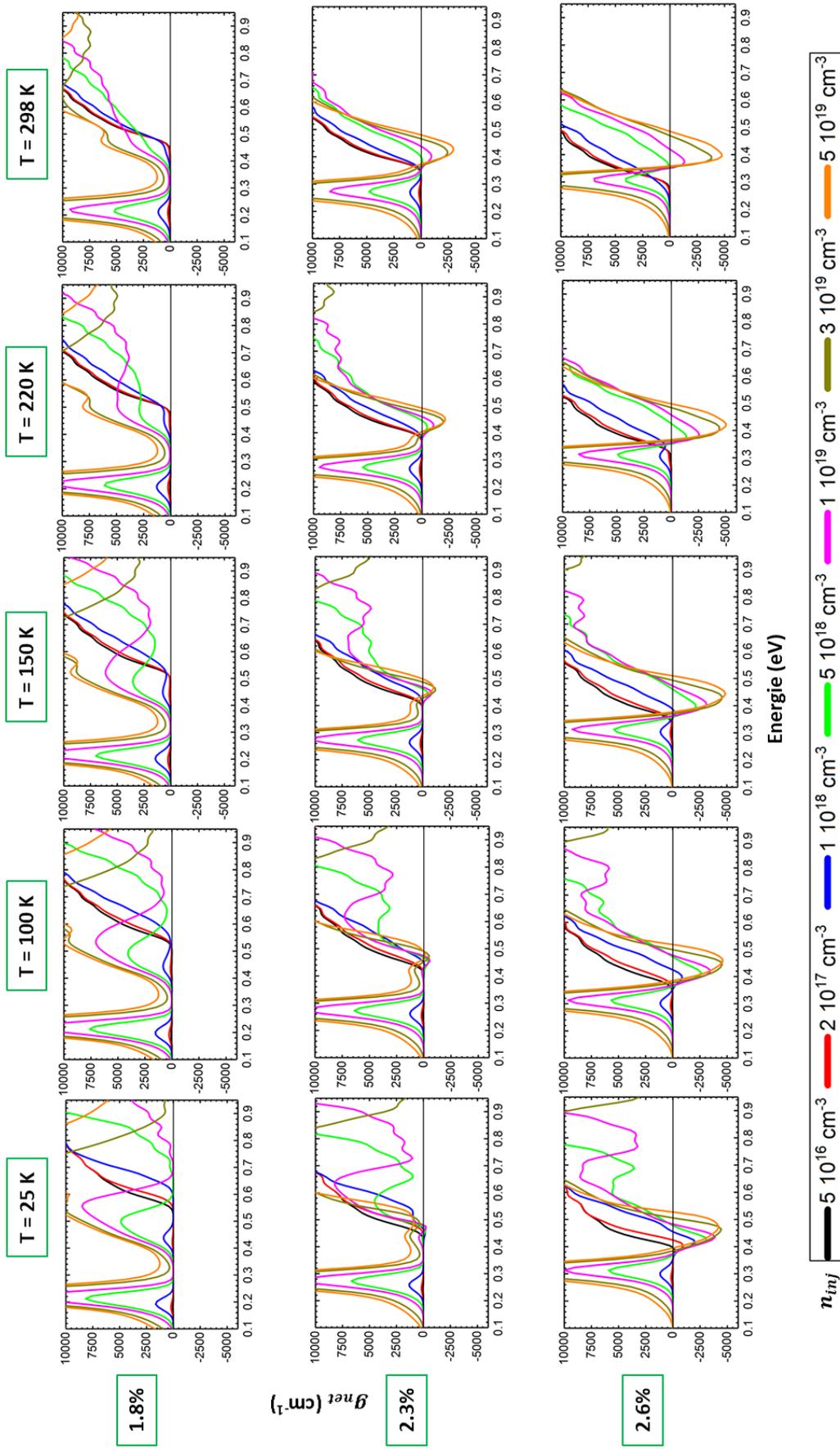
En prenant la même démarche, j'ai modélisé le gain pour trois cas de Ge déformé en biaxe (100) : 1.8 % (appelé 1.8% bi), 2.3 % et 2.6 %. Leurs valeurs de gaps sont regroupées sur le **tableau III.6**.

Déformation en biaxe (100)	$E_{g\Gamma}$ (eV)	E_{gL} (eV)	$\Delta E_{g\Gamma-gL}$ (eV)	ΔE_{HH-LH} (eV)	ΔE_{LH-SO} (eV)
1.8 %	0.561	0.531	0.030	0.172	0.417
2.3 %	0.456	0.458	-0.002	0.234	0.473
2.6 %	0.396	0.416	-0.020	0.274	0.510

TABLEAU III.6 – Les gaps pour Ge déformé en biaxe (100), entre 1.8 % et 2.6%.

Les calculs de g_{net} sont montrés sur la **figure III.24 (a)** : Pour Ge 1.8% bi, le gain n'apparaît pas à cause d'un gap indirect, plus un grand recouvrement avec l'absorption intervalence LH-SO. Pour le Ge à gap direct, le gain net existe jusqu'à température ambiante, d'abord en raison des grandes valeurs du gain interbande. De plus, la zone de gain de g_{IB} se positionne dans une gamme d'énergie où l'absorption intervalence est faible – entre les branches HH-LH et LH-SO. Ce modèle prévoit une augmentation du gain net en fonction de la température pour Ge 2.3 % bi : Cela est expliqué par le décalage de $E_{g\Gamma}$ en fonction de T , qui réduit au fur et à mesure le recouvrement avec l'absorption intervalence LH-SO (**figure III.24 (b)**). Ici, on observe clairement des oscillations à hautes énergies dans les courbes modélisées, qui devront disparaître en augmentant la résolution du maillage.

Selon les calculs, la déformation biaxiale (100) est plus favorable pour avoir du gain net optique à haute température, comparée à la déformation uniaxiale [100]. Sur le côté expérimental, Elbaz *et al.* ont revendiqué un effet laser jusqu'à 180 K sur les micro-disques Ge déformés en biaxe (100) à 1.7 %, avec le dépôt de SiN comme matériau stresser [83]. Il faut rappeler que les résultats de simulation sont aussi sensibles à l'écart entre $E_{g\Gamma}$ et E_{gL} : L'utilisation des potentiels de déformation, qui prévoit un passage au gap direct à $\varepsilon= 1.8\%$ favorisera la présence du gain net pour le Ge déformé proche de cette valeur.



(b)

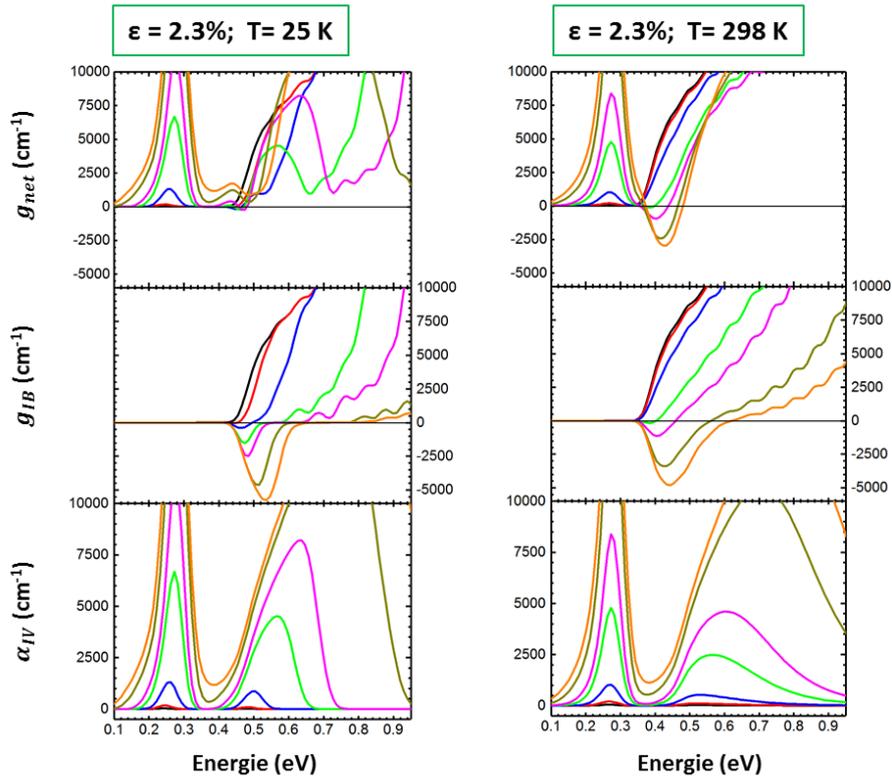


FIGURE III.24 – (a) g_{net} calculés pour les déformations biaxiales (100) de 1.8%, 2.3% et 2.6 %, entre 25 K et 298 K. (b) g_{net} , g_{IB} et α_{IV} calculés pour $\epsilon = 2.3\%$, à 25 K (à gauche) et à 298 K (à droite).

III.2.3.4.3 Comparaison aux mesures de l'absorption intervalence par la méthode pompe-sonde

Je compare le modèle aux mesures pompe-sonde de Carroll *et al.* [16] dans le cas de Ge pure relaxé, non dopé. La puissance instantanée du laser de pompe se trouve cette fois-ci à 285 MW/cm^2 . La température de l'échantillon est de 400 K, estimée par le seuil d'absorption de l'échantillon en absence d'excitation. L'absorption intervalence est évaluée à $E = E_{g\Gamma}$

Les résultats sont montrés sur la **figure III.25** : Le modèle prévoit aussi une variation linéaire de l'absorption intervalence en fonction de n_{inj} . Pourtant, les pentes évaluées sont différentes; les deux résultats ne superposent qu'aux faibles valeurs de n_{inj} , puis s'écartent quand n_{inj} augmente. Le calcul de Gupta *et al.* [65], utilisant un modèle EPM avec les termes non-locaux pour le potentiel, et une lorentzienne dont FWHM= 20 meV donne un meilleur accord aux résultats expérimentaux à hautes valeurs de n_{inj} . Le modèle k.p utilisé dans [24] ne prévoit pas une évolution linéaire de l'absorption intervalence.

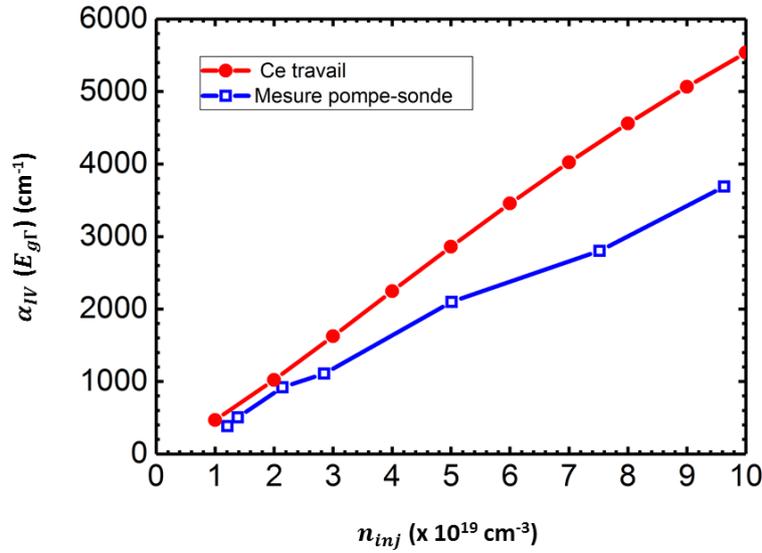


FIGURE III.25 – Comparaison de l’absorption intervalence modélisée à $E = E_{g\Gamma}$ avec les résultats de la mesure pompe-sonde [16] sur le Ge relaxé à 400 K.

III.2.4 Modélisation de la caractéristique laser de GeSn

Les paramètres externes dans les équations de (III. 1.16) à (III. 1.20) sont détaillés dans le **tableau III.7** : Les coefficients de Auger $\tau_{n,p \text{ Auger}}$ sont extraits de [24]. L’absorption α_{pompe} est obtenue avec les mesures d’ellipsométrie de Christophe Licitra (CEA Grenoble). Comme il n’y a pas des données expérimentales pour le taux d’émission spontanée qui participe à l’émission stimulée C_{sp} et le coefficient de recombinaison radiative β_{rad} , j’ai choisi des valeurs respectivement à 0.01 et $1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; la dernière valeur se trouve proche des valeurs de β_{rad} de GaAs calculées dans [85].

Paramètres	Valeur
C_{sp}	0.01
$\beta_{rad} (\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1})$	$1 \cdot 10^{-10}$
$\tau_{n,p \text{ Auger}} (\text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1})$	$5 \cdot 10^{-31}$
$E_{pompe} (\text{eV})$	1.1676
$\alpha_{pompe} (\text{cm}^{-1})$	21550

TABLEAU III.7 – Les paramètres utilisés dans la modélisation de la caractéristique laser.

Ces équations sont évaluées aux positions des modes laser reportées dans [25], [26], [54], [57], [62]. J’ai scanné le temps de vie non-radiatif $\tau = (\frac{1}{\tau_n} + \frac{1}{\tau_p})^{-1}$ pour analyser l’effet de la qualité cristalline sur le seuil laser, à 17 ps, 170 ps et 1700 ps. La valeur ($\tau = 170$ ps) est extraite de la mesure à 25 K sur la couche GeSn 12.5% de Jülich [24], utilisée pour le premier laser GeSn. Le travail d’Assali *et al.* trouve le même ordre de grandeur de τ – entre 350 ps et 400 ps à température ambiante - pour les couches riches en Sn [86]. Plus τ augmente, plus la qualité cristalline augmente : La dernière valeur de 1700 ps se trouve dans le même ordre de grandeur de τ mesuré sur les couches à haute qualité de Ge, collées sur un substrat Si/SiO₂ ($\tau = 2000$ ps, température non détaillée) (GeOI- *Germanium On Insulator*)

[24]. Deux facteurs de qualité ont été testés : $Q=200$, qui correspond à la résolution limite du banc de spectroscopie FTIR utilisé dans ce travail, et $Q=2000$ pour simuler une cavité à faible perte intrinsèque.

Les résultats sont présentés sur le **tableau III.8** : Plus τ augmente, plus le seuil modélisé diminue. Pour les couches riches en Sn ($> 12.5\%$), si je prends $\tau=170$ ps, il y a des écarts comparés aux mesures expérimentales, avec un rapport entre les deux résultats qui varie entre 2.8 et 20.8 pour $Q=200$, et entre 4.1 et 61.3 pour $Q=2000$. De plus, on observe qu'avec une valeur similaire de τ , une haute concentration de Sn – équivalent à un plus grand écart entre les deux gaps – ne diminue pas forcément le seuil laser. Il dépend plutôt de l'écart $E_{mode} - E_{g\Gamma}$ entre le mode laser et le gap direct : Plus cette valeur augmente, plus n_{inj} doit augmenter pour faire apparaître le gain net.

Les simulations des caractéristiques P_{pompe} - P_{sortie} (le dernier est représenté ici par la densité des photons émis S_p), P_{pompe} - n_{inj} et $n_{inj} - g_{net}(E_{mode})$ pour GeSn 15.1% sont montrées sur la **figure III.26** : Le seuil laser est déterminé soit par un changement de pente sur la caractéristique P_{pompe} - S_p , soit par une saturation de n_{inj} . Il ne dépend pas de la même façon au facteur de qualité Q à 15 K et à 230 K : A 15 K, le gain net augmente rapidement avec n_{inj} entre 10^{17} et 10^{18} cm^{-3} ; le seuil laser ne varie pas beaucoup avec Q . A 230 K, le gain net varie lentement avec n_{inj} , ce qui génère une différence significative de seuil entre les deux valeurs de Q . Les cavités à grand facteur de qualité peuvent présenter des intérêts pour réduire le seuil laser de GeSn à haute température.

Pour GeSn 6% déformé en biaxe (100), à 15 K, une valeur de τ à 1700 ps donne un seuil laser (2.3 kW/cm^2) proche du résultat de Jülich-C2N (5 kW/cm^2) [62]. Les mesures de De Cesari *et al.* [87] estiment un temps de vie non-radiatif entre 1500 ps et 2300 ps à 7 K sur une couche GeSn 5%, ce qui suggère une plus faible densité des défauts en volume due à la faible concentration de Sn.

Même s'il reste des écarts entre la simulation et les résultats expérimentaux, le modèle confirme le rôle plus important de la qualité cristalline pour améliorer le seuil du laser GeSn, comparé à l'écart entre le gap direct et indirect contrôlé par la concentration de Sn et la déformation appliquée.

	$E_{mode} - E_{g\Gamma}$	Seuil à $Q=200$			Seuil à $Q=2000$			Seuil Ref.
		17 ps	170 ps	1700 ps	17 ps	170 ps	1700 ps	
GeSn 6% ($\epsilon=1.27\%$, biaxe (100)) (15 K)	78 meV	220.0 kW/cm^2	22.0	2.3	200.0	20.1	2.1	5 (GeSn 5.4%) [62]
GeSn 12.5% ($\epsilon=-0.8\%$, biaxe (100)) (25 K)	23 meV	155.0	15.6	1.6	52.9	5.3	0.5	325 [25]
GeSn 12.5% relaxé (50 K)	39 meV	212.0	21.5	2.3	152.7	15.2	1.6	220 [26]
GeSn 13% relaxé (15 K)	34 meV	137.8	14.0	1.4	94.1	9.5	1.0	39 (ce travail)
GeSn 15.1% relaxé (15 K)	64 meV	219.9	22.1	2.4	184.3	18.6	1.95	134 [57]

GeSn 15.1% relaxé (230 K)	24 meV	1731.1	177.7	20.2	479.3	48.3	5.3	790 [57]
GeSn 15.9 % relaxé (25 K)	75 meV	309.2	31.6	3.4	223.1	22.7	2.4	377 [54]

TABLEAU III.8 – Les seuils laser modélisés selon différentes configurations, comparés à des mesures expérimentales. L'écart entre la position du mode et le gap direct est indiqué. Le facteur de confinement optique Γ_p est calculé à partir de la structure de couche GeSn et de la position du mode laser dans chaque cas.

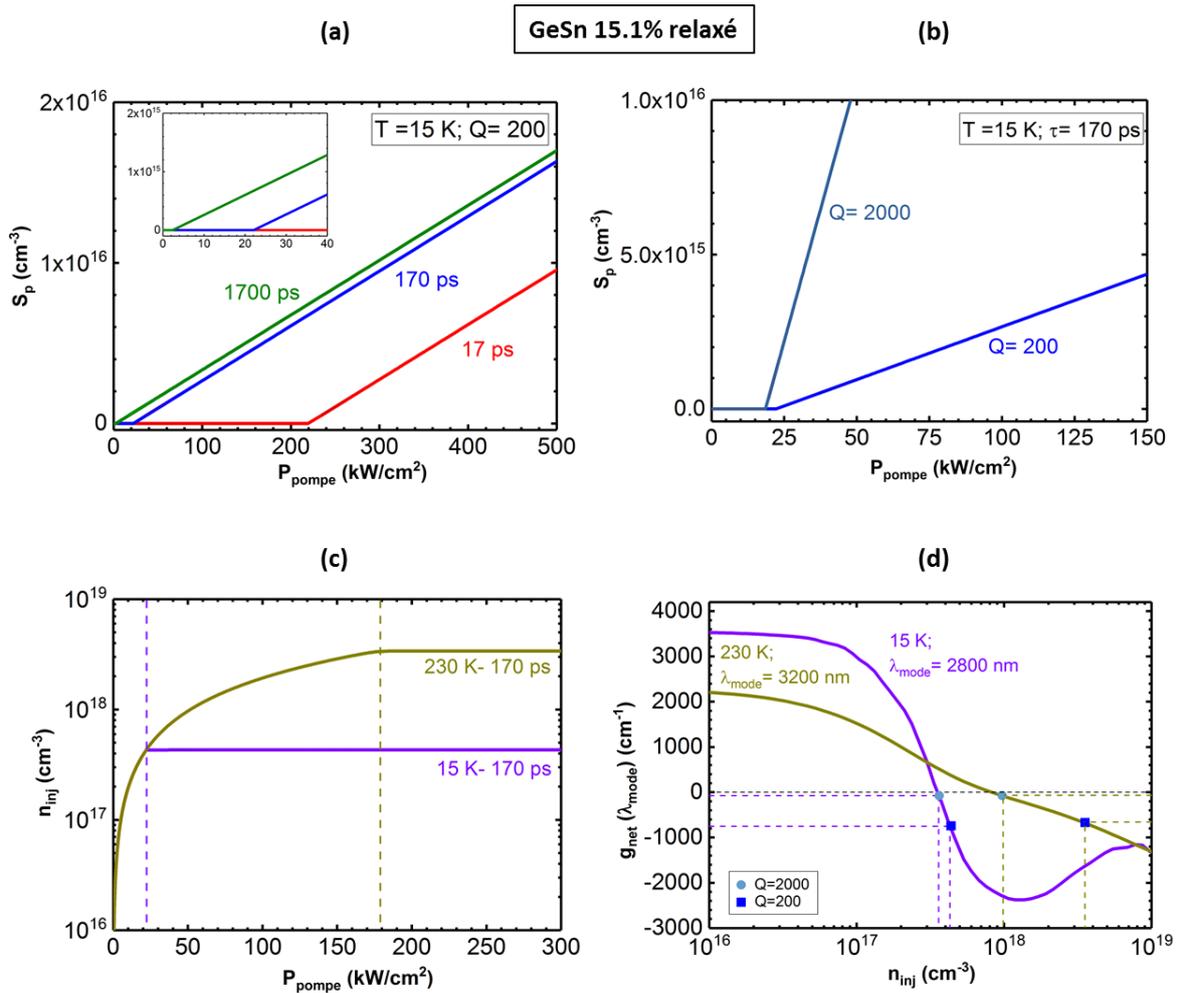


FIGURE III.26 – (a) Caractéristiques $P_{pompe} - S_p$ de GeSn 15.1%, avec $E_{mode} = 0.444$ eV, à 15 K, $Q = 200$, $\Gamma_p = 63.0\%$ pour $\tau = 17$ ps, 170 ps et 1700 ps. (b) Caractéristiques $P_{pompe} - S_p$ à 15 K, $\tau = 170$ ps, pour $Q = 200$ et $Q = 2000$. (c) Caractéristiques $P_{pompe} - n_{inj}$ à 15 K et à 230 K pour $Q = 200$. Les traits pointillés marquent la valeur de P_{pompe} qui entraîne une saturation de n_{inj} . (d) Caractéristiques $n_{inj} - g_{net}(E_{mode})$ à 15 K et 230 K.

III.3 Conclusion

La modélisation du gain optique révèle l'impact de l'absorption intervalence, qui limite le gain net à haute température. Même s'il reste des écarts entre les prédictions théoriques et les résultats expérimentaux à cause de nombreux paramètres inconnus, le modèle sert à proposer une solution pour augmenter la température maximale de l'effet laser : Il faut simultanément augmenter le gain interbande et réduire son recouvrement avec l'absorption intervalence. Cette stratégie est en phase avec les expériences en cours sur Ge et GeSn déformé, et sur GeSn à plus haute concentration.

Quant au seuil laser, il est contrôlé plutôt par la qualité cristalline du matériau, évaluée par le temps de vie non-radiatif dans l'équation laser. Pour obtenir un laser GeSn qui fonctionne à température ambiante avec un faible seuil, ces remarques suggèrent que la forte déformation des couches GeSn à faible/moyenne concentration de Sn – entre 5% et 13 % - serait la solution optimale, car les couches GeSn riches en Sn risquent d'avoir trop de défauts en volume, en l'état actuel de la maîtrise de l'épitaxie.

Alors que le gain net est limité dans le cas de Ge déformé en uniaxe [100] à cause d'une forte absorption intervalence introduite par les transitions LH-HH, la déformation en biaxe (100) favorise beaucoup mieux sa présence à haute température. Elle révèle une autre solution pour les sources laser performantes à température ambiante, car le Ge a une meilleure qualité cristalline que GeSn, particulièrement pour des échantillons GeOI. Pourtant, sur le côté expérimental, le défi principal sera d'abord de déformer fortement le matériau, puis de maintenir cette déformation quand la température augmente.

Vu que GeSn déformé émerge comme une piste prometteuse, et que la variation du gap dans le Ge déformé s'écarte des prédictions des potentiels de déformation, notamment en uniaxe [100], il est donc intéressant de voir si un tel phénomène peut aussi avoir lieu dans GeSn, en prenant le même modèle de liaison forte $sp^3d^5s^*$.

Chapitre IV. Modèle de liaison forte de GeSn

Introduction

Motivé par la précision des prédictions du modèle de liaison forte $sp3d5s^*$ dans le cas de Ge déformé, dans ce chapitre, je présente les progressions sur la construction d'un tel modèle pour GeSn. Pour bien représenter les concentrations non-stœchiométriques de Sn, une description atomistique - avec un cluster de plusieurs atomes - a été utilisée pour simuler la distribution de Ge et de Sn dans les sites cristallographiques. Ce travail a été réalisé avec l'aide de Yann-Michel Niquet du laboratoire CEA-Irig/L_Sim, et de Benoit Sklénard du laboratoire CEA-DTMN sur l'utilisation du code de calcul TB_Sim, sur les calculs des structures de bande en *ab-initio* et sur les discussions des résultats.

Je commence par une description générale sur les modèles théoriques utilisés. Les calculs sur les paramètres de maille et sur la variation des gaps pour GeSn relaxé sont ensuite présentés. Je termine par les modélisations pour GeSn déformé en biaxe (100) et en uniaxe [100]. Pour le reste de ce chapitre, le modèle de liaison forte s'appellera TB –pour *Tight Binding*.

IV.1 Méthodologie

IV.1.1 Etapes de modélisation

Pour calculer la variation de gap de GeSn par le modèle TB, j'ai suivi la méthodologie détaillée dans le travail de Niquet *et al.* [84] :

- Préparer des références *ab-initio* de structure de bande pour Ge, Sn et $Ge_{0.5}Sn_{0.5}$ (cas idéal d'un atome Ge et un atome Sn dans la maille primitive) pour paramétrer le modèle.
- Optimiser des positions atomiques et des paramètres de maille du cluster des atomes, en minimisant son énergie élastique.
- Calculer le gap de GeSn.

IV.1.2 Modèle de liaison forte $sp3d5s^*$ et le champ de force de Keating

La fonction d'onde dans le modèle TB s'écrit sous forme d'une combinaison linéaire des orbitales atomiques [88], [89] :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_{at}} \sum_{\alpha=1}^{N_{orb}} c_{i\alpha} \varphi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (IV. 1.1)$$

avec α le type des orbitales (s, p, d, f) d'un atome i , localisé à la position \mathbf{R}_i dans le cristal. Pour le modèle $sp3d5s^*$, dix orbitales sont utilisées pour chaque atome ($s, p_x, p_y, p_z, d_{yz}, d_{xz}, d_{xy}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, s^*$), avec s^* qui décrit l'orbitale s ayant le nombre quantique principal $n+1$.

On commence avec la forme générale de l'équation de Schrödinger :

$$H \psi_{nk}(\mathbf{r}) = E_{nk} \psi_{nk}(\mathbf{r}) \quad (IV. 1.2)$$

avec E_{nk} le niveau d'énergie d'ordre n qui correspond au vecteur d'onde \mathbf{k} . $\psi_{nk}(\mathbf{r})$ est la fonction d'onde qui correspond à ce niveau d'énergie. En appliquant le théorème de Bloch, $\psi_{nk}(\mathbf{r})$ s'écrit sous forme :

$$\psi_{nk}(\mathbf{r}) = \sum_{p=1}^{N_c} \sum_{\alpha=1}^{N_{orb}} b_{p\alpha}(n\mathbf{k}) \sum_{j,k,l \in \mathbb{Z}^3} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{jkl} + \mathbf{d}_p)} \varphi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{jkl} - \mathbf{d}_p) \quad (IV.1.3)$$

avec N_c le nombre des atomes dans la maille primitive du cristal, N_{orb} le nombre des orbitales de base pour un atome, \mathbf{d}_p la position d'un atome dans la maille. La contribution de tous les atomes dans le cristal apparait en scannant les indices j, k, l du vecteur de translation \mathbf{R}_{jkl} .

En remplaçant la formule (IV.1.3) de $\psi_{nk}(\mathbf{r})$ dans l'équation (IV.1.2), puis projetant sur l'orbitale $\varphi_{\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{000} - \mathbf{d}_q)$, on obtient :

$$\begin{aligned} & \sum_{p=1}^{N_c} \sum_{\alpha=1}^{N_{orb}} b_{p\alpha}(n\mathbf{k}) \sum_{j,k,l \in \mathbb{Z}^3} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{jkl} + \mathbf{d}_p - \mathbf{R}_{000} - \mathbf{d}_q)} \langle \varphi_{\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{000} - \mathbf{d}_q) | H | \varphi_{\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{jkl} - \mathbf{d}_p) \rangle \\ &= E_{nk} \sum_{p=1}^{N_c} \sum_{\alpha=1}^{N_{orb}} b_{p\alpha}(n\mathbf{k}) \sum_{j,k,l \in \mathbb{Z}^3} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{jkl} + \mathbf{d}_p - \mathbf{R}_{000} - \mathbf{d}_q)} \\ & \langle \varphi_{\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{000} - \mathbf{d}_q) | \varphi_{\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{jkl} - \mathbf{d}_p) \rangle \quad (IV.1.4) \end{aligned}$$

qui s'exprime sous la forme réduite :

$$\sum_{p=1}^{N_c} \sum_{\alpha=1}^{N_{orb}} b_{p\alpha}(n\mathbf{k}) \hat{H}_{(q\beta)(p\alpha)}(\mathbf{k}) = E_{nk} \sum_{p=1}^{N_c} \sum_{\alpha=1}^{N_{orb}} b_{p\alpha}(n\mathbf{k}) \hat{S}_{(q\beta)(p\alpha)}(\mathbf{k}) \quad (IV.1.5)$$

On trouve ici la forme matricielle de l'équation (IV.1.2) – avec $\hat{H}_{(q\beta)(p\alpha)}(\mathbf{k})$ la matrice d'hamiltonien et $\hat{S}_{(q\beta)(p\alpha)}(\mathbf{k})$ la matrice de recouvrement. Dans le cas d'un matériau au réseau diamant, deux approximations seront appliquées sur le modèle TB :

- On ne considère que les interactions entre l'atome choisi et quatre atomes les plus proches (les premiers voisins). Tous les blocs matriciels qui décrivent son interaction avec d'autres atomes s'annulent, ce qui rend la matrice d'hamiltonien "creuse".
- On néglige l'intégrale de recouvrement entre différents atomes ou différentes orbitales, ce qui transforme la matrice de recouvrement à une matrice d'identité.

Pour déterminer la position des atomes Ge et Sn dans le cluster, il faut minimiser l'énergie élastique du matériau. Le modèle de champ de force de Keating – appelé KVFF pour *Keating Valence Force Field* – est utilisé [90]. Il exprime cette quantité sous forme :

$$\begin{aligned} E_{élastique} &= \frac{1}{2} \sum_l \sum_{i=1}^4 \frac{3 \alpha_{0i}}{4 r_{0i}^2} \left(r_{0i}^2(l) - r_{0i}^2 \right)^2 \\ &+ \sum_{i=1, j>i}^4 \frac{3 \beta_{i0j}}{2 r_{0i} r_{0j}} \left(r_{0i}(l) r_{0j}(l) - r_{0i} r_{0j} \right)^2 \quad (IV.1.6) \end{aligned}$$

Les indices i, j indiquent les premiers voisins de l'atome 0. l est la numérotation de chaque maille primitive de deux atomes dans le cluster. Les paramètres α_{0i} et β_{i0j} sont respectivement les coefficients de la tension/compression de la liaison entre deux atomes 0 - i et de la flexion d'angle entre trois atomes j - 0 - i.

Dans ce travail, les structures de bande de référence ab-initio sont modélisées par Benoit Sklénard avec le logiciel VASP, en ajoutant des calculs GW_0 pour corriger le gap [91], notamment dans le cas de Ge. Le paramétrage du modèle TB, l'optimisation des positions atomiques et le calcul des gaps de GeSn sont exécutés sur le logiciel TB_Sim, développé par Yann-Michel Niquet *et al.* [92].

IV.2 Paramétrage du modèle de liaison forte pour Ge, Sn et $Ge_{0.5}Sn_{0.5}$

Afin d'avoir une description consistante de toutes les structures de bandes, les corrections GW_0 sont appliquées non seulement dans le cas de Ge, mais aussi pour les semi-métaux Sn et $Ge_{0.5}Sn_{0.5}$ dont le gap s'annule voire devient négatif. Il en résulte pour chaque matériau :

- Une structure de bande du cristal relaxé pour paramétrer les interactions intra-atomiques et inter-atomiques.
- Deux structures de bande sous une compression hydrostatique et sous une tension hydrostatique. Elles servent à trouver les paramètres qui décrivent l'effet de la variation du volume de la maille, et les coefficients de Harrison qui décrivent la variation des potentiels inter-atomiques en fonction de la distance entre deux atomes.
- Deux structures de bande sous contrainte biaxiale (100) pour trouver les autres paramètres.

Pour contrôler l'évolution de la bande de valence, j'ai ajouté les cibles du potentiel de déformation pour Ge ($a_v = 1.24$ eV [36]), Sn ($a_v = 1.58$ eV [93]) et $Ge_{0.5}Sn_{0.5}$ ($a_v = 1.41$ eV - en moyennant les deux valeurs précédentes). Le paramétrage s'est réalisé d'abord sans tenir compte de l'effet spin-orbite, comme la correction GW_0 . Pour l'ajouter, j'ai ajusté le paramètre du couplage SO du modèle TB pour retrouver la valeur de E_{SO} du matériau relaxé. L'écart entre les deux bandes de valence de Ge et de Sn est pris à 0.55 eV, extrait du travail de Polak *et al.* [29].

La **figure IV.1** montre les résultats obtenus dans le cas de Ge : Il y a une bonne superposition des bandes de valences et de la première bande de conduction entre le modèle TB et les références GW_0 . Des écarts sont observés sur les bandes de conduction d'ordres supérieurs, concernant leurs courbures de bande et leurs niveaux d'énergie. Un modèle utilisant plus d'orbitales ou tenant compte des interactions à deuxième, voire troisième voisin peut régler ce problème; pourtant, un tel modèle sera plus gourmand en ressource et en temps de calcul, alors que le profil de la première bande de conduction – le facteur le plus important pour le calcul des gaps, est déjà bien modélisé avec le modèle TB sp3d5s* au premier voisin.

Les comparaisons entre le modèle TB et les références ab-initio de Sn et $Ge_{0.5}Sn_{0.5}$, ainsi que la liste en détail de tous les paramètres pour Ge, Sn et $Ge_{0.5}Sn_{0.5}$ se trouve dans l'annexe B.

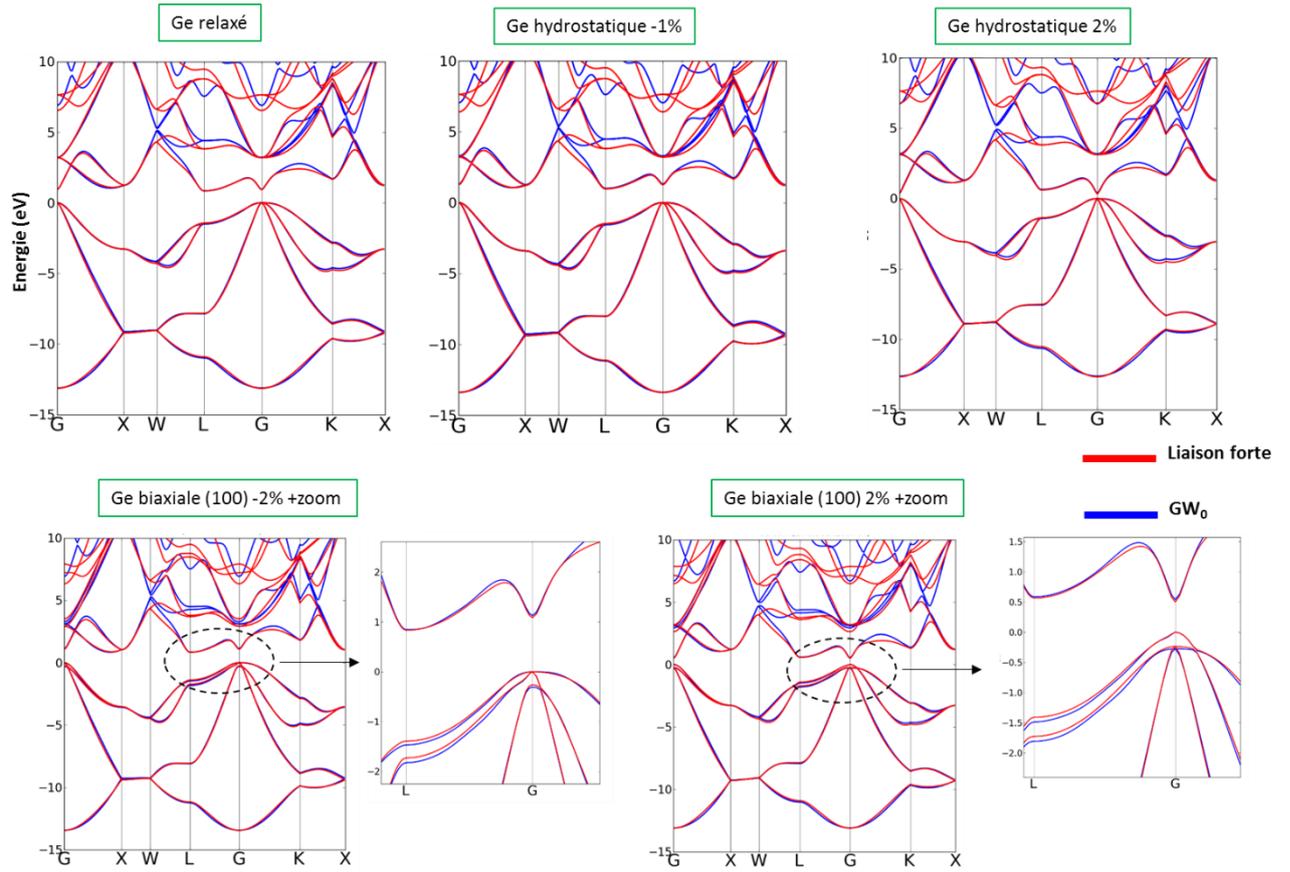


FIGURE IV.1 – Comparaison entre les structures de bandes de Ge calculées avec le modèle TB paramétré, et les références ab-initio. Le couplage SO n’est pas inclus dans ce cas.

IV.3 Optimisation des positions atomiques et des paramètres de maille de GeSn

Les coefficients élastiques α et β sont calculés directement à partir des constantes élastiques C11, C12, C44 de Ge, Sn et Ge_{0.5}Sn_{0.5}, par les formules de Keating [90] : Comme le nombre des équations est supérieur à celui des variables (3 équations – 2 variables), ici je n’utilise que les deux premières équations pour C11 et C12 pour calculer α et β .

$$C_{11} = \frac{(\alpha + 3\beta)}{a_0} \quad (IV.1.7)$$

$$C_{12} = \frac{(\alpha - \beta)}{a_0} \quad (IV.1.8)$$

$$C_{44} = \frac{4\alpha\beta}{(\alpha + \beta)} \quad (IV.1.9)$$

Faute d’avoir les valeurs expérimentales sur le paramètre de maille et sur les constantes élastiques du cas idéal Ge_{0.5}Sn_{0.5} (il faut rappeler que la concentration maximale de Sn obtenue sur l’épitaxie CVD de GeSn se trouve à 30% [94] en ce moment), j’ai décidé d’utiliser le paramètre de maille et les constantes élastiques ab-initio de Ge_{0.5}Sn_{0.5}, et aussi de Ge et Sn pour maintenir la cohérence

des données. Ces valeurs sont reportées sur le **tableau IV.1** : Pour $\text{Ge}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$, les valeurs de $\beta_{\text{Ge-Sn-Sn}}$ et $\beta_{\text{Ge-Ge-Sn}}$ sont approximées de façon suivante :

$$\beta_{\text{Ge-Sn-Sn}} = \frac{\beta_{\text{Sn-Sn-Sn}} + \beta_{\text{Ge-Sn-Ge}}}{2} \quad (\text{IV.1.10})$$

$$\beta_{\text{Ge-Ge-Sn}} = \frac{\beta_{\text{Ge-Ge-Ge}} + \beta_{\text{Sn-Ge-Sn}}}{2} \quad (\text{IV.1.11})$$

	Ge	$\text{Ge}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$	Sn
a_0 (Å)	5.62177	6.05209	6.46605
C11 (GPa)	124.09	89.72	63.13
C12 (GPa)	47.80	41.08	34.2
C44 (GPa)	63.57	41.13	10.29
α (N/m)	37.59572 (Ge-Ge)	32.22085 (Ge-Sn)	26.79026 (Sn-Sn)
β (N/m)	10.72256 (Ge-Ge-Ge)	7.35923 (Sn-Ge-Sn) 7.35923 (Ge-Sn-Ge) 9.04089 (Ge-Ge-Sn) 6.01788 (Ge-Sn-Sn)	4.67653 (Sn-Sn-Sn)

TABLEAU IV.1 – Les constantes élastiques calculées pour Ge, $\text{Ge}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$ et Sn.

Les paramètres de maille a_0 - calculés pour les clusters GeSn relaxés - sont montrés sur la **figure IV.2**, en prenant des clusters de 27000 atomes : Comparé à une loi de Végard linéaire, le modèle KVFF donne une courbure positive ($b_{\text{GeSn}} = 0.09259$ Å) sur l'évolution de a_0 en fonction de la concentration de Sn. Prenons l'exemple de GeSn 50% : L'écart relatif entre le cas où les atomes de Ge et de Sn sont distribués aléatoirement, et le cas idéal $\text{Ge}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$ se trouve à 0.4 %.

Les mesures expérimentales sur l'alliage GeSn de Gencarelli *et al.* [42], les calculs ab-initio de Polak *et al.* [29] et de ce travail montrent une tendance inverse : b_{GeSn} est évalué à des valeurs négatives; a_0 est donc supérieur à celui calculé avec une loi de Végard linéaire. Dans la partie IV.3.1, on va voir que la courbure positive générée par le modèle KVFF surestime significativement le gap direct de GeSn, à cause de sa grande valeur du potentiel de déformation hydrostatique $a_{c\Gamma} - a_v$.

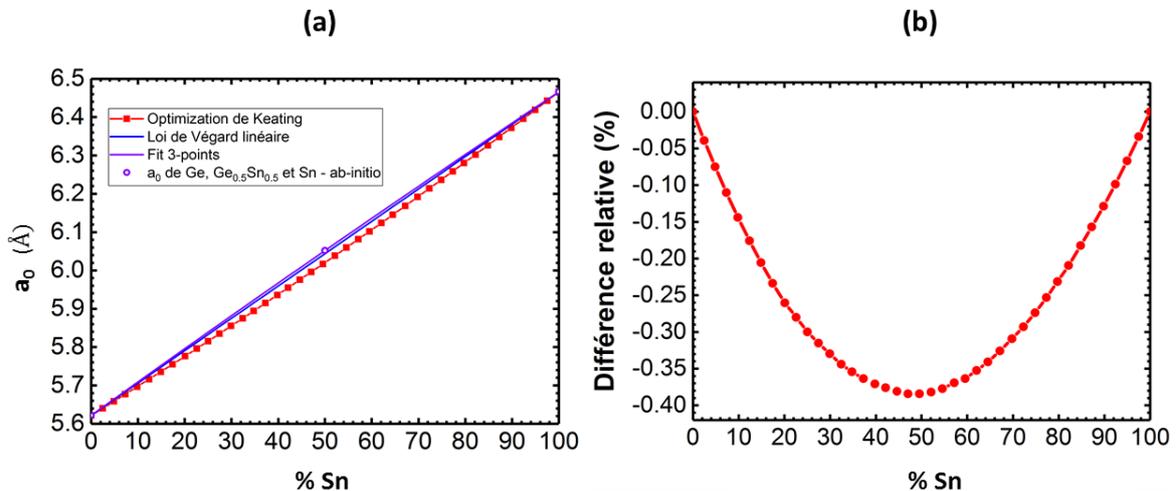


FIGURE IV.2 – (a) Les évolutions du paramètre de maille de GeSn en fonction de la concentration de Sn, calculées avec une loi de Végard linéaire (bleue) ou une optimisation de KVFF (rouge). La courbe violette superpose les trois paramètres de maille ab-initio. (b) La différence relative entre les calculs en KVFF et avec une loi de Végard linéaire.

IV.4 Calcul de gap avec le modèle de liaison forte

IV.4.1 GeSn relaxé

J'ai extrait dans le **tableau IV.2** les potentiels de déformation hydrostatique $a_{c\Gamma} - a_v$ et $a_{cL} - a_v$ du modèle TB. La valeur paramétrée de a_v (1.267 eV) est légèrement supérieure à la valeur de cible (1.24 eV). Dans le cas de Ge, les deux potentiels de déformations montrent des écarts comparés aux références [36], [84] en particulier pour le gap indirect : Ils se trouvent significativement inférieurs par rapport aux deux valeurs de références (-4.186 eV contre -2.78 eV [36] et -3.19 eV [84]).

Cela peut être causé par un paramétrage non affiné, qui ne superpose pas parfaitement les gaps TB et les gaps ab-initio. Une autre explication vient de la différence des potentiels de déformation évalués dans les calculs ab-initio, selon le type de déformation appliquée : Dans le cas de Ge, le calcul ab-initio donne $a_{cL} - a_v = -3.98$ eV si je ne considère qu'une compression hydrostatique, et -3.1 eV dans le cas d'une tension hydrostatique. Pour effectuer le paramétrage, une fonction quadratique d'erreur similaire à la partie III.2.1 a été utilisée : Si la contribution (le « poids ») du gap en compression hydrostatique est dominante, $a_{cL} - a_v$ se trouvera proche de la première valeur. Pour GeSn, $a_{c\Gamma} - a_v$, $a_{cL} - a_v$ et a_v augmente graduellement.

	$a_{c\Gamma}$ (eV)	a_{cL} (eV)	a_v (eV)	$a_{c\Gamma} - a_v$ (eV)	$a_{cL} - a_v$ (eV)	$a_{c\Gamma} - a_v$ (eV) (références)	$a_{cL} - a_v$ (eV) (références)
Ge	-8.677	-2.919	1.267	-9.944	-4.186	-9.48 [36] -9.01 [84]	-2.78 [36] -3.19 [84]
GeSn 8.3%	-8.413	-2.673	1.290	-9.703	-3.963	--	
GeSn 13.0%	-8.187	-2.497	1.310	-9.497	-3.807		
GeSn 15.8%	-8.05	-2.404	1.324	-9.374	-3.728		

TABLEAU IV.2 – Les potentiels de déformation du modèle TB paramétré pour Ge et GeSn. « -- » indique un manque des références.

J'ai comparé sur la **figure IV.3** la variation de gap à 0 K du Ge déformé en uniaxe [100] et en biaxe (100) avec le modèle $sp3d5s^*$ de Niquet *et al.* [84]. Alors qu'une bonne superposition est obtenue dans le cas des déformations uniaxiales [100], des écarts sont observés pour les gaps $E_{c\Gamma} - E_{vHH}$ et $E_{cL} - E_{vHH}$ pour les déformations biaxiales (100). Ce phénomène peut être causé par la différence de

$a_{c\Gamma} - a_v$ et $a_{cL} - a_v$ entre les deux modèles; pourtant, je ne peux pas expliquer pourquoi il est plus significatif pour une déformation en biaxe (100) qu'en uniaxe [100].

J'ai utilisé le modèle TB paramétré pour Ge, Sn et $\text{Ge}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$ avec les paramètres de maille optimisés dans la partie IV.2 pour calculer le gap de GeSn, modélisé par un cluster de 65536 atomes. L'utilisation d'un tel cluster rétrécit la maille primitive dans l'espace réciproque, introduit donc le phénomène du pliage de bande, ou les niveaux de bande augmentent pour chaque vecteur d'onde, proportionnels aux nombres d'atomes dans le cluster. Autrement dit, le minimum de la bande de conduction de GeSn au gap indirect peut se trouver sur le point Γ dans ce cas.

En raison de la grande taille de l'hamiltonien, l'algorithme itératif de Jacobi-Davidson [95] est utilisé pour chercher le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence : Il ne calcule que le plus petit gap du matériau. Pour déterminer la nature du gap dans GeSn, je regarde le changement de la pente de la courbe de l'énergie du gap et la contribution des orbitales s dans la fonction d'onde de la bande de conduction au point Γ . Comme le modèle k.p, une contribution dominante des orbitales s indique la présence d'un gap direct dans le modèle TB.

Les résultats sont présentés sur la **figure IV.4** : Comparé au modèle k.p de la partie I.1.1, un grand écart est observé sur les valeurs de $E_{g\Gamma}$. Pour expliquer ce phénomène, je l'ai comparé au calcul effectué avec le paramètre de maille a_0 extrait de la loi de Végard linéaire : Si je positionne sur GeSn 16%, en prenant $a_{c\Gamma} - a_v = -9.374$ eV et un écart relatif de 0.223 % pour les deux paramètres de maille (**figure IV.2**), j'estime un écart $\Delta E = 62.7$ meV entre les deux cas – proche de la valeur observée en modélisant avec le modèle TB ($\Delta E = 55$ meV). On observe qu'une sous-estimation de a_0 entraîne une surestimation de $E_{g\Gamma}$.

J'ai testé enfin une loi de Végard de courbure négative qui passe par les trois valeurs ab-initio de a_0 pour Ge, Sn et $\text{Ge}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$: $E_{g\Gamma}$ s'approche encore mieux au modèle k.p de référence, confirmant la sensibilité du modèle au choix des paramètres de maille.

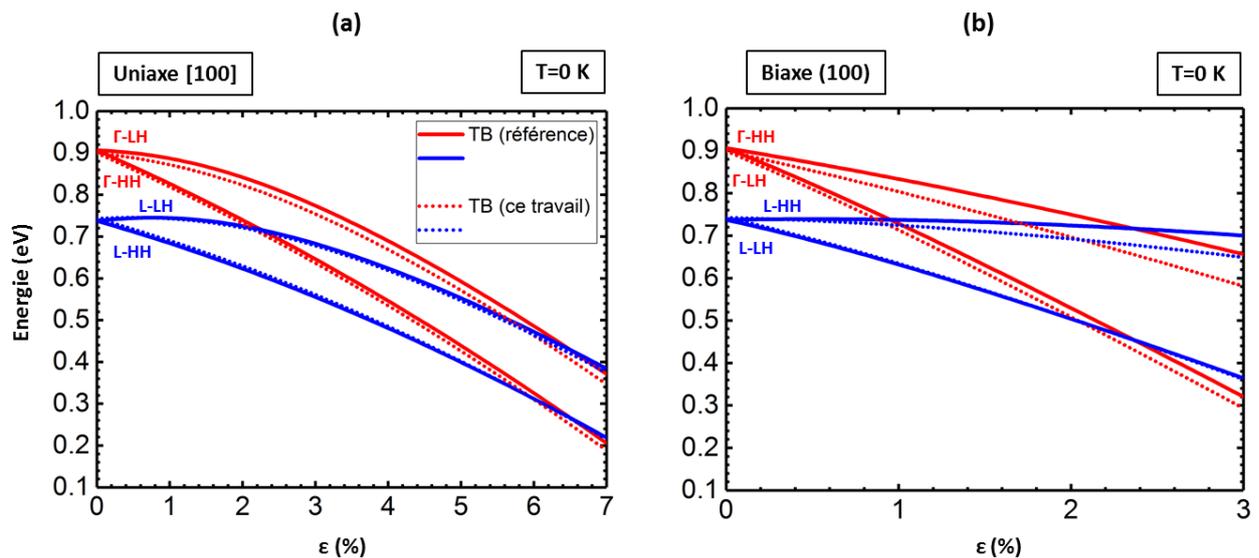


FIGURE IV.3 – Comparaison entre le calcul en liaison forte sur Ge de Niquet *et al.* [84] (traits pleins) et ce travail (traits pointillés) pour (a) une déformation uniaxiale [100] et (b) biaxiale (100).

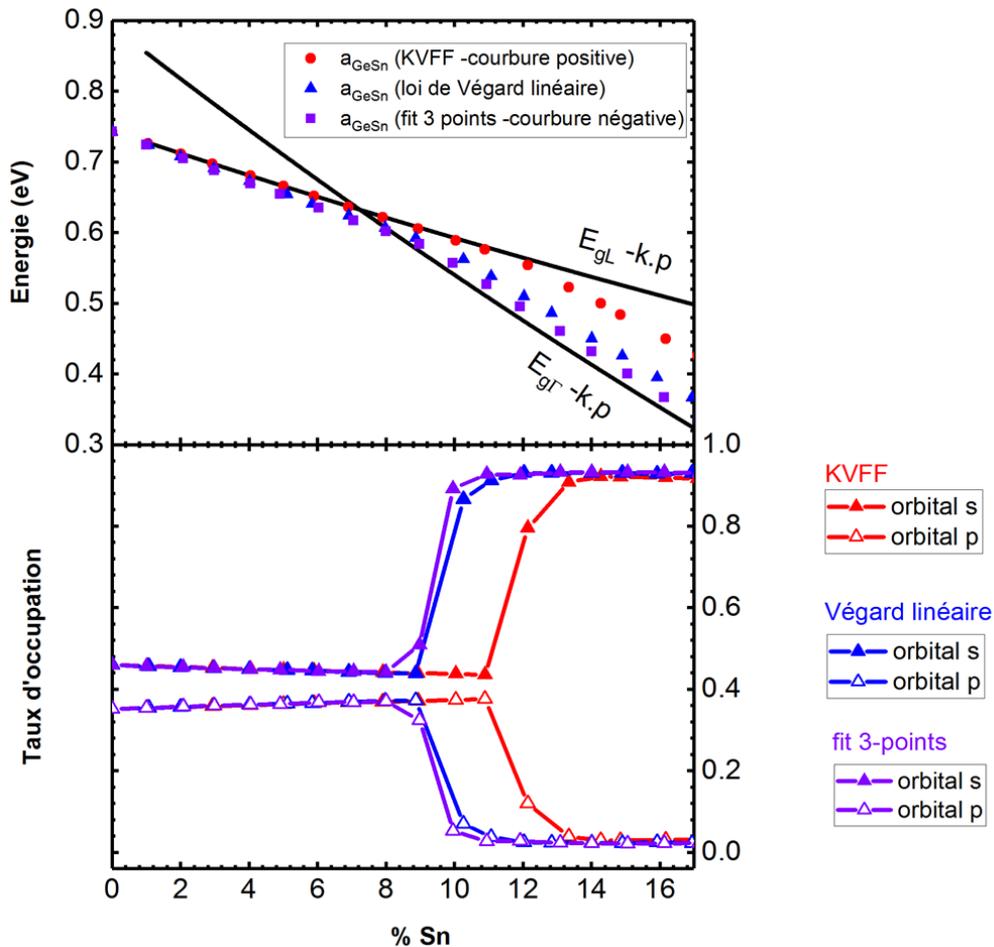


FIGURE IV.4 – La variation du gap et le taux d'occupation des orbitales s et p de GeSn en fonction de la concentration de Sn, calculés pour trois différents choix de paramètres de maille : KVFF (rouge), loi de Végard linéaire (bleu) et le fit des données ab-initio (violet).

IV.4.2 Calcul de gap pour GeSn sous déformation biaxiale (100) et uniaxiale [100]

Pour tous les calculs qui suivent, la valeur de a_0 pour GeSn relaxé est calculée avec le fit ab-initio. Pour une déformation biaxiale (100), les deux directions de contrainte sont bloquées. L'ensemble des atomes sont relaxés sur la troisième direction pour extraire le ratio $\frac{a_{\perp}}{a_{//}}$, puis déduire le coefficient de $\frac{c_{12}}{c_{11}}$. Le cas de la déformation uniaxiale [100] suit la même démarche pour extraire le coefficient de $\frac{c_{12}}{c_{11}+c_{12}}$, en bloquant la direction de la contrainte et laissant les atomes relaxés sur les deux autres directions.

Les résultats sont présentés sur le **tableau IV.3** et la **figure IV.5** : Alors que l'optimisation par le modèle KVFF ne donne pas une valeur constante de $\frac{c_{12}}{c_{11}}$ et $\frac{c_{12}}{c_{11}+c_{12}}$ en fonction de la déformation, cette variation est très lente (0.01 par 4% de déformation biaxiale (100) et 0.005 par 4% de déformation uniaxiale [100]). Je compare ensuite les valeurs moyennées de $\frac{c_{12}}{c_{11}}$ et $\frac{c_{12}}{c_{11}+c_{12}}$ du modèle KVFF et celles obtenues par une interpolation linéaire de C11 et C12 : Les résultats sont quasi-similaires, avec un écart qui augmente en fonction de la concentration de Sn, mais reste négligeable.

	$\frac{C_{12}}{C_{11}}$ (KVFF)	$\frac{C_{12}}{C_{11}}$ (interpolation)	$\frac{C_{12}}{C_{11}+C_{12}}$ (KVFF)	$\frac{C_{12}}{C_{11}+C_{12}}$ (interpolation)
Ge	0.385	0.385	0.278	0.278
GeSn 5.8%	0.393	0.390	0.282	0.281
GeSn 9.8%	0.398	0.393	0.284	0.282
GeSn 12.9%	0.402	0.396	0.287	0.284
GeSn 15.9%	0.406	0.399	0.288	0.285

TABLEAU IV.3 – Les valeurs de $\frac{C_{12}}{C_{11}}$ et $\frac{C_{12}}{C_{11}+C_{12}}$ calculées par une optimisation avec le modèle de KVFF, comparées avec celles calculées par des valeurs interpolées linéairement de C11 et C12

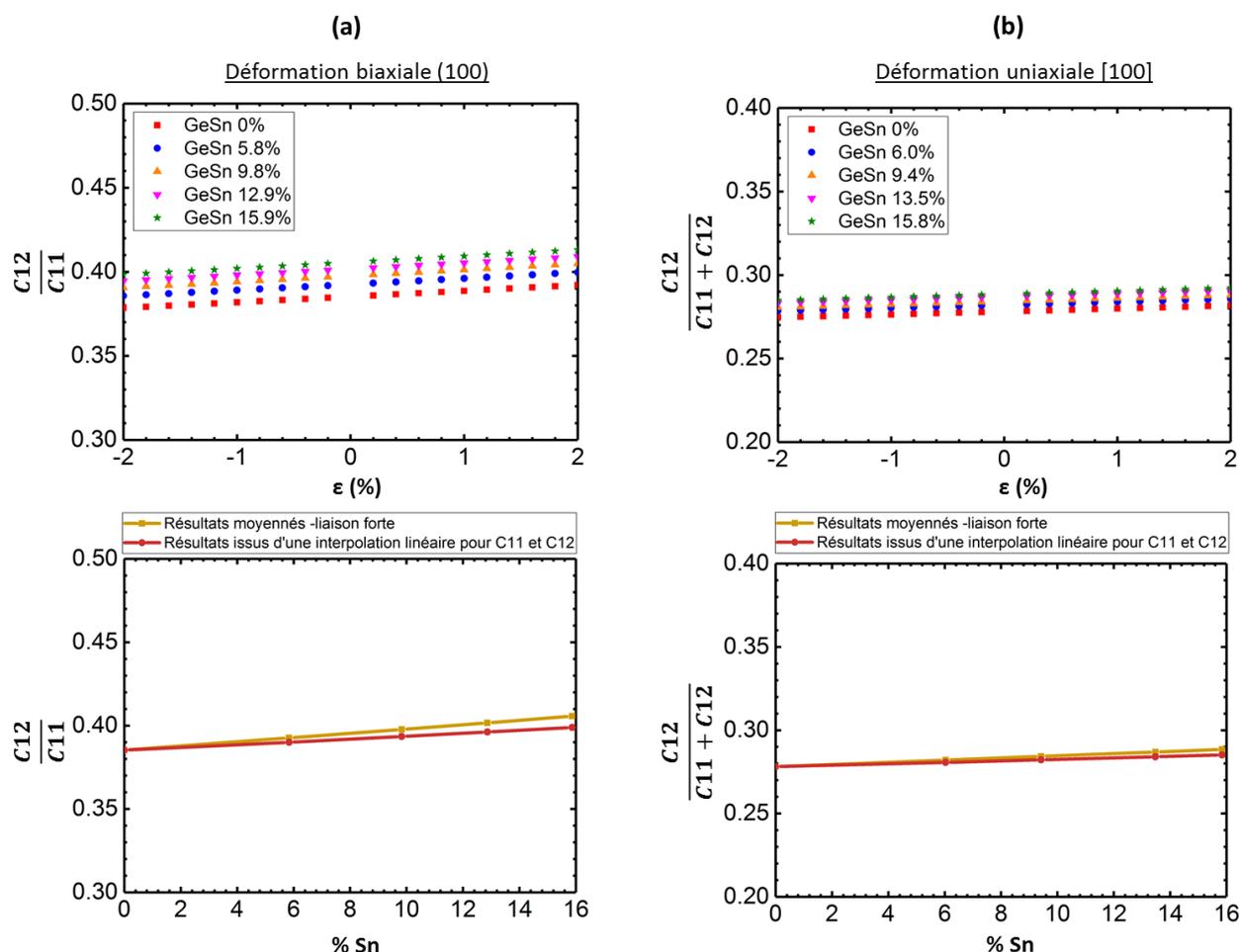


FIGURE IV.5 – Les calculs de $\frac{C_{12}}{C_{11}}$ (a) et $\frac{C_{12}}{C_{11}+C_{12}}$ (b) avec le modèle de KVFF. En haut : La variation de ces valeurs en fonction de la déformation appliquée. En bas : Comparaison avec les résultats issus d'une interpolation linéaire pour C11 et C12

Les calculs de gap sous une déformation biaxiale (100) (**figure IV.6**) et uniaxiale [100] (**figure IV.7**) ont été réalisés pour cinq concentrations de GeSn près de 6%, 8%, 10%, 13% et 16% Sn. J'ai comparé, sur la **figure IV.8**, les résultats du modèle TB au modèle des potentiels de déformation. Les deux modèles donnent des résultats similaires en tension biaxiale (100). Pour une tension uniaxiale

[100], les gaps directs du modèle TB sont plus petits - avec l'écart entre deux modèles qui devient plus important vers les grandes déformations – similaire à ce qui est observé sur Ge. Le modèle TB donne un seuil de déformation supérieur pour passer au gap direct, mais cela peut être expliqué par l'écart significatif du potentiel $a_{cL} - a_v$ entre les deux modèles.

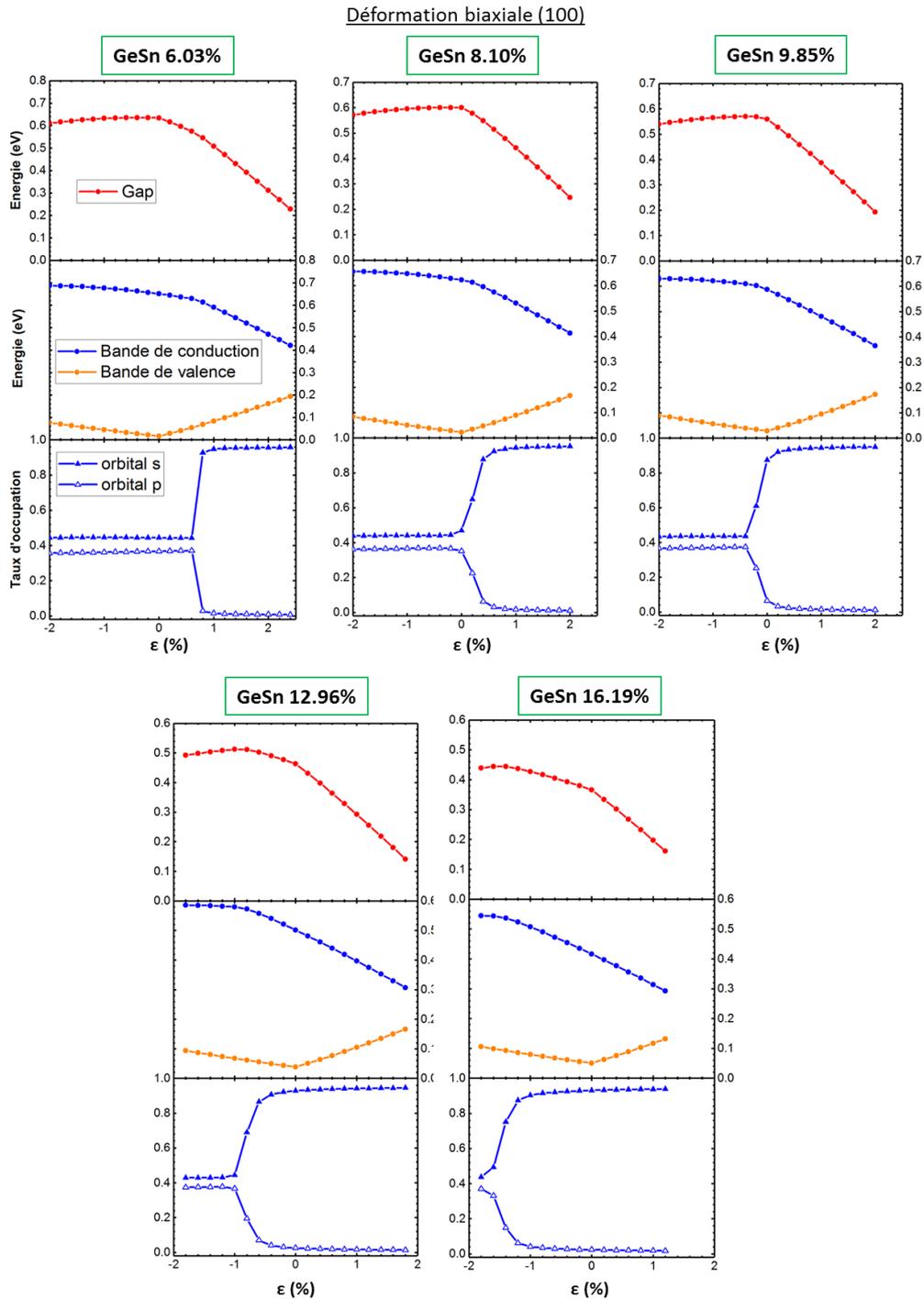


FIGURE IV.6 – La variation de gap, des niveaux de conduction, de valence et de taux d'occupation des orbitales calculés avec le modèle TB sous une déformation biaxiale (100).

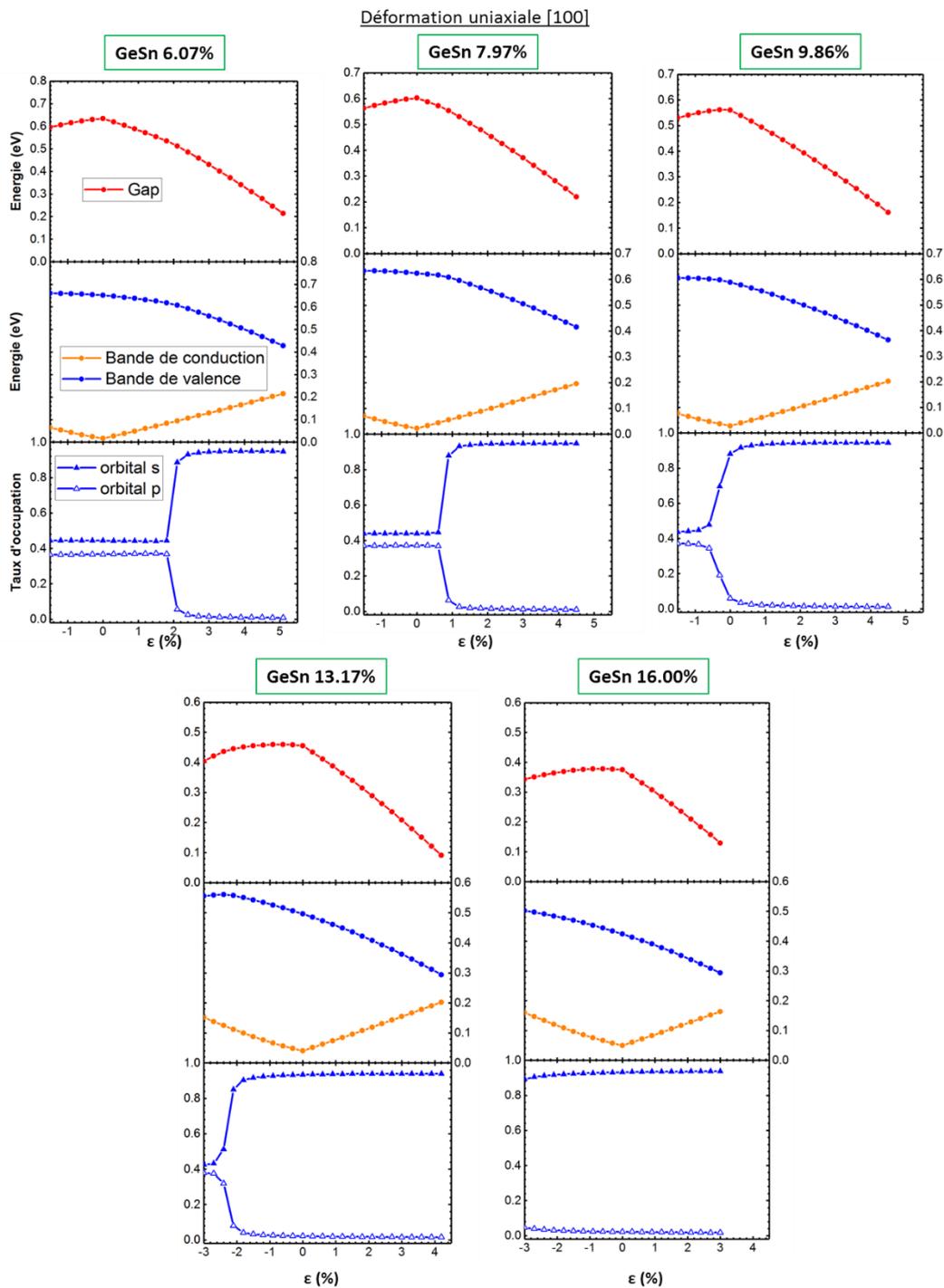


FIGURE IV.7 – La variation du gap, des niveaux de conduction, de valence et le taux d’occupation des orbitales calculés avec le modèle TB sous une déformation uniaxiale [100].

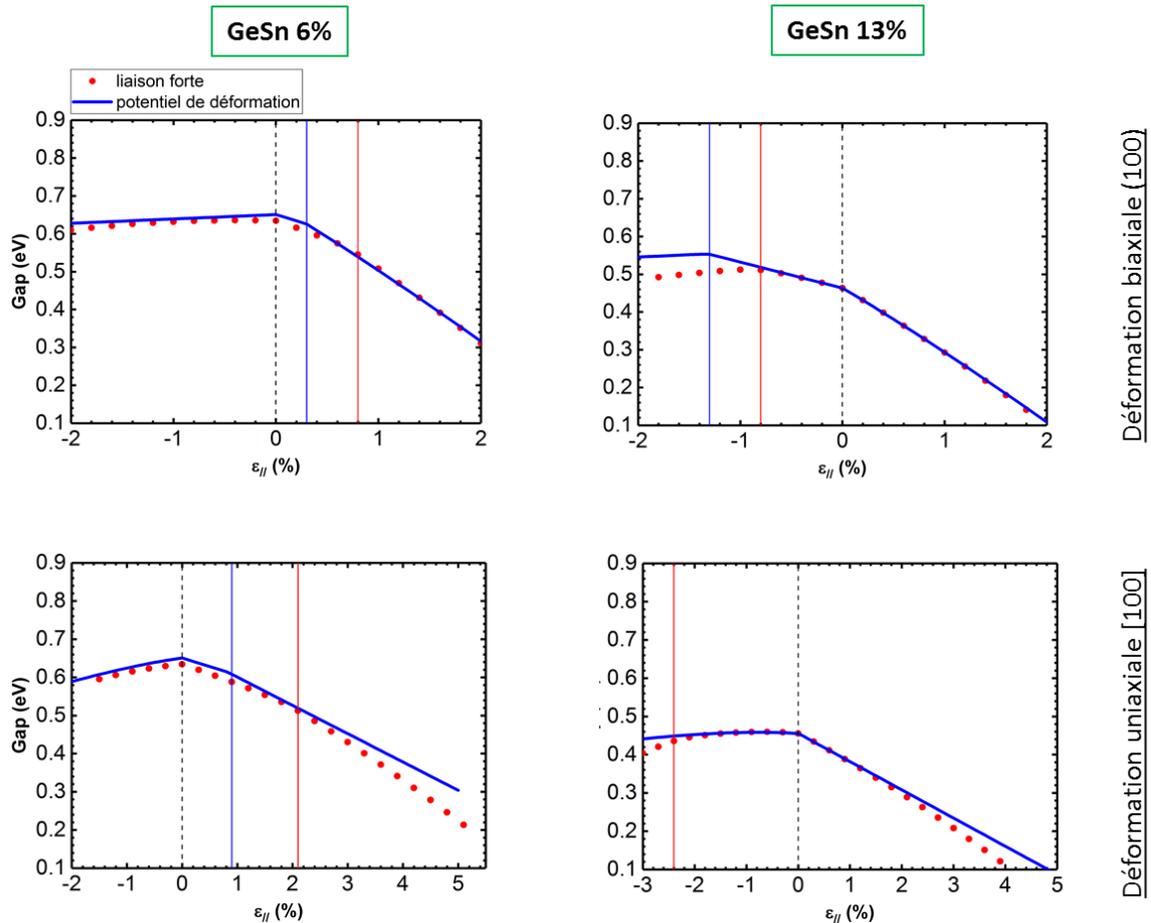


FIGURE IV.8 – Comparaison des gaps calculés à 0K avec le modèle TB (rouge) et avec le modèle des potentiels de déformation (bleu) dans le cas GeSn 6% et 13%, sous une déformation biaxiale (100) et uniaxiale [100]. Les traits bleus et rouges verticaux indiquent les concentrations de seuil pour passer au gap direct, trouvées dans les deux modèles.

IV.5 Conclusion

Dans ce chapitre, j'ai paramétré un modèle de liaison forte $sp^3d^5s^*$ pour modéliser la variation de gap de GeSn en fonction de la concentration de Sn et de la déformation appliquée. Ce modèle prévoit une diminution plus rapide du gap direct sous une contrainte uniaxiale [100], comparée au modèle des potentiels de déformation.

Pour les faibles déformations, l'écart de gap calculé entre ces deux modèles est négligeable : Le choix du modèle n'influence pas les résultats obtenus. Pour les grandes déformations, cet écart commence à devenir significatif : Il peut affecter les modélisations basées sur la structure électronique de GeSn, comme les calculs de gain optique et de caractéristique laser montrés dans le chapitre III. Il faut, en tous cas, avoir des mesures expérimentales sur le gap de GeSn dans le régime de forte déformation uniaxiale [100] pour vérifier la validité du modèle de liaison forte.

Il reste des problèmes que je n'ai pas encore réussi à résoudre pour affiner le modèle : D'abord, le paramétrage dans le cas de Ge donne non seulement des potentiels de déformation hydrostatique qui s'écartent aux valeurs de références, mais aussi une sous-estimation de l'écart entre les deux bandes de valence pour une déformation biaxiale (100). Ensuite, le modèle est très sensible au choix de paramètre

de maille de GeSn, particulièrement quand le matériau est à gap direct. Ce phénomène apparaît à cause d'un grand potentiel de déformation hydrostatique du gap direct. Il faut adresser ces deux problèmes pour améliorer le modèle de liaison forte, et renforcer sa capacité prédictive dans le cas de GeSn déformé.

Conclusion générale

Pendant ma thèse, j'ai eu l'occasion de travailler sur les couches GeSn riches en Sn dont la concentration se trouve entre 13% et 16%, obtenues par une épitaxie à basse température et à grande vitesse de croissance. Elles montrent des émissions de lumière dans la gamme moyen-infrarouge, qui se décalent vers les basses énergies quand la concentration de Sn augmente. Les variations du signal de photoluminescence en fonction de la température suggèrent le comportement de matériau à gap direct, ainsi que la présence significative de centres de recombinaison non-radiative dans cet alliage.

La présence du gain optique dans GeSn a été ensuite démontrée par l'observation de l'effet laser dans les micro-cavités sous pompage optique. J'ai utilisé d'abord les cavités multi-modes (micro-disques, cavités à défaut hexagonal) pour adapter facilement les variations de la courbe de gain, en fonction de la température, aux modes optiques. Les cristaux photoniques aux modes lents ont aussi été testés pour améliorer la collection de la lumière émise hors du plan. Avec les résultats obtenus, j'ai extrait deux tendances: Alors qu'une couche GeSn plus riche en Sn augmente la température maximale du régime d'émission laser, elle tend à augmenter le seuil laser à cause d'une densité de défauts de volume supérieure.

Ces observations demandent des études théoriques détaillées pour bien identifier les transitions optiques dans GeSn. Le calcul de gain révèle le rôle important de l'absorption intervalence sur le gain optique, non seulement dans GeSn, mais aussi dans Ge déformé en uniaxe [100] et en biaxe (100). Pour favoriser la présence du gain net, il faut simultanément augmenter le gain interbande et diminuer son recouvrement avec l'absorption intervalence. De plus, la modélisation des caractéristiques laser confirme le rôle décisif de la qualité cristalline – représentée par le temps de vie non-radiatif - sur le contrôle du seuil laser. Les résultats obtenus suggèrent que des couches de GeSn à faible concentration de Sn et fortement déformées, ou même des couches de Ge fortement déformées en biaxe (100) sont des pistes prometteuses pour réaliser un laser fonctionnel de la colonne IV, à température ambiante.

Vu l'intérêt sur les couches GeSn déformées, et les écarts de gap par rapport au modèle des potentiels de déformation dans le cas de Ge déformé, j'ai essayé de construire un modèle de liaison forte pour GeSn, avec une description atomistique. Similaire au cas de Ge, il prévoit un écart de gap non négligeable pour une forte déformation en uniaxe [100]. Alors que ce modèle présente un intérêt pour décrire les propriétés électroniques des couches GeSn à faible concentration de Sn (par exemple à 6% de Sn) et fortement déformées en uniaxe [100], pour les couches GeSn plus riches en Sn et faiblement déformées en uniaxe [100], ou les déformations en biaxe (100), les propriétés électroniques sont en général déjà bien décrites par le modèle des potentiels de déformation, modèle plus aisé à utiliser.

Enfin, concernant le potentiel de GeSn ou de Ge déformé comme sources laser monolithiques pour la photonique silicium, la gamme d'émission de lumière favorable à l'effet laser ($\lambda > 2000$ nm) s'écarte de la longueur d'onde de référence ($\lambda = 1550$ nm). Les pistes proposées pour améliorer la performance du laser – surtout la température maximale – vont déplacer le gap direct encore plus loin dans l'infrarouge. Sans la présence d'autres solutions particulières, par exemple le doublage de fréquence à travers des matériaux non linéaires, il sera difficile d'atteindre cet objectif. Cependant, ces matériaux montrent un intérêt pour la détection de gaz ou de molécules biologiques présentant de nombreuses résonances optiques dans le moyen-infrarouge, pour la réalisation des composants actifs et

passifs intégrés sur silicium. De plus, le GeSn présente aussi des potentiels pour les transistors à haute mobilité, grâce à une faible masse effective de la vallée Γ .

Annexe A : Paramètres du pseudopotentiel empirique – Revisite des premiers lasers Ge par l’approche fort dopage - faible déformation

Les pseudopotentiels aux points $|\mathbf{G}_3| = \sqrt{3} \left(\frac{2\pi}{a_0}\right)$, $|\mathbf{G}_8| = \sqrt{8} \left(\frac{2\pi}{a_0}\right)$, $|\mathbf{G}_{11}| = \sqrt{11} \left(\frac{2\pi}{a_0}\right)$ sont appelés respectivement V_3, V_8, V_{11} . Les deux voisins locaux sont définis aux positions :

$$|\mathbf{G}_x^-| = \frac{1}{1+\theta} |\mathbf{G}_x| \quad (A.1)$$

$$|\mathbf{G}_x^+| = \frac{1}{1-\theta} |\mathbf{G}_x| \quad (A.2)$$

Dans ce travail, θ est pris à 0.02. La base des ondes planes est limitée à $G_{max} = 3.8 \left(\frac{2\pi}{a_0}\right)$. Les paramètres sont présentés dans le **tableau A.1** : Pour GeSn, la valeur de ζ_{SO} est maintenue à 10.09 \AA^{-1} , similaire à celle de Ge. Les pseudopotentiels sont représentés en Rydberg (Ry). Les cas de Ge déformé sont paramétrés avec le modèle de liaison forte de [84], alors que les cas de GeSn sont paramétrés avec le modèle des potentiels de déformation.

	Ge – tension uniaxe [100]	Ge – tension biaxe (100)	GeSn 6% - tension biaxe (100)	GeSn 12.5% - compression biaxe (100)	GeSn 13% - tension biaxe (100)
V_3^- (Ry)	-0.25286177	-0.25395400	-0.25889460	-0.24479453	-0.26786691
V_3 (Ry)	-0.25318945	-0.25170829	-0.24926398	-0.24981856	-0.24983882
V_3^+ (Ry)	-0.24696320	-0.24464495	-0.24416140	-0.24868809	-0.24097688
V_8^- (Ry)	0.03345727	0.03364552	0.02925673	0.01160896	0.02959825
V_8 (Ry)	0.03486060	0.03336502	0.02906238	0.02936234	0.02963462
V_8^+ (Ry)	0.03382130	0.03985403	0.04219326	0.03420332	0.03672515
V_{11}^- (Ry)	0.03052900	0.02959189	0.03117726	0.04000258	0.02903734
V_{11} (Ry)	0.03626382	0.03729858	0.03709015	0.03318106	0.03268209
V_{11}^+ (Ry)	0.03251695	0.03661581	0.03714352	0.03593432	0.02490951
μ_{SO} (Ry)	0.00043112	0.00042704	0.00047390	0.00050755	0.00051805
ζ_{SO} (\AA^{-1})	10.09	10.09	10.09	10.09	10.09

TABLEAU A.1 – Les paramètres du modèle EPM pour différentes configurations de Ge et de GeSn.

Je revisite les premiers lasers par l’approche fort dopage -faible déformation, revendiqués dans [12]–[14]. Les calculs ont été faits à 300 K, sous une déformation biaxiale (100) de 0.24% avec trois

taux de dopage : $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ comme reportés dans [12], [13] et $6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Les résultats sont présentés sur la **figure A.1**, pour les valeurs de n_{inj} entre $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et $6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$: Même si le gain interbande apparaît lors d'une forte injection, l'absorption intervalence domine. Le modèle ne donne aucun gain net dans les trois cas.

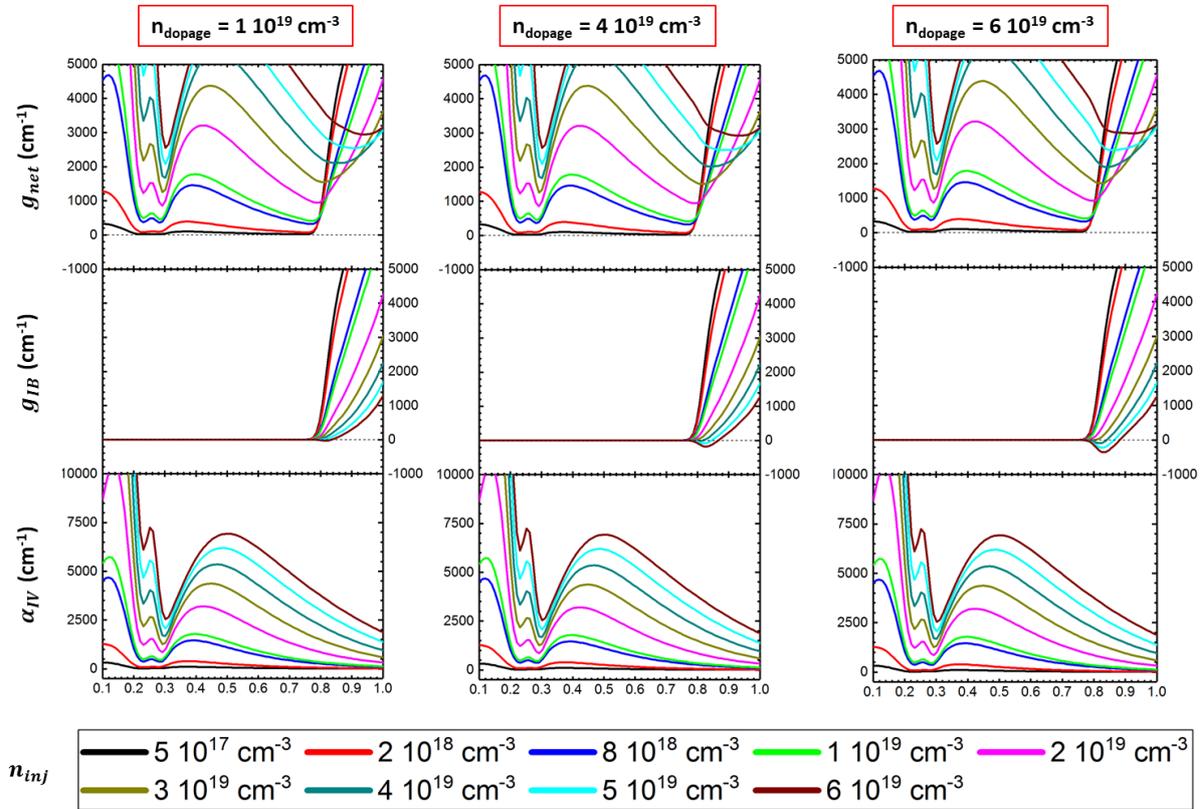


FIGURE A.1 – g_{net} , g_{IB} et α_{IV} à 300 K pour Ge sous 0.24 % déformation biaxiale (100), avec $n_{dop} = 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et $6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Les résultats obtenus sont en accord avec les mesures pompe-sonde effectuées dans [16], qui montrent l'absence du gain net quel que soit le niveau d'excitation. J'ajoute ici deux remarques sur les résultats de modélisation :

- Comme le modèle a tendance à surestimer l'absorption intervalence pour une forte injection, par exemple entre $1200 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ à $n_{inj} = 1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (partie III.2.3.3.3), il peut créer une configuration défavorable pour le gain net. Pourtant, en regardant les faibles valeurs de gain interbande, il est encore difficile pour obtenir le gain net même si une correction est appliquée sur l'absorption intervalence.
- Alors que l'absorption intervalence ne change pas quand n_{dop} augmente, le gain interbande continue à augmenter : Il existe un seuil de dopage au-delà duquel le gain net apparaît. Pourtant, il est estimé dans la gamme de 10^{20} cm^{-3} : Du point de vue expérimental, une telle valeur est difficile à obtenir. De plus, la qualité cristalline du matériau sera fortement compromise à ce taux de dopage.

Annexe B : Paramètres du modèle de liaison forte pour Ge, Ge_{0.5}Sn_{0.5} et Sn - Comparaison entre les structures de bande ab-initio et en liaison forte de Ge_{0.5}Sn_{0.5} et Sn

Je présente dans cette annexe les paramètres du modèle TB sp³d⁵s* au premier voisin pour Ge, Ge_{0.5}Sn_{0.5} et Sn. La définition en détail de chacun des paramètres se trouve dans [88] et [84] :

- E_x : L'énergie *on-site* de l'orbitale x
- λ_{so} : Le paramètre du couplage spin-orbite
- $V(xa)(yb)\mu$: Le potentiel de la liaison entre deux orbitales x, y de deux atomes différents a, b. μ est le type de liaison (σ, π, δ)
- $n_{xy\mu}$: Le coefficient de Harrison qui définit l'évolution du potentiel de liaison sous une contrainte appliquée : $V'_{xy\mu} = V_{xy\mu} \left(\frac{d_{xy}}{d'_{xy}}\right)^{n_{xy\mu}}$
- α_x, β_{xy} : Les paramètres de couplage intra-atomique sous l'application d'une contrainte. D'autres paramètres de couplage intra-atomique qui ne sont pas présentés ici sont mis à 0.

Pour Ge et Sn, comme les deux atomes de la maille primitive sont identiques, $V(xa)(yb)\mu = V(xb)(ya)\mu$. On définit dans ce cas un seul potentiel $V_{xy\mu}$.

Les paramètres du modèle TB pour Ge, Sn, et Ge_{0.5}Sn_{0.5} se trouvent dans les **tableaux B.1 et B.2**. Les **figures B.1 et B.2** comparent les structures de bande en liaison forte avec les références en ab-initio + GW₀ dans le cas de Ge_{0.5}Sn_{0.5} et Sn, sans couplage spin-orbite.

	Ge	Sn
E_s (eV)	-4.19105	-4.28332
E_p (eV)	4.60758	3.65588
E_d (eV)	12.14009	9.51514
E_{s^*} (eV)	23.13657	22.41196
λ_{so} (eV)	0.12502	0.42589
$V_{ss} \sigma$ (eV)	-1.55755	-1.20514
$V_{sp} \sigma$ (eV)	2.94577	2.20107
$V_{sd} \sigma$ (eV)	-2.08329	-1.64499
$V_{ss^*} \sigma$ (eV)	-1.72452	-1.22892
$V_{pp} \sigma$ (eV)	4.38998	3.40953
$V_{pp} \pi$ (eV)	-1.59247	-1.20137
$V_{pd} \sigma$ (eV)	-1.56363	-1.04859
$V_{pd} \pi$ (eV)	2.37061	1.82842

Vps* σ (eV)	-2.86844	-1.42992
Vdd σ (eV)	-1.15309	-0.31490
Vdd π (eV)	2.31836	1.49154
Vdd δ (eV)	-1.20534	-0.99194
Vds* σ (eV)	-0.25658	0.29106
Vs*s* σ (eV)	-4.87777	-4.70407
nss σ	4.46801	4.51956
nsp σ	3.05468	3.36116
nsd σ	1.72164	1.82751
nss* σ	0.77438	1.61558
npp σ	2.00387	2.67981
npp π	2.68650	3.62031
npd σ	0.54973	1.51416
npd π	1.31194	2.11678
nps* σ	2.51533	2.10326
ndd σ	1.66421	1.93093
ndd π	2.15016	2.23603
ndd δ	3.71681	2.17434
nds* σ	2.34519	1.99111
ns*s* σ	1.10694	1.70178
α_s (eV)	-0.74844	-0.12812
α_p (eV)	-0.85690	-0.93879
α_d (eV)	-1.23701	-0.37375
α_s^* (eV)	-0.56565	-0.08344
β_{0sp} (eV)	1.27627	1.27627
β_{0sd} (eV)	2.33101	2.38822
β_{0pp} (eV)	1.62294	1.01233
β_{1pp} (eV)	-2.53740	-2.53951
β_{0pd} (eV)	-0.22597	-0.22597
β_{1pd} (eV)	-3.77180	-3.77180
β_{0ps^*} (eV)	-2.02374	-2.02374
β_{0dd} (eV)	2.11432	1.99217
β_{0ds^*} (eV)	-4.72175	-4.73191

TABLEAU B.1 : Paramètres de liaison forte pour Ge et Sn

	Ge _{0.5} Sn _{0.5} (1 = Ge, 2 = Sn)
Vs1s2 σ (eV)	-1.30756
Vs*1s*2 σ (eV)	-4.22093
Vp1p2 σ (eV)	4.07985
Vp1p2 π (eV)	-1.34434

Vd1d2 σ (eV)	0.05806
Vd1d2 π (eV)	2.20837
Vd1d2 δ (eV)	-1.17831
Vs1p2 σ (eV)	2.66531
Vs2p1 σ (eV)	2.36527
Vs1d2 σ (eV)	-2.31784
Vs2d1 σ (eV)	-2.26359
Vs1s*2 σ (eV)	-1.72584
Vs2s*1 σ (eV)	-1.77133
Vp1d2 σ (eV)	-1.73938
Vp2d1 σ (eV)	-1.45287
Vp1d2 π (eV)	1.76404
Vp2d1 π (eV)	2.14113
Vp1s*2 σ (eV)	-2.14330
Vp2s*1 σ (eV)	-2.03416
Vd1s*2 σ (eV)	-0.15105
Vd2s*1 σ (eV)	-0.37962
nss σ	4.06843
ns*s* σ	2.33955
npp σ	2.08671
npp π	2.90174
ndd σ	1.98202
ndd π	2.30961
ndd δ	2.23878
nsp σ	3.00358
nsd σ	1.70348
nss* σ	0.98754
npd σ	1.46755
npd π	1.60694
nps* σ	1.86393
nds* σ	1.99561

TABLEAU B.2 : Paramètres de liaison forte pour $\text{Ge}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$.

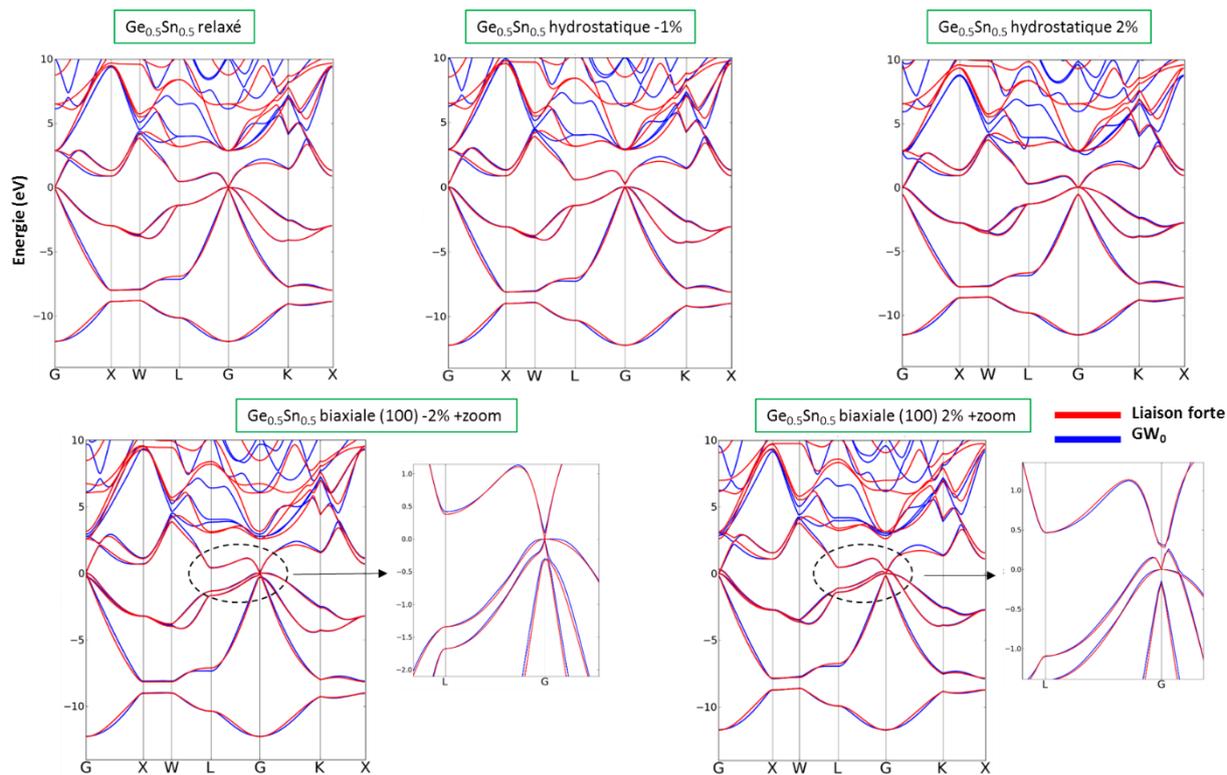


FIGURE B.1 : Comparaison des structures de bande de $\text{Ge}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$ en liaison forte (rouge) et ab-initio + GW_0 (bleu)

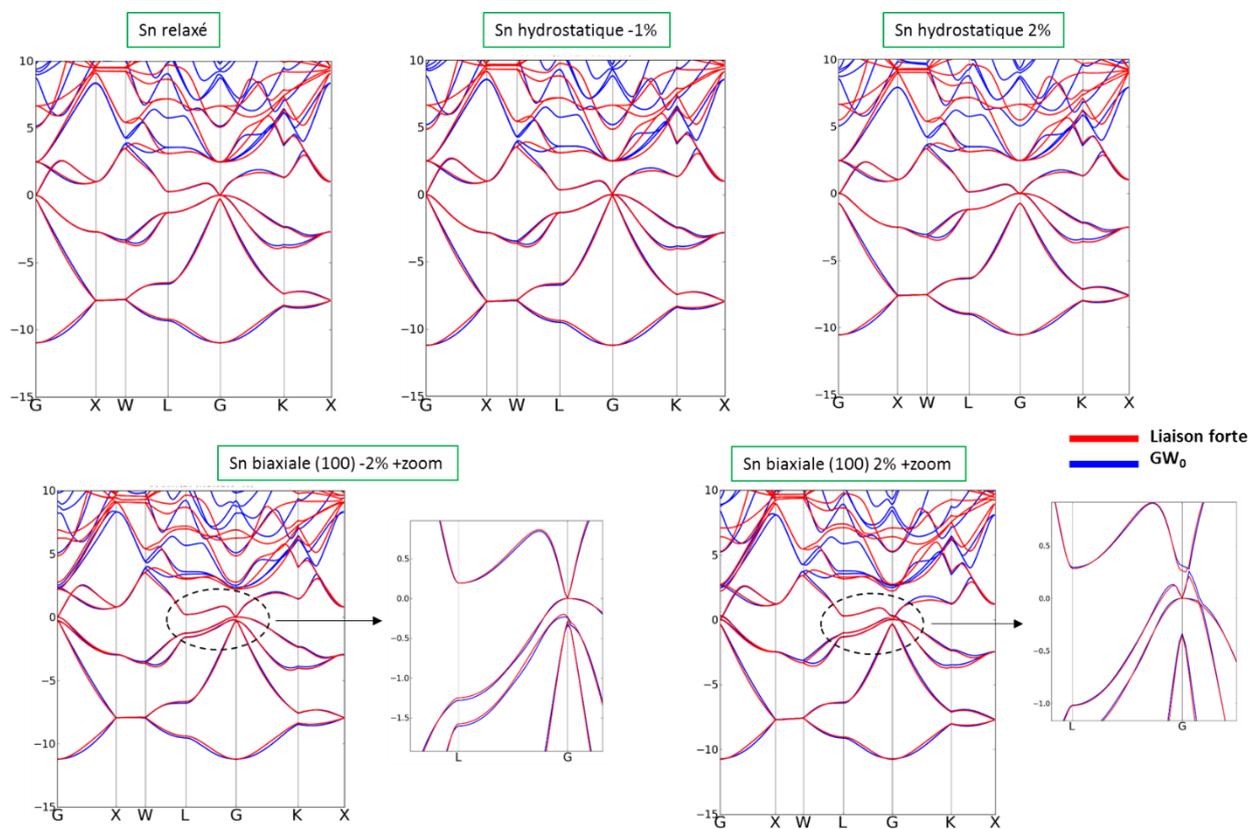


FIGURE B.2 : Comparaison des structures de bande de Sn en liaison forte (rouge) et ab-initio + GW_0 (bleu)

Bibliographie

- [1] J. Bardeen and W. Brattain, *Three-Electrode Circuit Element Utilizing Semiconductive Materials*, Patent US2524034A, 1950.
- [2] J. Bardeen and W. Brattain, *The Transistor, A Semi-Conductor Triode*, **Phys. Rev.**, vol. 74, p. 230, 1948.
- [3] G. E. Moore, *Cramming more components onto integrated circuits*, **Electronics**, vol. 38, no. 8, 1965.
- [4] *Phys.org*. [Online]. Available: <https://phys.org/news/2018-12-law.html>
- [5] G. Chandra, P. Kapur, and K. C. Saraswat, *Scaling trends for the on chip power dissipation*, **Proc. IEEE 2002 Int. Interconnect Technol. Conf.**, p. 170, 2002.
- [6] K. C. Saraswat and F. Mohammadi, *Effect of Scaling of Interconnections on the Time Delay of VLSI Circuits*, **IEEE J. Solid-State Circuits**, vol. SC-17, p. 275, 1982.
- [7] G. Roelkens, J. Van Campenhout, J. Brouckaert, D. Van Thourhout, R. Baets, P. Rojo Romeo, P. Regreny, A. Kazmierczak, C. Seassal, X. Letartre, G. Hollinger, J. M. Fedeli, L. Di Cioccio, and C. Lagahe-Blanchard, *III-V/Si photonics by die-to-wafer bonding*, **materialstoday**, vol. 10, no. 7–8, p. 36, 2007.
- [8] K. Tanabe, K. Watanabe, and Y. Arakawa, *III-V/Si hybrid photonic devices by direct fusion bonding*, **Sci. Rep.**, vol. 2, 2012.
- [9] K. Morizane, *Antiphase domain structures in GaP and GaAs epitaxial layers grown on Si and Ge*, **J. Cryst. Growth**, vol. 38, no. 2, p. 249, 1977.
- [10] R. Alcotte, M. Martin, J. Moeyaert, R. Cipro, S. David, F. Bassani, F. Ducroquet, Y. Bogumilowicz, E. Sanchez, Z. Ye, X. Y. Bao, J. B. Pin, and T. Baron, *Epitaxial growth of antiphase boundary free GaAs layer on 300 mm Si(001) substrate by metalorganic chemical vapour deposition with high mobility*, **APL Mater.**, vol. 4, p. 046101, 2016.
- [11] M. L. Cohen and J. R. Chelikowsky, *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors*. Springer, 1988.
- [12] J. Liu, X. Sun, R. Camacho-Aguilera, L. C. Kimmerling, and J. Michel, *Ge-on-Si laser operating at room temperature*, **Opt. Lett.**, vol. 35, no. 5, p. 679, 2010.
- [13] R. Camacho-Aguilera, Y. Cai, N. Patel, J. T. Bessette, M. Romagnoli, L. C. Kimmerling, and J. Michel, *An electrically pumped germanium laser*, **Opt. Express**, vol. 20, no. 10, p. 11316, 2012.
- [14] R. Koerner, M. Oehme, M. Gollhofer, M. Schmid, K. Kostecky, S. Bechler, D. Widmann, E. Kasper, and J. Schulze, *Electrically pumped lasing from Ge Fabry-Perot resonators on Si*, **Opt. Express**, vol. 23, no. 11, p. 14815, 2015.
- [15] M. J. Suess, R. Geiger, R. A. Minamisawa, G. Schiefler, J. Frigerio, D. Chrastina, G. Isella, R. Spolenak, J. Faist, and H. Sigg, *Analysis of enhanced light emission from highly strained germanium microbridges*, **Nat. Photonics**, vol. 7, p. 466, 2013.
- [16] L. Carroll, P. Friedli, S. Neuenschwander, H. Sigg, S. Cecchi, F. Isa, D. Chrastina, G. Isella, Y. Fedoryshyn, and J. Faist, *Direct-Gap Gain and Optical Absorption in Germanium Correlated to the Density of Photoexcited Carriers, Doping, and Strain*, **Phys. Rev. Lett.**, vol. 109, p. 057402, 2012.
- [17] D. Nam, D. S. Sukhdeo, J.-H. Kang, J. Petykiewicz, J. H. Lee, W. S. Jung, J. Vuckovic, M. L.

- Brongersma, and K. C. Saraswat, *Strain-Induced Pseudoheterostructure Nanowires Confining Carriers at Room Temperature with Nanoscale-Tunable Band Profiles*, **NanoLetters**, vol. 13, p. 3118, 2013.
- [18] K. Guilloy, N. Pauc, A. Gassenq, Y.-M. Niquet, J.-M. Escalante, I. Duchemin, S. Tardif, G. O. Dias, D. Rouchon, J. Widiez, J.-M. Hartmann, R. Geiger, T. Zabel, H. Sigg, J. Faist, A. Chelnokov, V. Reboud, and V. Calvo, *Germanium under High Tensile Stress: Nonlinear Dependence of Direct Band Gap vs Strain*, **ACS Photonics**, vol. 3, p. 1907, 2016.
- [19] A. Gassenq, K. Guilloy, G. O. Dias, N. Pauc, D. Rouchon, J.-M. Hartmann, J. Widiez, S. Tardif, F. Rieutord, J.-M. Escalante, I. Duchemin, Y.-M. Niquet, R. Geiger, T. Zabel, H. Sigg, J. Faist, A. Chelnokov, V. Reboud, and V. Calvo, *1.9% bi-axial tensile strain in thick germanium suspended membranes fabricated in optical germanium-on-insulator substrates for laser applications*, **Appl. Phys. Lett.**, vol. 107, p. 191904, 2015.
- [20] A. Ghrib, M. El-Kurdi, M. de Kersauson, M. Prost, S. Sauvage, X. Checoury, G. Beaudoin, I. Sagnes, and P. Boucaud, *Tensile-strained germanium microdisks*, **Appl. Phys. Lett.**, vol. 102, p. 221112, 2013.
- [21] D. Nam, D. S. Sukhdeo, S.-L. Cheng, A. Roy, K. C.-Y. Huang, M. L. Brongersma, Y. Nishi, and K. C. Saraswat, *Electroluminescence from strained germanium membranes and implications for an efficient Si-compatible laser*, **Appl. Phys. Lett.**, vol. 100, p. 131112, 2012.
- [22] J. R. Jain, A. Hryciw, T. M. Baer, D. A. B. Miller, M. L. Brongersma, and R. T. Howe, *A micromachining-based technology for enhancing germanium light emission via tensile strain*, **Nat. Photonics**, vol. 6, p. 398, 2012.
- [23] K. Guilloy, *Thèse: Germanium déformé pour l'émission de lumière*, Université Grenoble-Alpes, 2016.
- [24] R. Geiger, *Thesis: Direct Band Gap Germanium for Si-compatible Lasing*, ETH Zurich, 2016.
- [25] S. Wirths, R. Geiger, N. von den Driesch, G. Mussler, T. Stoica, S. Mantl, Z. Ikonik, M. Luysberg, S. Chiussi, J.-M. Hartmann, H. Sigg, J. Faist, D. Buca, and D. Grutzmacher, *Lasing in direct-bandgap GeSn alloy grown on Si*, **Nat. Photonics**, vol. 9, p. 88, 2015.
- [26] D. Stange, S. Wirths, R. Geiger, C. Schulte-Braucks, B. Marzban, N. von den Driesch, G. Mussler, T. Zabel, T. Stoica, J.-M. Hartmann, S. Mantl, Z. Ikonik, D. Grutzmacher, H. Sigg, J. Witzens, and D. Buca, *Optically Pumped GeSn Microdisk Lasers on Si*, **ACS Photonics**, vol. 3, no. 7, p. 1279, 2016.
- [27] S. Al-Kabi, S. A. Ghetmiri, J. Margetis, T. Pham, Y. Zhou, W. Dou, B. Collier, R. Quinde, W. Du, A. Mosleh, J. Liu, G. Sun, R. A. Soref, J. Tolle, B. Li, M. Mortazavi, H. A. Naseem, and S.-Q. Yu, *An optically pumped 2.5 μm GeSn laser on Si operating at 110 K*, **Appl. Phys. Lett.**, vol. 109, p. 171105, 2016.
- [28] S. Gupta, *Thesis: Germanium-Tin (GeSn) technology*, Stanford University, 2013.
- [29] M. P. Polak, P. Scharoch, and R. Kudriawiec, *The electronic band structure of Ge $_{1-x}$ Sn $_x$ in the full composition range: indirect, direct, and inverted gaps regimes, band offsets, and the Burstein-Moss effect*, **J. Phys. D. Appl. Phys.**, vol. 50, p. 195103, 2017.
- [30] D. W. Jenkins and J. D. Dow, *Electronic properties of metastable Ge $_x$ Sn $_{1-x}$ alloys*, **Phys. Rev. B**, vol. 36, p. 7994, 1987.
- [31] Y. Chibane and M. Ferhat, *Electronic structure of Sn $_x$ Ge $_{1-x}$ alloys for small Sn compositions: Unusual structural and electronic properties*, **J. Appl. Phys.**, vol. 107, p. 053512, 2010.
- [32] S. Gupta, B. Magyari-Kope, Y. Nishi, and K. C. Saraswat, *Achieving direct band gap in germanium through integration of Sn alloying and external strain*, **J. Appl. Phys.**, vol. 113, p.

073707, 2013.

- [33] S. Sant and A. Schenk, *Pseudopotential calculations of strained- GeSn/SiGeSn heterostructures*, **Appl. Phys. Lett.**, vol. 105, p. 162101, 2014.
- [34] M. Bertrand, Q. M. Thai, J. Chrétien, N. Pauc, J. Aubin, L. Milord, A. Gassenq, J.-M. Hartmann, A. Chelnokov, V. Calvo, and V. Reboud, *Experimental Calibration of Sn-Related Varshni Parameters for High Sn Content GeSn Layers*, **Ann. Phys.**, vol. 531, p. 1800396, 2019.
- [35] D. Rainko, Z. Ikonic, A. Elbaz, N. von den Driesch, D. Stange, E. Herth, P. Boucaud, M. El-Kurdi, D. Grutzmacher, and D. Buca, *Impact of tensile strain on low Sn content GeSn lasing*, **Sci. Rep.**, vol. 9, p. 259, 2019.
- [36] C. Van de Walle, *Band lineups and deformation potentials in the model-solid theory*, **Phys. Rev. B**, vol. 39, no. 3, p. 1871, 1989.
- [37] R. W. Olesinski and G. J. Abbaschian, *The Ge-Sn (Germanium-Tin) System*, **Bull. Alloy Phase Diagrams**, vol. 5, no. 3, p. 265, 1984.
- [38] W. Dou, M. Benamara, A. Mosleh, J. Margetis, P. Grant, Y. Zhou, S. Al-Kabi, W. Du, J. Tolle, B. Li, M. Mortazavi, and S.-Q. Yu, *Investigation of GeSn strain relaxation and spontaneous composition gradient for low-defect and high-Sn alloy growth*, **Sci. Rep.**, vol. 8, no. 1, p. 5640, 2018.
- [39] Y. J. Mii, Y. H. Xie, E. A. Fitzgerald, D. Monroe, F. A. Thiel, B. E. Weir, and L. C. Feldman, *Extremely high electron mobility in Si/GexSi1-x structures grown by molecular beam epitaxy*, **Appl. Phys. Lett.**, vol. 59, p. 1611, 1991.
- [40] M. T. Currie, S. B. Samavedam, T. A. Langdo, C. W. Leitz, and E. A. Fitzgerald, *Controlling threading dislocation densities in Ge on Si using graded SiGe layers and chemical-mechanical polishing*, **Appl. Phys. Lett.**, vol. 72, no. 14, p. 1718, 1998.
- [41] Y. Bogumilowicz, *Thèse: Epitaxie et gravure d'hétérostructures Si/Si1-xGex pour applications dans les technologies MOS*, Ecole Centrale de Lyon, 2005.
- [42] F. Gencarelli, B. Vincent, J. Demeulemeester, A. Vantomme, A. Moussa, A. Franquet, A. Kumar, H. Bender, J. Meersschart, W. Vandervorst, R. Loo, M. Caymax, K. Temst, and M. Heyns, *Crystalline Properties and Strain Relaxation Mechanism of CVD Grown GeSn*, **ECS J. Solid State Sci. Technol.**, vol. 2, p. 134, 2013.
- [43] P. B. Fellgett, *On the ultimate sensitivity and practical performance of radiation detectors*, **J. Opt. Soc. Am.**, vol. 39, no. 11, p. 970, 1949.
- [44] D. Stange, *Thesis: Group IV (Si)GeSn Light Emission and Lasing Studies*, RWTH Aachen University, 2019.
- [45] Y. P. Varshni, *Temperature dependence of the energy gap in semiconductors*, **Physica**, vol. 34, no. 1, p. 149, 1967.
- [46] Y. Fang, L. Wang, Q. Sun, T. Lu, Z. Deng, Z. Ma, Y. Jiang, H. Jia, W. Wang, J. Zhou, and H. Chen, *Investigation of temperature-dependent photoluminescence in multi-quantum wells*, **Sci. Rep.**, vol. 5, 2015.
- [47] A. Gassenq, *Thèse: Nouvelles sources lasers à super réseau InAs/GaSb/InSb pour l'émission moyen infrarouge*, Université de Montpellier 2, 2010.
- [48] Horiba, *Strain measurements of a Si cap layer deposited on a SiGe substrate determination of Ge content*. [Online]. Available: <http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Raman/Semiconductors01.pdf>
- [49] B. Cluzel, *Thèse: Réalisation et imagerie par sonde locale de cristaux photoniques en Silicium*

sur Isolant, Université de Bourgogne, 2005.

- [50] M. Zelsmann, *Thèse: Cristaux photoniques en silicium sur isolant pour le guidage, le filtrage, l'émission et l'extraction de lumière*, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2003.
- [51] J. Mouette, C. Seassal, X. Letartre, P. Rojo Romeo, J. L. Leclereq, P. Regreny, P. Viktorovitch, E. Jalaguier, R. Perreau, and H. Moriceau, *Very low threshold vertical emitting laser operation in InP graphite photonic crystal slab on silicon*, **Electron. Lett.**, vol. 39, no. 6, p. 526, 2003.
- [52] L. J. Martinez, B. Alen, I. Prieto, J. F. Galisteo-Lopez, M. Galli, L. C. Andreani, C. Seassal, P. Viktorovitch, and P. A. Postigo, *Two-dimensional surface emitting photonic crystal laser with hybrid triangular-graphite structure*, **Opt. Express**, vol. 17, no. 17, p. 15043, 2009.
- [53] C. Monat, C. Seassal, X. Letartre, P. Regreny, P. Rojo Romeo, P. Viktorovitch, M. Le Vassor d'Yerville, D. Cassagne, J. P. Albert, E. Jalaguier, S. Pocas, and B. Aspar, *InP-based two-dimensional photonic crystal on silicon: In-plane Bloch mode laser*, **Appl. Phys. Lett.**, vol. 81, no. 27, p. 5102, 2002.
- [54] V. Reboud, A. Gassenq, N. Pauc, J. Aubin, L. Milord, Q. M. Thai, M. Bertrand, K. Guillo, D. Rouchon, J. Rothman, T. Zabel, F. T. A. Pilon, H. Sigg, A. Chelnokov, J.-M. Hartmann, and V. Calvo, *Optically pumped GeSn micro-disks with 16% Sn lasing at 3.1 μm up to 180 K*, **Appl. Phys. Lett.**, vol. 111, p. 092101, 2017.
- [55] L. C. Andreani and D. Gerace, *Photonic-crystal slabs with a triangular lattice of triangular holes investigated using a guided-mode expansion method*, **Phys. Rev. B**, vol. 73, p. 235114, 2006.
- [56] J. Chrétien, N. Pauc, F. T. A. Pilon, M. Bertrand, Q. M. Thai, L. Casiez, N. Bernier, H. Dansas, P. Gergaud, E. Delamadeleine, R. Khazaka, H. Sigg, J. Faist, A. Chelnokov, V. Reboud, J.-M. Hartmann, and V. Calvo, *GeSn lasers covering a wide wavelength range thanks to uniaxial tensile strain*, **ACS Photonics**, vol. 6, no. 10, p. 2462, 2019.
- [57] Q. M. Thai, N. Pauc, J. Aubin, M. Bertrand, J. Chrétien, V. Delaye, A. Chelnokov, J.-M. Hartmann, V. Reboud, and V. Calvo, *GeSn heterostructure micro-disk laser operating at 230 K*, **Opt. Express**, vol. 26, no. 25, p. 32500, 2018.
- [58] A. Elbaz, K. Pantzas, N. von den Driesch, G. Patriarche, N. Zerounian, E. Herth, X. Checoury, S. Sauvage, I. Sagnes, A. Foti, R. Ossikovski, D. Grutzmacher, F. Boeuf, P. Boucaud, D. Buca, and M. El-Kurdi, *Low threshold and CW optically pumped laser emission in tensile strained GeSn microdisks*, **EMRS Spring Meet.**, 2019.
- [59] Y. Zhou, W. Dou, W. Du, S. Ojo, H. Tran, S. A. Ghetmiri, J. Liu, G. Sun, R. A. Soref, J. Margetis, J. Tolle, B. Li, Z. Chen, M. Mortazavi, and S.-Q. Yu, *Optically Pumped GeSn Lasers Operating at 270 K with Broad Waveguide Structures on Si*, **ACS Photonics**, vol. 6, no. 6, p. 1434, 2019.
- [60] J. Margetis, Y. Zhou, W. Dou, P. Grant, B. Alharthi, W. Du, A. Wadsworth, Q. Guo, H. Tran, S. Ojo, G. Abernathy, A. Mosleh, S. A. Ghetmiri, G. B. Thompson, J. Liu, G. Sun, R. A. Soref, J. Tolle, B. Li, M. Mortazavi, and S.-Q. Yu, *All group-IV SiGeSn/GeSn/SiGeSn QW laser on Si operating up to 90 K*, **Appl. Phys. Lett.**, vol. 113, no. 22, p. 221104, 2018.
- [61] Q. M. Thai, N. Pauc, J. Aubin, M. Bertrand, J. Chrétien, A. Chelnokov, J.-M. Hartmann, V. Reboud, and V. Calvo, *2D hexagonal photonic crystal GeSn laser with 16% Sn content*, **Appl. Phys. Lett.**, vol. 113, p. 051104, 2018.
- [62] A. Elbaz, *Thèse: Sources laser compatibles silicium à base de Ge et GeSn à bande interdite directe*, Université Paris-Saclay, 2019.
- [63] D. Stange, N. von den Driesch, T. Zabel, F. T. A. Pilon, D. Rainko, B. Marzban, P. Zaumseil, J.-M. Hartmann, Z. Ikonc, G. Capellini, S. Mantl, H. Sigg, J. Witzens, D. Grutzmacher, and D. Buca, *GeSn/SiGeSn Heterostructure and Multi Quantum Well Lasers*, **ACS Photonics**, vol. 5, no. 11, p. 4628, 2018.

- [64] J. Margetis, S. Al-Kabi, W. Du, W. Dou, Y. Zhou, T. Pham, P. Grant, S. A. Ghetmiri, A. Mosleh, B. Li, J. Liu, G. Sun, R. A. Soref, J. Tolle, M. Mortazavi, and S.-Q. Yu, *Si-based GeSn lasers with wavelength coverage of 2–3 μm and operating temperatures up to 180 K*, **ACS Photonics**, vol. 5, no. 3, p. 827, 2017.
- [65] S. Gupta, D. Nam, J. Vuckovic, and K. C. Saraswat, *Room temperature lasing unraveled by a strong resonance between gain and parasitic absorption in uniaxially strained germanium*, **Phys. Rev. B**, vol. 97, p. 155127, 2018.
- [66] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, *Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors*, **Phys. Rev. B**, vol. 14, no. 2, p. 556, 1976.
- [67] M. M. Rieger and P. Vogl, *Electronic-band parameters in strained Si $_{1-x}$ Ge $_x$ alloys on Si $_{1-y}$ Ge $_y$ substrates*, **Phys. Rev. B**, vol. 48, p. 14276, 1993.
- [68] S. L. Chuang, *Physics of Optoelectronic Devices*, Wiley Seri. 1995.
- [69] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*, **Phys. Rev. B**, vol. 13, p. 5188, 1976.
- [70] M. Yamada, *Theory of Semiconductor Lasers: From Basis of Quantum Electronics to Analyses of the Mode Competition Phenomena and Noise*. Springer.
- [71] C. Zhu, R. Byrd, and J. Nocedal, *L-BFGS-B: Algorithm 778: L-BFGS-B, FORTRAN routines for large scale bound constrained optimization*, **ACM Trans. Math. Softw.**, vol. 23, no. 4, p. 550, 1997.
- [72] C. Zhu, R. Byrd, J. Nocedal, and J. L. Morales, *Code source BFGS*. [Online]. Available: <http://users.iems.northwestern.edu/~nocedal/lbfgsb.html>
- [73] P. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. Springer, 2005.
- [74] K. L. Low, Y. Yang, G. Han, W. Fan, and Y.-C. Yeo, *Electronic band structure and effective mass parameters of Ge $_{1-x}$ Sn $_x$ alloys*, **J. Appl. Phys.**, vol. 112, p. 103715, 2012.
- [75] J. Kim and M. V. Fischetti, *Electronic band structure calculations for biaxially strained Si, Ge, and III–V semiconductors*, **J. Appl. Phys.**, vol. 108, p. 013710, 2010.
- [76] Ioffe, *Band structure and carrier concentration of Germanium*. [Online]. Available: <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/Ge/bandstr.html>
- [77] S. M. Sze and K. N. Kwok, *Physics of semiconductor devices*. Wiley, 2006.
- [78] M. Cardona, P. McElroy, F. H. Pollak, and K. L. Shaklee, *Electroreflectance and Band Structure of Gray Tin*, **Solid State Commun.**, vol. 4, p. 319, 1966.
- [79] F. H. Pollak, M. Cardona, C. W. Higginbotham, F. Herman, and J. P. Van Dyke, *Energy-Band Structure and Optical Spectrum of Grey-Tin*, **Phys. Rev. B**, vol. 2, no. 2, p. 352, 1970.
- [80] R. A. Smith, *Semiconductors*. University Press, 1961.
- [81] S. Bao, D. Kim, C. Onwukaeme, S. Gupta, K. C. Saraswat, K. H. Lee, Y. Kim, D. Min, Y. Jung, H. Qiu, H. Wang, E. A. Fitzgerald, C. S. Tan, and D. Nam, *Low-threshold optically pumped lasing in highly strained germanium nanowires*, **Nat. Commun.**, vol. 8, 2017.
- [82] F. T. A. Pilon, A. Lyasota, Y.-M. Niquet, V. Reboud, V. Calvo, N. Pauc, J. Widiez, C. Bonzon, J.-M. Hartmann, A. Chelnokov, J. Faist, and H. Sigg, *Lasing in strained germanium microbridges*, **Nat. Commun.**, vol. 10, 2019.
- [83] A. Elbaz, M. El-Kurdi, A. Aassime, S. Sauvage, X. Checoury, I. Sagnes, C. Baudot, F. Boeuf,

- and P. Boucaud, *Germanium microlasers on metallic pedestals*, **APL Photonics**, vol. 3, p. 106102, 2018.
- [84] Y.-M. Niquet, D. Rideau, C. Tavernier, H. Jaouen, and X. Blase, *Onsite matrix elements of the tight-binding Hamiltonian of a strained crystal: Application to silicon, germanium, and their alloys*, **Phys. Rev. B**, vol. 79, p. 245201, 2009.
- [85] Y. P. Varshni, *Band-to-Band Radiative Recombination in Groups IV, VI, and III-V Semiconductors (I)*, **Phys. Status Solidi b**, vol. 19, p. 459, 1967.
- [86] S. Assali, M. Elsayed, J. Nicolas, M. O. Liedke, A. Wagner, M. Butterling, R. Krause-Rehberg, and O. Moutanabbir, *Vacancy complexes in nonequilibrium germanium-tin semiconductors*, **Appl. Phys. Lett.**, vol. 114, p. 251907, 2019.
- [87] S. De Cesari, A. Balocchi, E. Vitiello, P. Jahandar, E. Grilli, T. Amand, X. Marie, M. Myronov, and F. Pezzoli, *Spin-coherent dynamics and carrier lifetime in strained $Ge_{1-x}Sn_x$ semiconductors on silicon*, **Phys. Rev. B**, vol. 99, p. 035202, 2019.
- [88] J. C. Slater and G. F. Koster, *Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem*, **Phys. Rev.**, vol. 94, no. 6, p. 1498, 1955.
- [89] Y.-M. Niquet, *Introduction to the tight-binding description of semiconductor nanostructures*, **4th Sch. Work. Simul. Model. Phys. -VAST**, 2005.
- [90] P. N. Keating, *Effect of Invariance Requirements on the Elastic Strain Energy of Crystals with Application to the Diamond Structure*, **Phys. Rev.**, vol. 145, p. 637, 1966.
- [91] L. Hedin, *New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem*, **Phys. Rev.**, vol. 139, p. A796, 1965.
- [92] *TB_Sim software*. [Online]. Available: http://www.mem-lab.fr/en/Pages/L_SIM/Softwares/TB_Sim.aspx
- [93] G. E. Chang, S. W. Chang, and S. L. Chuang, *Strain-Balanced Ge_zSn_{1-z} - $SixGe_{1-x}Sn_{1-y}$ multiple-quantum-well lasers*, **IEEE J. Quantum Electron.**, vol. 46, no. 12, p. 1813, 2010.
- [94] C. Xu, P. M. Wallace, D. A. Ringwala, S. L. Y. Chang, C. D. Poweleit, J. Kouvetakis, and J. Menendez, *Mid-infrared ($3-8 \mu\text{m}$) $Ge_{1-y}Sn_y$ alloys ($0.15 < y < 0.30$): Synthesis, structural, and optical properties*, **Appl. Phys. Lett.**, vol. 114, p. 212104, 2019.
- [95] G. L. G. Sleijpen and H. A. van der Vorst, *A Jacobi--Davidson Iteration Method for Linear Eigenvalue Problems*, **SIAM Rev.**, vol. 42, no. 2, p. 267, 2006.

Liste des publications

Articles

- Q. M. Thai, N. Pauc, J. Aubin, M. Bertrand, J. Chrétien, V. Delaye, A. Chelnokov, J.-M. Hartmann, V. Reboud, and V. Calvo, *GeSn heterostructure micro-disk laser operating at 230 K*, **Opt. Express**, vol. 26, no. 25, p. 32500, 2018.
- Q. M. Thai, N. Pauc, J. Aubin, M. Bertrand, J. Chrétien, A. Chelnokov, J.-M. Hartmann, V. Reboud, and V. Calvo, *2D hexagonal photonic crystal GeSn laser with 16% Sn content*, **Appl. Phys. Lett.**, vol. 113, p. 051104, 2018.
- J. Chrétien, N. Pauc, F. T. A. Pilon, M. Bertrand, Q. M. Thai, L. Casiez, N. Bernier, H. Dansas, P. Gergaud, E. Delamadeleine, R. Khazaka, H. Sigg, J. Faist, A. Chelnokov, V. Reboud, J.-M. Hartmann, and V. Calvo, *GeSn lasers covering a wide wavelength range thanks to uniaxial tensile strain*, **ACS Photonics**, vol. 6, no. 10, p. 2462, 2019.
- M. Bertrand, Q. M. Thai, J. Chrétien, N. Pauc, J. Aubin, L. Milord, A. Gassenq, J.-M. Hartmann, A. Chelnokov, V. Calvo, and V. Reboud, *Experimental Calibration of Sn-Related Varshni Parameters for High Sn Content GeSn Layers*, **Ann. Phys.**, vol. 531, p. 1800396, 2019.
- V. Reboud, A. Gassenq, N. Pauc, J. Aubin, L. Milord, Q. M. Thai, M. Bertrand, K. Guillois, D. Rouchon, J. Rothman, T. Zabel, F. T. A. Pilon, H. Sigg, A. Chelnokov, J.-M. Hartmann, and V. Calvo, *Optically pumped GeSn micro-disks with 16% Sn lasing at 3.1 μm up to 180 K*, **Appl. Phys. Lett.**, vol. 111, p. 092101, 2017.

Oraux de conférence

- Q. M. Thai, M. Bertrand, N. Pauc, J. Aubin, J. Chrétien, A. Chelnokov, J. M. Hartmann, V. Reboud and V. Calvo, *Lasing in Ge_{1-x}Sn_x – based photonic crystals*, **SPIE Photonics Europe** (2018)
- Q. M. Thai, M. Bertrand, N. Pauc, R. Khazaka, J. Aubin, J. Chrétien, A. Chelnokov, J. M. Hartmann, V. Reboud and V. Calvo, *Laser effect in GeSn hexagonal photonic crystal with 16% Sn*, **E-MRS Spring Meeting** (2018)
- Q. M. Thai, M. Bertrand, N. Pauc, J. Chrétien, J. Aubin, J. Rothman, A. Chelnokov, J. M. Hartmann, V. Reboud and V. Calvo, *Lasing in GeSn alloy at high concentration of Sn*, **ICPS** (2018)
- Q. M. Thai, N. Pauc, J. Chrétien, M. Bertrand, J. Aubin, A. Chelnokov, J. M. Hartmann, V. Reboud and V. Calvo, *Enhanced light extraction in GeSn photonic crystal laser*, **E-MRS Spring Meeting** (2019)

Posters

- Q. M. Thai, M. Bertrand, N. Pauc, J. Chrétien, J. Aubin, J. Rothman, A. Chelnokov, J. M. Hartmann, V. Reboud and V. Calvo, *Lasing effect in GeSn photonic crystal*, **GFP** (2018)
- Q. M. Thai, N. Pauc, M. Bertrand, J. Chrétien, R. Khazaka, J. Aubin, A. Chelnokov, J. M. Hartmann, V. Reboud and V. Calvo, *Gain and laser threshold simulation for GeSn using local empirical pseudopotential method*, **E-MRS Spring Meeting** (2019)

Résumé

Ce travail de thèse est dédié à l'étude de l'effet laser dans les couches GeSn entre 13% et 16% de Sn. Je présente d'abord la photoluminescence de ces couches en fonction de la concentration de Sn, de l'état de contrainte et de la température, au moyen de la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR). Le même dispositif est ensuite utilisé pour caractériser l'effet laser dans plusieurs types de micro-cavités GeSn, révélant une dépendance de la température maximale et du seuil laser respectivement à la concentration de Sn et à la qualité cristalline du matériau. Ces deux hypothèses sont ensuite confirmées avec les modélisations du gain optique et des équations laser. Les résultats de simulation suggèrent que limiter l'effet de l'absorption intervalence et augmenter le temps de vie non-radiatif sont des pistes les plus efficaces pour améliorer les performances du laser GeSn. Ces remarques dirigent l'attention vers les couches GeSn déformées en uniaxe [100] et en biaxe (100), dont la variation du gap direct et indirect – importante pour le calcul de gain et l'interprétation des mesures expérimentales – est revisitée dans le dernier chapitre avec un modèle de liaison forte.

Mots clés : GeSn, Laser, FTIR, Méthode de pseudopotential empirique, Absorption intervalence, Gain optique, Recombinaison non-radiatives, Méthode de liaison forte.

Abstract

This PhD thesis deals with the study of lasing effect in GeSn layers, with the concentration of Sn positioned between 13% and 16%. First, I analyze their photoluminescence - taking into account the effect of the concentration of Sn, of the applied strain and of the temperature – using a FTIR spectrometer. Lasing effect in GeSn micro-cavities is then characterized using the similar experimental setup, revealing the effect of the concentration of Sn and the density of defects on the lasing temperature and the lasing threshold. These observations are then further studied with simulations of optical gain and lasing characteristics. The results suggest that limiting the effect of intervalence absorption and increasing the non-radiative lifetime should be considered in order to achieve a performant GeSn laser at room temperature. These remarks drive the attention towards uniaxial [100] and biaxial (100) strained GeSn layers, with the last chapter dedicated to explore their evolution of the direct and indirect gaps using a tight-binding approach.

Keywords: GeSn, Laser, FTIR, Empirical pseudopotential method, Intervalence absorption, Optical gain, Non-radiative recombination, Tight-binding method.