

Croissance par MOCVD et propriétés de boîtes quantiques InAs/GaAs épitaxiées sur silicium

Oumaima Abouzaid

▶ To cite this version:

Oumaima Abouzaid. Croissance par MOCVD et propriétés de boîtes quantiques InAs/GaAs épitaxiées sur silicium. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes [2020-..]; Université Sidi Mohamed ben Abdellah (Fès, Maroc), 2021. Français. NNT : 2021GRALT022 . tel-03339033

HAL Id: tel-03339033 https://theses.hal.science/tel-03339033v1

Submitted on 9 Sep 2021

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 L'UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

préparée dans le cadre d'une cotutelle entre la Communauté Université Grenoble Alpes et Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Faculté des Sciences et Techniques de Fès

Spécialité : Nano-électronique et Nano-technologies

Arrêté ministériel : le 6 janvier 2005 - 25 mai 2016

Présentée par

Oumaima ABOUZAID

Thèse dirigée par **Thierry BARON** et codirigée par **Abdelaziz AHAITOUF** et **Ali AHAITOUF**

préparée au sein du Laboratoire des Technologies de la Microeletronique (LTM) et Le laboratoire des Systèmes Intelligents, Géoressources et Energies Renouvelables (SIGER)

dans l'École Doctorale Electronique, Electrotechnique, Automatique, Traitement de signal (EEATS)

Croissance par MOCVD et propriétés des boites quantiques InAs/GaAs sur substrats GaAs et Si

Thèse soutenue publiquement le **08/04/2021**, devant le jury composé de :

Mr. George BREMOND

Professeur des Universités, INSA Lyon, Lyon (Rapporteur) **Mr. Anouar JORIO** Professeur de l'Enseignement Supérieur, Faculté des Sciences Dhar El Mahraz, Fès (Rapporteur) **Mme. Rahma ADHIRI** Professeur de l'Enseignement Supérieur, Faculté des Sciences Aïn Chock, Casablanca (Rapporteure) **Mr. Abdelkader SOUIFI** Professeur des Universités, INSA Lyon, Lyon (Président du jury) **Mr. Bassem SALEM** Chargé de recherche, CNRS-LTM, Grenoble (Examinateur) **Mr. Ali AHAITOUF** Professeur de l'Enseignement Supérieur, Faculté des Sciences et Techniques de Fès, Fès (Co-directeur de thèse) **Mr. Abdelaziz AHAITOUF**

Professeur de l'Enseignement Supérieur, Faculté Polydisciplinaire de Taza, Taza (Directeur de thèse) **Mr. Thierry BARON**

Directeur de recherche, CNRS-LTM, Grenoble (Directeur de thèse)



Remerciement

Ce travail de thèse est réalisé en cotutelle entre le Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM) de Grenoble et le laboratoire des Systèmes Intelligents, Géoressources et Energies Renouvelables (SIGER) de la Faculté des Sciences et Techniques de Fès.

Tout d'abord, je voudrais exprimer ma reconnaissance ainsi que mes remerciements les plus profonds à Monsieur Abdelkader Souifi qui sans lui cette cotutelle n'aurait pas eu lieu, ainsi que pour sa bien vaillance au bon déroulement de cette thèse

Ma gratitude s'adresse à Monsieur Thierry Baron qui a dirigé ces travaux de thèse coté LTM, qui avec ces conseils, expertise scientifique, m'a permis d'avoir des conditions plus que favorable pour la réalisation de ces travaux de recherche.

J'adresse mes profonds remerciements également à mes directeurs de thèse coté SIGER, Monsieur Abdelaziz Ahaitouf, ainsi que Monsieur Ali Ahaitouf pour leur disponibilité, leur écoute, ainsi que leur encouragement continu.

Je tiens à remercie également tout le personnel permanent et non permanent du laboratoire LTM qui m'a accueilli pendant plus de deux ans et très particulièrement :

- Mickäel Martin, pour son expertise au niveau d'épitaxie, ses nombreuses formations, son aide continue au niveau de la MOCVD
- Jeremy Moeyaert, pour sa vivacité ainsi que ses nombreuses heures passées à la photoluminescence
- Bassem Salem, pour son encadrement, son écoute son implication dans mes travaux de recherches ainsi que ces conseils précieux
- Sylvain David pour toutes les images réalisées au niveau du TEM et FIB-SEM. Je ne te remercierai jamais assez pour tout le temps que tu m'as consacré.
- > Jumana Boussey pour tout ton aide que cela soit au niveau humain comme professionnel

- Malou, Gaëlle et Sylvaine, merci pour votre écoute et votre efficacité à réaliser toutes nos demandes (même inimaginables des fois)
- Guillaume Gay de la plateforme PTA pour toute la technologie réalisée sur mes échantillons
- Tous les liens d'amitiés que j'ai pu tisser au cours de ces années de thèse : Tiphaine, Marie-Léonor, PV, Thibault, Samia, Sara, Aymen, Tarik, Vincent, Nicolas, Sana, Jérôme, Safia, Alice, et les Paulines.

Côté collaboration, je remercie tout d'abord Monsieur Nicolas Chauvin de l'équipe matériaux de l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) pour toutes les mesures de photoluminescence et microphotoluminescence, son écoute et ses explications. Jean Marie Bluet de la même équipe pour les mesures de photocourant réalisés sur mes différents échantillons. Merci également à Monsieur Denis Morris et Monsieur Bouraoui Ilahi de l'Institut Quantique et Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) de l'Université de Sherbrooke pour la modélisation réalisée ainsi que leurs temps consacré à mon article.

Un remerciement spécial pour tous mes collègues du laboratoire SIGER en particulier : Leila, Zineb, Latifa, et Salima.

Une spéciale dédicace à mes amis pour leur fidélité ainsi le support continu: Tiphaine, Marie-Léonor, Hajar, Sana, Fouzia, Tarik et Yassir Merci d'exister dans ma vie

Je n'oublierai pas de remercier chaleureusement ma deuxième famille, qui m'a accueilli durant tout mon séjour Grenoblois: Oncle Aziz, Nadia, Christiane, Pascale et Shanoun.

Je ne peux conclure ces remerciements que par les personnes les plus chers : ma famille, maman, papa Hamza et Ismail, merci pour tout le support présenté au fil de toutes ces années, sans vous je ne serai pas là aujourd'hui.

Liste des abréviations utilisées

AFM	QD
APB	QDIP
ART	Atomic Force Microscopy
BC	Anti Phase Boundary
BV	Aspect Ratio Trapping
CCD	Bonde de Conduction
CMOS	Bonde de valence
CW	Charge Coupled Device
DFL	Complementary Metal Oxide Semiconductor
DWELL	Continuous Wave
FIB	Defects Filter Layers
STEM	Dot-In-A-Well
FWHM	Focused Ion Beam
GoVS	Scanning Transmission Electron Microscopy
GRI	Full Width at Half Maximum
LED	GaAs on V-grooved Silicon
MC	Growth Interruption
MOCVD	Light Emitting Diode
MBE	Monocouche
MEB	Metalorganic Chemical Vapor Deposition
PC	Molecular Beam Epitaxy
PIC	Microscopie Electronique à Balayage
PL	Photocourant
PQ	Photonic Integrated Circuit
RP-CVD	Photoluminescence

Puit Quantique	Quantum Dot Infrared Photodetector
Remote Plasma Chemical Vapour Deposition	QWIP
Quantum Dot	Quantum Well Infrared Photodetector
RHEED	Reflection High Energy Electron Diffraction
RMS	Root Mean Square
SK	Stranski Krastanov
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy
EDX	Energy-Dispersive X-ray Spectroscopie
TCA	Thermal Critical Assembly
TMGa	Tri Methyl Gallium
TBP	Tertiarybutylphosphine
TBAs	Tertiary Butyl Arsine
TD	Threading Dislocation
TEM	Transmission Electron Microscopy
WDM	Wavelength Division Multiplexing
XRD	X-Ray Diffraction
ZB	Zinc Blende

Table de matière

Int	roduc	tion générale	8
Ch	apitre	I : Vers les nanostructures semi-conductrices	10
Ι.	Gén	éralités sur les boites quantiques InAs/GaAs	11
I	.1	Des semi-conducteurs massifs aux nanostructures	11
	I.1.1	Introduction	11
	I.1.2	Propriétés des matériaux III-V	11
	I.1.3	Propriétés électroniques des boites quantiques	13
	I.1.4	Confinement des porteurs	15
	I.1.5	Avantages des boites quantiques	16
I	.2	Applications optoélectroniques	17
	I.2.1	Photodétecteurs infrarouges	17
	1.2.2	Vers la bande 1.3 à 1.55 μm	22
I	.3	Croissance des boites quantiques InAs/GaAs	23
	I.3.1	Les différentes méthodes de croissance	23
	1.3.2	La croissance auto-organisée des BQs par Stranski-Krastanov	24
I	.4	Croissance par MOCVD	26
	I.4.1	Réacteur MOCVD	26
	1.4.2	Etape de désoxydation du silicium/germanium (100)	29
I	.5	Défis matériaux	30
	I.5.1	Désaccord du paramètre de maille	30
	1.5.2	Parois d'antiphase	32
	1.5.3	Différence du coefficient de dilatation thermique	37
I	.6	Etat de l'art	38
	I.6.1	Etat de l'art des boites quantiques InAs/GaAs sur substrat GaAs (100)	38
	I.6	.1.1 Effet de la température	39
	I.6	.1.2 L'impact de la vitesse de croissance, l'épaisseur d'InAs et du ratio V/III	40
	I.6	.1.3 L'interruption de croissance (Growth Interruption GRI)	41
	1.6.2	Etat de l'art des boites quantiques InAs/GaAs sur substrat Si (100)	43
	I.6.3	Photoluminescence	46
	1.6	.3.1 Principe de la photoluminescence	46
I	.7	Conclusion du chapitre	50
I	.8	Bibliographies	51

Cha	oitre	ll : Cr	oissance des boites quantiques d'InAs/GaAs	62
II.	La cr	oissa	nce des boites quantiques InAs/GaAs	62
П.	1	Les co	nditions de croissances des boites quantiques InAs/GaAs sur substrat O	3aAs 62
П.	2 1	La vit	esse de croissance des boites quantiques InAs/GaAs	63
п.	3 (Carac	térisation des échantillons étudiés sur substrats GaAs	65
	II.3.1	Util	isation du microscope à force atomique (AFM)	66
	11.3.2	Etu	de morphologique des échantillons étudiés sur substrat GaAs	67
	11.3	.2.1	Effet du temps de dépôt	67
	11.3	.2.2	Effet du temps d'interruption de la croissance	69
	11.3	.2.3	Effet de la température sur la croissance	70
П.	4 I	ntégi	ation du GaAs sur silicium	75
	II.4.1	Cro	issance directe sur silicium	75
	11.4.2	Cro	issance des couches 2D sur une pleine plaque	76
	11.4	.2.1	Epitaxie du GaAs sur des couches tampons	77
	11.4	.2.2	Croissance directe sur silicium	79
	11.4.3	Cro	issance sélective	80
	11.4.4	Cro	issance de la couche tampon Ge/Si	82
	11.4.5	L'in	npact de la couche d'InGaAs sur la croissance des BQs	83
	II.4.6	Etu	de morphologique des échantillons sur substrat Ge/Si	84
	11.4	.6.1	Microscope électronique à Transmission (MET)	85
П.	5 (Concl	usion du chapitre	87
П.	6 I	Biblio	graphie	88
Cha	oitre	III : C	aractérisation optique des boites quantiques InAs/GaAs	99
III.	Prop	riété	s optiques des boites quantiques InAs/GaAs sur substrat GaAs	99
Ш	.1	ntérê	t de l'étude spectroscopique des boites quantiques	
Ш	.2 1	Encap	sulation des boites quantiques InAs/GaAs	
Ш	.3 I	Photo	luminescence	100
	III.3.1	Bar	c expérimental de photoluminescence	100
	111.3.2	Etu	de des propriétés optiques des échantillons sur substrats GaAs	101
	111.3	3.2.1	Propriétés optiques de l'échantillon A	101
	111.3	3.2.2	Effet de la température de croissance sur les propriétés optiques	103
	111.3	3.2.3	Photoluminescence en fonction de la température	105
	111.3	3.2.4	Photoluminescence en fonction de la puissance	107
	111.3.3	Cor	clusion	112

III.4 Propriétés optiques des boites quantiques d'InAs/GaAs sur substrat G	e/Si112
III.4.1 Photoluminescence en fonction de la température	
III.4.2 Conclusion	
III.5 Modélisation des niveaux d'énergies des boites quantiques InAs/GaA	s116
III.5.1 Modèle de calcul	
III.5.2 Résultats de la modélisation	
III.5.3 Conclusion	
III.6 Applications : Photo-détecteurs à base de boites quantiques InAs/Ga	As119
III.6.1 Photodiode PIN	
III.6.2 Structures étudiées	
III.6.3 Procédé de fabrication des photodétecteurs	
III.6.4 Caractérisations I(V) des photodiodes PIN	
III.6.4.1 Caractérisations I(V)	
III.6.4.2 Effet de la température de croissance sur les caractéristiques	I(V) 123
III.6.4.3 Effet de la température de croissance sur les caractéristiques	I(V) 123
III.6.5 Etudes du photocourant	
III.6.5.1 Principe de mesure	
III.6.5.2 Spectres de Photocourant des PIN-1 et PIN-6	
III.6.5.3 Spectre de photocourant en fonction de la température	
III.6.5.4 Spectre de photocourant des photodiodes PIN-6 du substrat	Ge/Si 127
III.6.5.5 Conclusions sur les mesures de photocourant	
III.6.5.6 Comparaison entre PL et PC	
III.7 Conclusion du chapitre	130
III.8 Bibliographie	131
Conclusion générale	142
Annexes : Dispositifs expérimentaux	144

Introduction générale

Durant les dernières décennies, la course à la miniaturisation a mené à la découverte des dispositifs intégrant des objets de petites dimensions tels que les nanostructures (0D) nommées plus précisément les boites quantiques. Ces dernières ont suscité beaucoup d'intérêt grâce à leurs porteurs de charge qui sont confinés dans les trois directions de l'espace ce qui induit une discrétisation des niveaux d'énergie et donc des propriétés différentes de celles trouvées dans les semi-conducteurs massifs. De ce fait, on les appelle également « des atomes artificiels ». Avec leurs propriétés uniques en matière condensée on se trouve devant une nouvelle génération de systèmes normalement consacrés aux applications atomiques mais en présentant plus de flexibilité ainsi qu'une facilité d'intégration.

C'est grâce à Ekimov et Onushchenko (1984-1985) qu'on a pu découvrir le confinement et ses effets à travers les boites quantiques à base des matériaux II-VI ou I-VII[1], employant ainsi la formation de verres contenant des nanocristaux de semiconducteur comme procédé de réalisation. Un peu plus tard, les nanostructures avec des matériaux II-VI étaient obtenues en utilisant des procédés de la chimie en solution tout en cernant leurs tailles ainsi que leurs états de surface en balayant plusieurs domaines d'applications : de la biologie médicale[2], aux composants photoniques[3]. Durant la même période (début des années 80), Richard Feynman a initié les états quantiques dans la fabrication des ordinateurs puissants [4]. Son idée consistait à remplacer les bits (0 ou 1) par les qubits (bits quantiques) le tout fabriqué par un système à deux niveaux discrets avec une possibilité de constituer une superposition logique. P. Shor [5], vient appuyer cette idée en présentant le tout premier calcul logarithmique quantique tout en donnant naissance au domaine de l'information quantique. Dans cette dernière, on trouve les boites quantiques semiconductrices qui étaient proposées puisqu'elles sont capables de porter des qubits. C'est qu'au milieu de l'année 80 que les nanostructures tridimensionnelles d'InAs ont été obtenues en déposant une couche fine sur une couche de GaAs par épitaxie à jets moléculaires en se basant sur le mode de croissance Stranski-Krastanov [6]. Avec ceci, la méthode des boites quantiques appelée « auto-assemblée » a fait son apparition ce qui a permis de faire des boites quantiques des candidates prometteuses dans le domaine de l'optoélectronique. D'autre part, il est de plus en plus nécessaire d'employer de nouvelles sources de lumières compatibles avec les règles imposées par la transmission d'information par fibre optique de silice, spécialement en ce qui concerne les longueurs d'onde d'émission 1.3-1.5 µm où on a les moindres pertes d'absorption.

C'est pourquoi dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons à l'élaboration des boites quantiques InAs/GaAs sur substrat GaAs ainsi que sur substrat Ge/Si (001) émettant à 1.3 μ m à 300 K avant leur intégration au sein des photodétecteurs en réalisant des QDIPs (Quantum Dot Infrared Photodetectors) sur les deux différents substrats, en combinant ainsi la technologie maitrisée du silicium avec les matériaux III-V représentant ainsi un grand enjeu au niveau de la technologie pour les applications optiques.

Ce travail est le fruit d'une cotutelle réalisée entre le Laboratoire des Technologies de la Microélectronique basé à Grenoble et le Laboratoire Systèmes Intelligents, Géoressources et Energies Renouvelables de la Faculté des Sciences et Techniques de Fès.

Mes travaux de thèse commencent par un premier chapitre présentant les propriétés générales des matériaux III-V avant de se consacrer aux boites quantiques semiconductrices en présentant leurs propriétés générales, tout en se concentrant sur les BQs InAs/GaAs. Par la suite, nous nous intéressons aux applications optoélectroniques spécialement aux photodétecteurs avant de passer aux différentes méthodes de croissance tout en se focalisant sur la MOCVD qui fera l'objet de notre principal outil d'épitaxie. Nous présentons également les différents défis rencontrés lors de l'épitaxie des hétérosctructures de III-V sur silicium avant de finir avec la présentation de ce qui se fait au niveau de la littérature concernant les boites quantiques InAs/GaAs que cela soit sur substrat GaAs ou sur substrat silicium.

Dans le deuxième chapitre nous nous intéressons à la croissance des boites quantiques sur deux différents substrats, GaAs et Ge/Si (001) 300 mm principalement à travers l'impact de la température, le temps de dépôt, ainsi que l'interruption de la croissance. Les caractérisations morphologiques (AFM et FIBSEM) des différents échantillons étudiés sur les deux substrats seront également présentées tout en introduisant quelques équipements avant de se consacrer aux différentes méthodes d'intégration de GaAs sur substrat silicium pour avoir une couche de GaAs avec le moins de défauts possibles.

Le mémoire se finira avec un chapitre dédié principalement aux études de photoluminescence des boites sur les différents substrats après encapsulation afin de déterminer leurs propriétés optiques, avant de les intégrer dans des photodétecteurs sur substrat GaAs et sur substrat Ge/Si pour des mesures de photocourant ainsi qu'une détermination de différents seuils d'absorption des matériaux existants. Nous présenterons également une modélisation de nos structures afin de compléter notre étude expérimentale, avant de passer à une conclusion générale.

Chapitre I : Vers les nanostructures semiconductrices

Durant les 40 dernières années, la photonique a connu un développement majeur surtout durant la dernière décennie où l'intégration des composants photoniques dans un circuit devient un processus industriel standard. Un exemple de circuit photonique intégré (Photonic Integrated Circuit : PIC) est montré dans la figure 1, il contient des lasers générant de la lumière guidée via des guides d'ondes, cette lumière générée traverse un modulateur qui encode les données. Les longueurs d'ondes fusionnent alors dans un multiplexeur, ensuite la lumière est transmise à travers une fibre ou un guide d'onde. De ce fait, le signal est reçu par un démultiplexeur qui sépare les différentes longueurs d'ondes éventuellement mélangées. La lumière est envoyée ensuite à des photodétecteurs en la convertissant en un signal électrique via des fils de cuivre.



Figure 1 : Schéma d'un circuit photonique intégré

La majorité des composants PIC ont été démontrés, et leur industrialisation devient très pratique. La fabrication des composants PIC tels que les coupleurs de réseau surface-fibre, les multiplexeurs et les multiplexeurs en longueur d'ondes WDM (for Wavelength Division Multiplexing WDM) ou même les composants actifs tels que les modulateurs et les photodétecteurs ont été démontrés et ont atteint l'état de maturité de fabrication [7][8]. La question restante est celle de la nature d'une source lumineuse efficace pour une intégration directe sur un circuit existant.

I. Généralités sur les boites quantiques InAs/GaAs

I.1 Des semi-conducteurs massifs aux nanostructures

I.1.1 Introduction

Dans un premier temps nous présenterons les propriétés générales des boites quantiques spécialement celles de l'InAs/GaAs, puis nous nous intéresserons à quelques exemples d'applications optoélectroniques à base de ces nanostructures comme les lasers et les photodétecteurs. Dans une deuxième partie, les différentes méthodes de croissance seront présentées. Nous nous intéresserons également aux différentes techniques d'élaboration de boites quantiques InAs/GaAs tout en se focalisant sur la croissance auto-organisée en utilisant un réacteur MOCVD (MetalOrganic Chemical Vapor Deposition) destiné aux substrats 300 mm de diamètre qui serviront à l'élaboration de toutes nos croissances. Nous nous intéresserons également aux verrous rencontrés durant l'intégration des matériaux III-V sur substrat silicium. Ce chapitre se terminera par la présentation de l'état de l'art concernant l'épitaxie des boites quantiques InAs/GaAs sur les substrats GaAs commerciaux ainsi que sur substrats silicium.

I.1.2 Propriétés des matériaux III-V

Durant les dernières décennies, le silicium est considéré comme le pilier de la technologie microélectronique en raison de son faible coût de fabrication, de ses propriétés physiques et de son interface de qualité exceptionnelle avec la silice. Appartenant à la quatrième colonne de la classification périodique avec un gap indirect, le silicium possède 4 électrons dans son orbitale de valence. Dans cette thèse, nous nous intéressons principalement aux matériaux III-V constitués d'un élément de la 3^{ème} colonne (Ga, In, Al) et d'un autre de la 5^{ème} colonne (As, P, Sb) du tableau périodique. Ces éléments III-V comme l'InAs et le GaAs cristallisent suivant la structure Zinc-blende (figure 2) double réseau cubique à faces centrées. Dans les composés binaires III-V, chaque maille élémentaire est constituée de deux atomes et possède 8 électrons de valence [9].



Figure 2 : Structure Zinc-blende du GaAs

Dans la figure 3, nous représentons l'alignement des bandes de valence et de conduction de deux hétérostructures III-V comme l'InAs/GaAs et de l'InAs/InP.



Figure 3 : Représentation des différentes bandes d'énergie dans les systèmes InAs/GaAs et InAs/InP avec des valeurs à 300 K [10]

Les principaux avantages d'utiliser les semi-conducteurs III-V sont les grandes mobilités des électrons (figure 4) qui dépassent la dizaine de milliers de cm².V⁻¹.s⁻¹ (InSb, InAs et InGaAs) soit plus de dix fois que celle du silicium. Ces mobilités exceptionnelles sont à ce jour les plus élevées de tous les semi-conducteurs, présentant ainsi un facteur primordial dans la réalisation des transistors dans le domaine de la télécommunication. Ces hétérostructures possèdent également un gap direct suffisamment faible pour la transition optique et donc une émission et une absorption des photons qui est dans le visible ou dans le proche infrarouge, plus difficile à retrouver dans le silicium ou le germanium (figure 5).



Figure 4 : Paramètres de maille et mobilités de porteurs des matériaux III-V ainsi que ceux du silicium et du germanium



Figure 5 : Energie de gap de différents SCs en fonction de leurs paramètres de maille

I.1.3 Propriétés électroniques des boites quantiques

On appelle boite quantique un objet 0D [11] formé de plusieurs atomes. C'est un système où les porteurs sont confinés dans un espace inférieur à la longueur d'onde de Broglie dans les trois directions de l'espace ce qui impacte directement les états quantiques de la structure. Avec ceci, un développement majeur a été connu au niveau des propriétés fondamentales des structures de zéro dimensionnalité.

Pour des dimensions nanométriques, des effets quantiques apparaissent pour une valeur donnée par la longueur d'onde de Broglie thermique qui est donnée par :

$$\lambda_{th=rac{2\hbar\pi}{\sqrt{2KTm_{eff}}}}$$

Équation 1

Où \hbar est la constante de Planck (1.04x10⁻³⁴ J.s) et E l'énergie d'une particule (E>0) de masse effective m_{eff}.

Cette longueur d'onde vaut environ 50 nm pour l'InAs à température ambiante. Les objets possédant une taille supérieure à λ_{th} ne présentent pas d'effet quantique puisqu'ils sont dissimulés par l'agitation thermique [12]. La densité d'états correspond au nombre d'états libres pour un électron dans une plage d'énergie précise. Cette fonction d'énergie dépend principalement de la taille de la structure étudiée [13]. L'évolution de la densité d'états $\rho(E)$ en fonction du système quantique considéré est montrée dans la figure 6. Dans un matériau massif 3D les porteurs ne sont pas confinés et il en résulte une densité d'état sous forme d'une fonction continue qui varie sous forme de la racine carrée de l'énergie :

$$ho_{3D}(E) lpha \sqrt{E - E_{g'}}$$
 Équation 2

En suivant le degré de confinement qui représente le nombre de directions suivant lesquelles le mouvement des électrons est restreint, on peut avoir trois types d'héterostructures semiconductrices à confinement quantique :

- En limitant le mouvement des porteurs dans une direction précise, ces derniers seront confinés dans une couche 2D appelée puits quantique. La densité d'état est écrite comme suit :

$$\rho_{2D}(E) \propto \sum_{nz} \theta[E - (E_g + E_{nz})]$$
 Équation 3

Avec E_{nz} énergie des niveaux discrets n suivant la direction z, θ est la fonction de Heavyside.

Si les porteurs sont restreints dans deux directions orthogonales, ils ne seront libres de se déplacer que dans une seule direction. Le confinement dans ce cas est suivant deux directions. De ce fait, on parle de fil quantique avec une densité d'énergie sous la forme :

$$ho_{1D}(E) \propto \sum_{ny} n_z \, rac{1}{\sqrt{\mathrm{E} - (\mathrm{E_{nz}} + \mathrm{E_{ny}} + \mathrm{E_g})}}$$
 Équation 4

Le dernier cas est celui des boites quantiques où les porteurs sont confinés dans les trois directions. Avec ce confinement on obtient un système 0D avec une densité d'état possédant

des niveaux d'énergie discrets similaires à un atome ce qui correspond à une série de fonctions de Dirac :



Figure 6 : Représentation de la densité d'états p(E) selon le confinement

I.1.4 Confinement des porteurs

Afin d'obtenir un confinement de porteurs il faut réaliser des hétérostructures où un semiconducteur possédant un gap E_1 appelé couche active est encadré par un deuxième semiconducteur avec un gap E_2 plus grand appelé couche barrière [14]. Par conséquent, des espaces sont créés où les porteurs (électrons et trous) sont confinés tout en quantifiant les énergies. De ce fait les porteurs injectés dans cette structure peuvent diffuser et rester piégés dans la zone avec le plus faible gap. Un diagramme de bande typique d'une hétérostructure quantique est présenté dans la figure 7 avec un niveau fondamental et un état excité. Le choix des matériaux semi-conducteurs pour la zone active ainsi que les matériaux pour la barrière détermine le nombre et la position des niveaux d'énergie confinés. A travers la figure 8, on remarque l'effet de la dimension de la BQ sur les niveaux d'énergie dans la bande de conduction (BC) comme dans la bande de valence (BV). Plus la boite quantique est grande, moins le confinement est fort et moins les niveaux d'énergies sont espacés et vice versa.



Figure 7 : Représentation du diagramme de bande d'une BQ





I.1.5 Avantages des boites quantiques

Afin d'intégrer des émetteurs de lumières III-V sur substrat silicium, il faut s'intéresser plus aux matériaux actifs qui sont robustes vis à vis des défauts lors de la croissance. Notre choix des boites quantiques s'est fait grâce au confinement de leurs porteurs dans les trois dimensions de l'espace et qui représentent une sensibilité minime vis à vis des défauts et spécialement des dislocations apparentes en surface du fait de la localisation spatiale précise des porteurs [15]. Comme le montre la figure 9, une dislocation ne peut « endommager » qu'un nombre limité de BQs laissant le reste intact capable de fournir une émission optique. De plus, la forte contrainte présente autour de la boite quantique peut interdire la propagation des

dislocations ou même les pousser loin des BQs ce qui leur permet une intégration sur substrat silicium malgré les divers défis rencontrés.



Figure 9 : Structure schématique et image TEM de deux situations de propagation des dislocations dans la couches de BQs [16]

Sans oublier qu'avec les boites quantiques InAs/GaAs, la longueur d'onde 1.3µm [17][18] utilisée dans la télécommunication optique est atteinte. Dans un même registre utiliser des boites quantiques III-V au lieu des puits quantiques était encouragé par Arakawa [13] puisqu'elles présentent plusieurs avantages par rapport aux autres hétérostructures puisque les recombinaisons non radiatives sont restreintes grâce à leur gap direct et leur densité d'état est présentée sous forme de pics de Dirac grâce au confinement tridimensionnel, l'émission est donc très monochromatique.

I.2 Applications optoélectroniques

Du fait de leurs bandes interdites directes, les semi-conducteurs III-V ont démontré leur intérêt pour des applications optoélectroniques. R.Dingle [19] a réalisé en 1975 les premiers lasers à base de puits quantiques. Quant au premier photodétecteur, il a été réalisé à la fin des années 80 par B. Levine [20]. Puis en 1994, les premiers lasers à BQs font leurs premières apparitions avec Kirstaedter [21].

I.2.1 Photodétecteurs infrarouges

Les photodétecteurs utilisant les BQs comme zone active à la place de PQs ont suscité beaucoup d'attention [22][23]. C'est grâce aux développements rapides des BQs auto-assemblées en 1980, que Pan et al. ont reporté le premier QDIP (Quantum Dot Infrared Photodetector : (en français : Photodétecteur à boites quantiques)) [24]. Les QDIPs fonctionnent de la même

manière que les photodétecteurs à base de puits quantiques QWIP, la seule différence reste le confinement des porteurs qui se fait en 3D dans les BQs au lieu de 1D pour les PQ ce qui donne aux QDIPs de nombreuses propriétés uniques comme :

- Une sensibilité plus élevée à la lumière en raison de la localisation des porteurs ce qui est avantageux pour les applications photoniques[25].
- Avec un fort confinement tridimensionnel, on obtient un faible courant d'obscurité [26].
- Les niveaux d'énergie discrets dans les BQs ont des séparations d'énergie plus grandes que celles des phonons, ce qui réduit leurs diffusions et peut conduire à une durée de vie plus longue des porteurs (>100ps) et une température de fonctionnement plus élevée [27].
- En ce qui concerne les photodétecteurs infrarouges à PQs, les transitions optiques se font avec une lumière perpendiculaire à la direction de croissance, alors que l'absorption dans les photodétecteurs à BQs peut se faire en incidence-normale [28]. Cependant, les QDIPs ont généralement une faible efficacité quantique en raison du faible remplissage de la surface avec les BQs ainsi que le nombre limité des couches déposées [29][30]. Un autre inconvénient majeur des QDIPs est l'élargissement hétérogène relativement important des BQs auto-assemblées ce qui réduit le coefficient d'absorption[31][32]. Par conséquent au cours des dernières 15 années, la croissance et la conception de nouvelles hétérostructures BQs a été au centre des efforts de recherche pour réaliser des QDIPs de pointe. Dans la section suivante, les avancées majeures seront citées.

Vers les QDIPs à haute performance :

L'équipe de Rajech a reporté la croissance de BQs d'InAs/GaAs auto-assemblées sur des substrats Si, Ge/Si ainsi que GeOI par MOCVD [33][34]. Ces auteurs suggèrent que l'introduction d'une couche active de boites quantiques sur un buffer GaAs a été efficace pour limiter la propagation des TDs (Threading Dislocations) à la surface de GaAs pour les substrats Ge/Si et GeOI, et donc une faible rugosité de surface pour une épaisseur de GaAs de 2 μ m. Cependant, la forte émission de l'état fondamental à 1.3 μ m à température ambiante indique la pertinence de l'intégration des BQs sur substrat GeOI pour des applications photoniques sur Si. Ce travail a été une étape importante vers une l'intégration monolithique de BQs III-V sur substrat silicium pour les applications émettant à 1.3 μ m.

Suite à la démonstration réussie des lasers à BQs et de modulateur à puits quantiques sur substrat Si [35][36][34][37][38][39], Sandall et al. ont présenté une croissance monolithique

des BQs d'InAs sur substrat Si pour des utilisations de photodiodes fonctionnant à une longueur d'onde de 1.3µm [40]. 5 plans d'InAs/InGaAs DWELL séparés par des couches d'espacement de 45 nm de GaAs ont été initialement conçus pour fonctionner comme une LED, tandis que la réponse de la photodiode $R = \frac{\text{Iph}}{Pin}$ (avec I_{ph} représente le courant et P_{in} la puissance de la lumière introduit) a une valeur de 0.55A.W-1 à 1280 nm. Le courant d'obscurité du dispositif est 3 fois moins important que celui des détecteurs sur Ge/Si. Cependant, en raison de l'absorption incomplète de la lumière de quelques plans de BQs au sein de la région active, ce dispositif était moins efficace que des dispositifs sur Ge/Si fonctionnant à une longueur d'onde comparable [41]. Inspiré par la croissance des nano-fils de GaAs sur du silicium (001)[42], Wan et al. ont reporté une stratégie d'utiliser des substrats silicium (100) gravés en V qu'on appelle V-groove conçus pour empêcher les défauts d'empilements de s'étendre vers la région active des BQs [43]. Comme on peut le voir sur la figure 10 (a et h), la plupart des défauts étaient localisés dans les cavités en V ce qui entraine une réduction d'un facteur 3 des TDs obtenus sur ces substrats (2,77x10⁸ cm⁻²) par rapport au substrat silicium désorienté (8,31x10⁸ cm⁻²), suggérant ainsi que les substrats en V-groove non seulement éliminent la nécessité d'utiliser des substrats désorientés pour la suppression des APBs, mais ont également montré les avantages de piégeage et la réduction des défauts. En conséquence, on obtient des BQs uniformes avec des densités élevées de $6,2x10^{10}, 5,6x10^{10}$ et $4,8x10^{10}$ cm⁻² sur substrats GaAs, GoVs et silicium désorientés respectivement (figure 10 i-k). En raison de la fuite thermique des porteurs des BQs vers les centres de recombinaisons non radiatifs, l'intensité de PL diminue dans le cas du substrat désorienté ce qui est relié à la densité élevée des défauts atteignant la région active ainsi que la densité élevée des BQs coalescées. Contrairement à cela, les BQs épitaxiées sur le substrat Si GoVs présentent une forte émission de l'état fondamental à 1.3µm à température ambiante (figure 10 m) offrant ainsi une bonne voie d'intégration des BQs III-V sur substrat Si via des substrats Si en cavité.



Figure 10 : Des coupes en TEM des BQs InAs/GaAs épitaxiées sur : a) substrat V-groove, et sur b) un substrat désorienté. Vue plane en TEM des BQs sur un buffer GaAs sur c) substrat Si V-groove, et sur d) un substrat Si désorienté. Piégeage de défauts sur des substrats e) Si en V-groove, et sur f) Si désorienté. g) plan de BQs. h) taille et forme d'une BQ. Images AFM des BQs sur i) substrat GaAs, sur j) substrat Si en V-groove et sur k) substrat Si désorienté. I) structure schématique du système de BQs sur substrat Si en V-groove. m) Spectres de PL de BQs à 300K [43]

De plus, Wan et al. ont reporté un photodétecteur à base de BQs InAs/InGaAs sur substrat Si [44] où la densité de dislocation a été réduite à $7x10^7$ cm⁻² en utilisant un substrat en V groove (figure 11a). La région active du photodétecteur PIN se compose de 7 périodes d'InAs/InGaAs DWELL avec une densité de BQs de $6x10^{10}$ cm⁻², une réponse de 0,9 A.W⁻¹ ainsi qu'un courant d'obscurité inférieur à 0,8 nA avec une polarisation inverse de -1V comme montré à la figure 11c et 11d. Dans ce travail, les auteurs ont utilisé le gain de la région active pour obtenir un faible courant d'obscurité ce qui présente un grand potentiel pour la fabrication des PIC par épitaxie directe sur Si. Huang et al. ont démontré récemment qu'en utilisant un QDIP à base d'InGaAs sur silicium, ils ont réussi à avoir un courant d'obscurité très faible (figure 12) [45]. Cette équipe a utilisé un substrat GoVS avec 10 plans de super-réseaux d'In_{0.15}Ga_{0.85}As/GaAs de 5/5 nm et une couche de 200 nm d'InGaAs 15% pour équilibrer les contraintes et ainsi réduire efficacement la densité des TDs de la région active à une valeur de 5,8 x10⁶ cm⁻², par

conséquent, un très faible courant d'obscurité de 5,3 pA et une réponse de 0,26 $A.W^{-1}$ ont été atteints à 1.3 μ m sous -1 V (figure 12 b et c).



Figure 11 : a) structure de l'empilement de couches du photodétecteur PIN. La ligne en pointillée représente l'image TEM des BQs. b) Structure du dispositif de la croissance du photodétecteur sur substrat Si. c) Courbe l(V) du dispositif. d) La responsivité de la structure à 1250 nm est de 0.33 A.W⁻¹ [44]





Figure 12 : a) Schéma du photodétecteur pin développé sur un substrat Si en V-groove. b) La courbe I – V du courant d'obscurité à différentes températures. c) Spectre présentant la responsivité de la structure en fonction de la longueur d'onde du laser

Outre la croissance sélective sur des substrats de silicium en cavité, l'épitaxie directe des photodétecteurs PIN à base de BQs InAs/InGaAs via des super réseaux sur substrat silicium (001) a été très utilisée également comme ce qu'ont pu reporter Inoue et al. [46]. Ils ont utilisé des filtres de dislocations GaAs/InGaAs avec une couche d'AlGaAs et 5 périodes de couches d'absorption de BQs sur un pseudo substrat GaP/Si comme illustré sur la figure 13a. Comme conséquence, la densité de dislocations de la structure a été réduite de 7 x10⁷ à 8,4x 10⁶ cm⁻² et un courant d'obscurité de 0,2 nA à une tension de polarisation de -3 V a été obtenu (figure 13b).



Figure 13 : a) photodétecteur PIN constitué de 5 plans de BQs d'InAs/InGaAs épitaxié sur substrat Si (001) accompagné d'une image AFM d'un plan de boite. b) courbe I-V de la structure. C) schéma de la structure QDIP étudiée

I.2.2 Vers la bande 1.3 à 1.55 μm

- Les boites quantiques peuvent être utilisées dans les télécommunications optiques à travers des lasers. Ces derniers doivent être connectés aux fibres optiques pour la propagation du signal. Les pertes par diffusion dans la fibre optique de silice dépendent de la longueur d'onde injectée comme est montré dans la figure 14 : La diffusion de Rayleigh est causée par l'interaction entre la lumière et le matériau. Ce genre de propagation montre les impuretés existantes dans le matériau. La perte de diffusion est initiée par les défauts existants dans les fibres comme les micro-courbures et/ou le changement du diamètre du cœur.
- L'absorption autour de 1.4 µm grâce à la vibration de la liaison O-H

 L'absorption des matériaux dans l'infrarouge à 1.7 μm environ ce qui restreint la transparence de la silice.



Figure 14 : Représentation de l'atténuation spectrale d'une fibre optique en silice en fonction de la longueur d'onde

- Il existe trois zones d'atténuation spectrale indiquées par des flèches (figure 14) : La fenêtre de 0.8 à 0.9 µm pour l'utilisation des matériaux comme le GaAs pour les émetteurs et le silicium pour des détecteurs.
- Une atténuation vers 1.3 μm beaucoup utilisée en transmission à grandes distances notamment dans les boites quantiques InAs/GaAs.
- La dernière fenêtre vers 1.55 μm pour des dispositifs coûteux et des boites quantiques InAs/InP.

Comme on a pu voir, l'intégration hétérogène de photodétecteurs à base de boites quantiques III-V sur substrat Si offre plusieurs avantages pour la fabrication de dispositifs photoniques compatible CMOS malgré les différents verrous rencontrés lors de l'épitaxie III-V/Si. Dans ma thèse on s'intéressera plus spécialement aux photodétecteurs à base boites quantiques InAs/GaAs pour une émission/détection monolithique à $1.3 \mu m$.

I.3 Croissance des boites quantiques InAs/GaAs

I.3.1 Les différentes méthodes de croissance

La méthode d'épitaxie de BQs auto-organisées à travers une relaxation élastique de la couche d'InAs déposée suivant le mode de croissance Stranski-Krastanov (détaillé dans la partie suivante) est développée pour la première fois à la fin des années 80 au laboratoire CNET [6]. Avec cette méthode, un plan de boites uniformes en taille avec une densité assez importante de 10¹⁰ cm⁻² a été obtenu. De nos jours, les boites quantiques sont généralement élaborées avec deux principales techniques de croissance auto-organisée qui sont la croissance par jet moléculaire (MBE) ou par phase vapeur aux organométalliques (MOCVD). La croissance utilisant la MBE reste très connue aussi bien que maitrisée pour ce genre de dépôt. Contrairement à la MBE qui requiert un sous vide poussé, la MOCVD requiert des pressions proches de l'atmosphérique et plus faciles à atteindre.

I.3.2 La croissance auto-organisée des BQs par Stranski-Krastanov

Lors de l'épitaxie d'un matériau X sur un substrat Y, on se retrouve devant deux énergies de surface σ_X et σ_Y respectivement et une énergie d'adhésion β . L'énergie de liaison entre le substrat et la surface γ_{XY} est appelée énergie interfaciale et est exprimée comme suit :





De ce fait, l'énergie d'adhésion peut s'écrire :

$$m{eta} = \sigma_X + \sigma_Y - \gamma_{XY}$$
 Équation 7

- si $\beta < 0$ la croissance ne se fait pas automatiquement.
- si β > 0, l'épitaxie devient possible puisqu'on se retrouve devant une constitution d'interface qui est une source de diminution d'énergie là où le matériau X et le substrat Y sont disjoints.
- Dans le cas où la croissance est possible (soit β > 0), il est bon de savoir s'il vaut mieux déposer le matériau X sur toute la surface du substrat Y, ou bien la surface du matériau M soit diminuée, ce qui revient à étudier le signe de σ_X + γ_{XY} − σ_X, ou de 2σ_X − β.

Dans le cas où $2\sigma_X - \beta < 0$, l'accentuation de la surface du matériau X ainsi que de l'interface X-Y exprime une atténuation d'énergie du système. Par conséquence, le matériau X va s'étaler sur toute la surface Y, de ce fait la croissance va être bidimensionnelle et c'est ce qu'on appelle le mode de croissance Franck Van Der Merwe (figure 16a).

Dans le cas où $2\sigma_X - \beta > 0$, l'accentuation de la surface du matériau X mène à une augmentation de l'énergie du système. Ce qui pousse la surface du matériau X à être diminuée dans le cas de la croissance de X sur Y : dans ce cas la croissance est tridimensionnelle, c'est ce qu'on appelle Volmer-Weber (figure 16b).

Il faut savoir qu'avec des matériaux X et Y possédant les mêmes paramètres de maille, le paramètre β ne dépend pas de l'épaisseur déposée, ainsi le mode de croissance de X sur Y dépend essentiellement du signe de $2\sigma_X - \beta$. D'autre part, si les X et Y possèdent des paramètres de maille différents de quelques pourcents, le paramètre β n'est plus stable. De ce fait, plus le matériau X est déposé, plus la contrainte dans la couche déposée augmente. Une fois que l'épaisseur du matériau X déposé dépasse une certaine valeur, l'équation $2\sigma_X - \beta$ passe d'une valeur négative (et donc une croissance bi-dimentionnelle 2D) à une valeur positive (croissance tridimensionnelle 3D). Cette transition 2D-3D est appelé Stranski-Krastanov tout en appelant la couche 2D une couche de mouillage (figure 16c). Nos boites quantiques sont élaborées sur substrat GaAs ainsi que sur substrat Si et sont épitaxiées suivant ce mode.



Figure 16 : Illustration des trois modes de croissance : a) croissance bidimensionnelle Franck van der Merweb) Croissance tridimensionnelle Volmer-Weber. c) Croissance Stranski-Krastanov

Dans le cas des BQs InAs/GaAs on a une différence de 7% concernant le paramètre de maille. Au début de la croissance, l'InAs essaye de s'ajuster avec le paramètre de maille de GaAs. Une fois que l'InAs atteint une épaisseur critique entre 1.5 et 1.7 monocouche (MC) maximum, la contrainte est relâchée avec une relaxation élastique d'où la formation des BQs InAs/GaAs (figure 17). Après cette transition 2D-3D et la formation des boites quantiques 3D sur une couche 2D, une auto-organisation des boites est observée.



Figure 17 : Croissance de boites InAs/GaAs par le mode de croissance Stanski-Krastanov avec une encapsulation par couche GaAs

Par conséquent, la quantité de matière déposée, la température de croissance ainsi que le désaccord de maille ε contrôlent principalement les dimensions, la densité, la longueur de diffusion des atomes adsorbés (adatomes) en surface, ainsi que la forme de ces BQs :

$$arepsilon_M = rac{a_s - a_M}{a_M}$$
 Équation 8

Avec a_M , a_s les paramètres de maille des matériaux déposés et du substrat respectivement. Généralement les BQs InAs/GaAs mesurent un diamètre de quelques dizaines de nm ainsi qu'une hauteur de 5 nm avec une variation de 10%. Leur densité varie de 10^8 cm⁻² à 10^{11} cm⁻². Après la formation des BQs, on les couvre avec une couche de GaAs (figure 17). Cette étape appelée encapsulation, vient modifier les propriétés morphologiques ainsi que leurs compositions des BQs [47]. Cependant pendant l'encapsulation, la ségrégation ainsi que la diffusion des atomes entre boites et couche de recouvrement font que la boite quantique se compose principalement de l'InAs alors que le bord est formé par le ternaire InGaAs.

I.4 Croissance par MOCVD

I.4.1 Réacteur MOCVD

L'équipement utilisé durant cette thèse est un réacteur MOCVD Applied Materials horizontal destiné aux substrats allant jusqu'à 300 mm (figure 18) et localisé dans la plateforme silicium 300 mm du CEA-Leti. Notre équipement est constitué d'une chambre de croissance, d'un module Siconi destiné à la désoxydation de la surface du silicium ainsi qu'une valise Adixen pour transporter sous vide les substrats d'une machine à une autre (pour caractérisation par exemple).



Siconi



Le schéma de fonctionnement de la chambre de croissance avec les injections des précurseurs est présenté dans la figure 19 :



Figure 19 : Illustration du réacteur MOCVD Applied Materials 300 mm utilisé

Dans le bâti de MOCVD, les atomes constituant le matériau de la couche déposée sont acheminés à la chambre de dépôt sous forme de molécules organométalliques, par l'intermédiaire du dihydrogène H₂ comme gaz vecteur avant d'arriver sur le substrat. Ces précurseurs organométalliques sont sous forme de métaux (In,Ga)) ou des métalloïdes (Sb, As,Sb) reliés à des organiques méthyl (-CH₃) ou éthyl (C₂H₅) liquide sauf l'indium qui est à l'état solide, et sont stockés dans des ampoules ou bulleurs avec des pressions et des températures de fonctionnement en équilibre avec leur phase vapeur. Concernant les éléments III, on utilise le trimethylaluminium (TMAl), le trimethylindium (TMIn) ainsi que le trimethylgallium (TMGa) comme précurseurs. D'autre part pour des raisons de sécurité, on travaille avec le tertiarybuthylarsine (TBAs) et le tertiarybuthylphosphine (TBP) comme éléments du groupe V au lieu de l'arsine (AsH3) et de la phosphine (PH3). Pendant le dépôt, le gaz vecteur (H₂) vient buller dans le précurseur ne transportant ainsi que les molécules organométalliques (figure 20). La quantité de précurseur prélevée comme injectée dépend essentiellement du flux de H₂ de la température ainsi que de la pression du bulleur. Il faut savoir que l'injection de H₂ chargé avec les précurseurs des éléments III et V se fait sous flux laminaire par-dessus le substrat. Ce dernier est placé sur un suscepteur en graphite enrobé de SiC tournant avec 32 Tours/min permettant ainsi une croissance homogène. Quant à sa température, elle est mesurée par des pyromètres situés en-dessous du suscepteur ainsi qu'au-dessus du dôme, et peut être régulée par des lampes infrarouges situées en dessous.



Figure 20 : Illustration simplifiée de la réaction du gaz vecteur H₂ avec le précurseur organométallique liquide

La croissance par MOCVD d'une couche mince repose sur trois étapes principales : la diffusion des espèces vers la surface du substrat, ensuite vient la pyrolyse des matériaux et enfin l'adsorption ainsi que l'incorporation des matériaux sur la surface du substrat (figure 21).



Figure 21 : Représentation des étapes de la croissance par MOCVD : la diffusion des espèces en surface, la pyrolyse des matériaux et enfin l'incorporation des matériaux

I.4.2 Etape de désoxydation du silicium/germanium (100)

Durant cette thèse on a utilisé des substrats GaAs ainsi que des substrats Ge/Si 300 mm orientés (100). La présence d'oxyde amorphe à la surface du substrat empêche tout lien d'épitaxie entre le substrat et la couche déposée. Dans la microélectronique la dissolution de cet oxyde amorphe (1 nm de SiO₂) est réalisée en utilisant un nettoyage aqueux mélangé avec l'acide fluorhydrique (HF) dilué dans l'eau. En ce qui nous concerne, on emploie un nettoyage par voie sèche à travers la chambre SiCoNiTM lié à la chambre de dépôt. Au sein de ce module, un plasma déporté est alimenté avec un mélange NH₃/NF₃. Une fois le contact établi entre ces réactifs et l'oxyde natif du germanium, des sels sont formés en surface[48][49][50]. Ces sels sont ensuite évaporés à travers une sublimation autour de 160°C. Le grand avantage de cette technique est la succession des étapes de désoxydation et de dépôt sans remise à l'air du substrat ainsi on évite les nouvelles contaminations. La figure 22 illustre le principe de désoxydation de silicium/germanium en utilisant la SiCoNiTM.



Figure 22 : Illustration des deux étapes constituant la technique de SiCoNi [51]

I.5 Défis matériaux

Epitaxier des matériaux III-V sur du silicium/germanium qui eux appartiennent au groupe IV présente de nombreux défis causés par la différence des leurs propriétés intrinsèques. Tout au long de ce paragraphe, nous présenterons les différents défis, les conséquences ainsi que les solutions envisagées pour limiter ces défauts induits lors de l'hétéroépitaxie. En effet, on retrouve trois principaux défis à relever durant l'épitaxie des III-V sur silicium et qui se présentent sous forme de :

- > Désaccord de paramètre de maille entre les deux types de matériaux.
- Différence de polarité puisque le silicium est non polaire contrairement aux matériaux III-V qui sont polaires.
- Différence au niveau du coefficient d'expansion thermique entre les matériaux III-V et le silicium/germanium.

I.5.1 Désaccord du paramètre de maille

La différence du paramètre de maille ϵ_M présenté dans l'équation 8 est considérée comme un des paramètres clés dans la croissance de deux couches avec des matériaux différents. De ce fait, une fois la croissance d'un matériau A initiée sur un autre B possédant des paramètres de mailles différents (figure 23 (a)), la couche A va prendre le paramètre de maille de la couche B (substrat) dans le plan de croissance. Cependant, le paramètre de maille de la couche A va soit augmenter soit diminuer dans le plan normal de la croissance (a[⊥]). On parle de croissance pseudomorphique, (figure 23 (b)) puisque le matériau A est contraint et est en compression (dans notre cas puisque a_{GaAs}>a_{Si}). Plus l'épaisseur de la couche déposée augmente plus l'énergie élastique accumulée augmente jusqu'à atteindre une limite où les dislocations apparaissent pour relâcher les contraintes. On atteint alors l'épaisseur critique (h_c). (il faut savoir que cette épaisseur critique dépend essentiellement du désaccord de maille entre les deux matériaux épitaxiés [52] dans ce cas on a 4% de différence entre le GaAs et le Si). Une fois la relaxation terminée le matériau A reprend son paramètre de maille initial (figure 23(c)). On peut exprimer l'épaisseur critique avec cette relation :

$$h_c = rac{b}{8\pi f(1+
u)} \left(ln\left(rac{h_c}{b}
ight) + 1
ight)$$
 Équation 9

Avec b l'amplitude du vecteur Burgers des dislocations, v le coefficient de Poisson du matériau épitaxié et $\mathbf{f} = \frac{\mathbf{a}_{GaAs} - \mathbf{a}_{Si}}{\mathbf{a}_{Si}}$ le désaccord du paramètre de maille.



Figure 23 : Schématisation des étapes de l'épitaxie de GaAs/Si. (a) Matériaux massifs individuels (b) Croissance pseudomorphique (h < hc). (c) Croissance couche relaxée (h > hc).

D'après la relation 10 décrite auparavant, l'épaisseur pour le dépôt de GaAs/Si avant apparition des dislocations est de 1 nm. Celles-ci commencent à se propager dans la couche épitaxiée ainsi qu'à travers les différentes couches constituant les hétérostructures pour rejoindre la surface. Les dislocations ont un impact direct sur les propriétés physiques des matériaux [53]. Pour réduire la densité importante des dislocations résultante de l'épitaxie directe du GaAs sur silicium (dans notre cas estimée à 10⁹ cm⁻²) on s'est intéressé au germanium (5.65785 Å) puisqu'il possède un paramètre de maille très proche de celui du GaAs (5.653 Å). Appelée couche tampon, la couche de Ge est épitaxiée sur un substrat Si (001) nominal en utilisant une approche basse/haute température accompagnée d'un cycle thermique ou un recuit est effectué afin de minimiser la densité de dislocations. Les travaux réalisés par Yann Bogumolowicz [54]

ont pu démontré que la qualité du GaAs déposé repose principalement sur l'épaisseur de la couche Ge épitaxiée sur le substrat silicium. Plus le germanium est épais, plus la densité des dislocations diminue dans le GaAs comme dans le Ge [55] (figure 24). La densité de dislocations est estimée à environ 10^7 cm⁻² pour des couches de Ge de 2.5 µm d'épaisseur [56] même avec le grand décalage de paramètre de maille entre le germanium et le silicium.

Sample		Ge thickness (nm)		GaAs thickness (nm
A		357		268
B		560		271
C		764		273
D		969		274
E		1172		275
F		1377		275
2	2 - 2			
Sample	GaAs omega scan FWHM (arc s)	Extracted threading dislocation density in GaAs (cm ⁻²)	Ge omega scan FWHM (arc s)	Extracted thread- ing dislocation density in Ge (cm^{-2})
Sample	GaAs omega scan FWHM (arc s) 234	Extracted threading dislocation density in GaAs (cm^{-2}) 8.9 \times 10 ⁷	Ge omega scan FWHM (arc s) 266	Extracted thread- ing dislocation density in Ge (cm^{-2}) 11.5 × 10 ⁷
Sample A B	GaAs omega scan FWHM (arc s) 234 165	Extracted threading dislocation density in GaAs (cm ⁻²) 8.9×10^7 4.4×10^7	Ge omega scan FWHM (arc s) 266 185	Extracted thread- ing dislocation density in Ge (cm^{-2}) 11.5 × 10 ⁷ 5.6 × 10 ⁷
Sample A B C	GaAs omega scan FWHM (arc s) 234 165 155	Extracted threading dislocation density in GaAs (cm^{-2}) 8.9×10^7 4.4×10^7 3.9×10^7	Ge omega scan FWHM (arc s) 266 185 168	Extracted thread- ing dislocation density in Ge (cm^{-2}) 11.5 × 10 ⁷ 5.6 × 10 ⁷ 4.6 × 10 ⁷
Sample A B C D	GaAs omega scan FWHM (arc s) 234 165 155 140	Extracted threading dislocation density in GaAs (cm^{-2}) 8.9×10^7 4.4×10^7 3.9×10^7 3.2×10^7	Ge omega scan FWHM (arc s) 266 185 168 163	Extracted thread- ing dislocation density in Ge (cm^{-2}) 11.5 × 10 ⁷ 5.6 × 10 ⁷ 4.6 × 10 ⁷ 4.3 × 10 ⁷

Figure 24 : a) L'épaisseur du Ge et GaAs mesurée au centre des substrats 300 mm avec l'ellipsométrie. b) La largeur à mi-hauteur des couches de GaAs et Ge, ainsi que la densité des dislocations présente dans les deux couches.

153

 3.8×10^{7}

 2.7×10^{7}

I.5.2 Parois d'antiphase

128

F

En vue de leur différence de polarité, croître du GaAs ainsi que les matériaux III-V (polaires) sur du silicium (apolaire) entraine l'apparition d'un certain type de défauts cristallins appelés parois d'antiphase (AntiPhase Boundries APB en anglais). Possédant une structure cristalline de type diamant, le silicium est constitué de deux sous-réseaux cubiques face centrés cfc espacés d'un paramètre de maille a [1/4, 1/4, 1/4]. Quant aux matériaux III-V, ils possèdent une structure cristalline de type Zinc-Blende de même que le silicium, sauf que les matériaux III et V occupent deux sous-réseaux distincts (figure 27).



Figure 25 : Structure cristallographique di silicium et du GaAs respectivement

Dans le cas d'une surface de silicium plane, la croissance des III-V sur du silicium, se constituerait d'une suite de monocouches constituées d'éléments III et V respectivement. En réalité le silicium (001) est composé de marches monoatomiques, et donc lors de la croissance des III-V sur une telle surface, le fait de passer d'une monocouche à une deuxième crée une sorte de rupture de continuité dans les monocouches et donc la constitution des liaisons homoatomiques non désirées de type III-III et/ou V-V nommées parois d'antiphase (figure 26 b) [57].



Figure 26 : Croissance de GaAs (a) sur une surface de silicium idéale. (b) sur une surface présentant des marches monoatomiques [58]

De telles liaisons endommagent la bonne qualité cristalline des matériaux III-V, puisqu'elles se comportent comme des centres de recombinaisons non radiatives pour les porteurs. En plus, elles peuvent conduire à des dopages non intentionnels du matériau ce qui dégrade la mobilité électronique chose essentielle dans les applications en microélectronique. Il faut savoir qu'avant la croissance de la couche GaAs, on traite notre surface du silicium soit avec de l'As ou du Ga, mais majoritairement on choisit l'arsenic puisqu'il est restreint à une seule monocouche atomique, tandis que le gallium peut endommager la surface en la gravant à haute température. Avec cette méthode, on esquive la formation des APBs présentées dans la figure 26a seulement
si on possède une surface de silicium plane ce qui est contraire à la réalité, puisqu'on possède des substrats silicium (001) constitués principalement d'une suite de marches monoatomiques. On peut voir cela à travers la figure 27 où la transition d'une marche à la suivante entraine automatiquement la formation d'une paroi d'antiphase.



Figure 27 : Formation d'une paroi d'antiphase au niveau d'une marche monoatomique de silicium [58]

Pour finir, ces défauts se présentent avec une morphologie particulière lorsque les APBs atteignent la surface en formant des sillons avec quelques nanomètres de profondeur (figure 28).



Figure 28 : Présence des parois d'antiphase à la surface d'une couche GaAs/Si présentée sous forme d'une image MEB

Afin de lutter contre ces APBs, on se trouve devant plusieurs solutions. La première est celle qui repose sur l'annihilation de 2 parois à travers leurs rencontres et donc la non propagation du domaine d'antiphase [59], (figure 29) [60].



Figure 29 : Auto-annihilation de 2 parois[59]

Une autre solution envisageable pour s'affranchir des parois d'antiphase est celle d'utiliser un substrat silicium avec une surface avec des marches biatomiques (difficile à obtenir) au lieu de monoatomiques. Avec de tels substrats on n'a pas la formation des parois d'antiphase (figure 30).



Figure 30 : Croissance de GaAs sur une surface de silicium avec des marches biatomiques[58]

Afin d'obtenir des marches biatomiques et donc obtenir une croissance sans parois d'antiphase, on se dirige vers les substrats dits désorientés [61] [62]. Ces substrats forment un angle θ de 4° ou 6° avec le plan (001). Par conséquent, la largeur L des terrasses qui séparent deux marches atomiques est exprimée comme suit :

$$L = \frac{a}{4tan(\theta)}$$
 Équation 10

Où L représente la largeur de la terrasse, a le paramètre de maille du matériau et θ l'angle constitué avec le plan (001).

Les marches biatomiques peuvent être obtenues également en effectuant un traitement thermique avant la croissance sur les substrats désorientés. Toutefois, ce genre de substrats n'est pas utilisé en industrie de la microélectronique à cause de leurs différences avec les substrats nominaux dans le sens où ils possèdent des vitesses d'oxydation et de gravures différentes et donc l'exploitation des procédés déjà existants deviennent impossibles.

En collaboration avec Jean-Michel Hartmann du Cea-Leti, Yann Bogumilowicz [63] a pu développer la croissance d'un buffer GaAs sur substrat Ge/Si nominal (001) avec une désorientation de 0.5°. Il a démontré que les marches biatomiques n'étaient pas suffisantes pour obtenir une couche de GaAs sans ABPs , mais il faut que la distance entre les marches soit assez petites soit 32 nm pour une annihilation au début de la croissance dans notre cas (figure 31).



Figure 31 : Images AFM de 5 x 5 μ m² du buffer GaAs épitaxié sur du Ge/Si (001) avec trois angles de coupes différents : a) 0.1°, b) 0.3° et c) 0.5°. d) le tableau présente la densité d'APBs présente sur chaque échantillon

I.5.3 Différence du coefficient de dilatation thermique

Le coefficient de dilatation thermique des matériaux III-V est différent de celui du silicium (figure 32). A titre d'exemple les coefficients du GaAs et InAs sont respectivement $5,73 \times 10^{-6}$ °C ⁻¹ et 4,52 x 10^{-6} °C ⁻¹, contrairement à celui du silicium qui vaut 2,6 x 10^{-6} °C ⁻¹. Cet écart provoque des contraintes importantes lors du chauffage et du refroidissement des couches très épaisses. De plus, vu que les épitaxies des matériaux III-V se réalisent à haute température, des contraintes en tension apparaissent dans la couche déposée au moment du refroidissement. Avec ceci, on obtient une augmentation de l'énergie élastique emmagasinée dans la couche épaisse déposée (équation 12). Ces contraintes peuvent initier des courbures dans les substrats qui deviennent assez fragiles et difficiles en manipulation par les équipements de fabrication [64] [65]. En plus des courbures, des fissures peuvent aussi être générées [66]dans le matériau (figure 33) ce qui constitue une rupture dans la continuité de la maille cristalline.

$$E_e = 2t^2 G \frac{1-v}{1+v} f^2$$
 Équation 11

Où t représente l'épaisseur de la couche epitaxiée, G le module de cisaillement de la couche, v Le coefficient de poisson de la couche et f la déformation de la couche.



Figure 32 : Présentation du coefficient de dilatation de Si, GaAs et Ge en fonction de la température



Figure 33 : Fissures dans la couche de GaAs de (a) 2.8 µm et (b) 8 µm d'épaisseur [66]

Pour connaitre l'épaisseur maximale à déposer avant la formation des fissures, E_c représente l'énergie de formation des fissures qui est estimée comme le double de l'énergie de surface E_s d'un plan où apparaissent les dislocations, multipliée par t l'épaisseur de la couche déposée :

$$E_c = 2tE_s$$
 Équation 12

Dans le cas du GaAs les fissures se font suivant le plan (110) [67].

L'expression de l'épaisseur maximale t_c est obtenue en mettant en égalité les deux dernières équations :

$$t_c = rac{E_s(1-
u)}{G(1+
u)f^2}$$
 Équation 13

Avec f la déformation résultante de la différence des coefficients de dilatation thermique des divers matériaux (ici III-V et le silicium) sur la plage de température choisie. Cette dernière s'exprime comme suit :

$$f = (\alpha_{III-V} - \alpha_{Si})\Delta T$$
 Équation 14

De ce fait, on remarque qu'en augmentant la différence de température de croissance avec celle de refroidissement de la structure à la fin de dépôt, l'épaisseur maximale déposée diminue. Dans notre cas, les croissances utilisant un réacteur MOCVD sont généralement conçues entre 500 et 700°C, dans cette gamme de température, les fissures apparaissent dans la couche GaAs entre 3 et 5.5 μ m d'épaisseur.

Après avoir détaillé les différents défis liés à la croissance des matériaux III-V sur substrat silicium, nous présenterons l'état de l'art de la croissance des boites quantiques sur substrat GaAs et sur substrat silicium.

I.6 Etat de l'art

I.6.1 Etat de l'art des boites quantiques InAs/GaAs sur substrat GaAs (100)

Majoritairement les boites quantiques InAs/GaAs sont élaborées en utilisant la MBE comme technique de dépôt puisque cette dernière possède l'avantage du contrôle in-situ à travers la présence de la réflexion de diffraction d'électrons à haute énergie RHEED. Avec cette méthode la première épitaxie des BQs auto-organisée a eu lieu dans les années 80 par F.Houzay au CNET [68]. Les épitaxies sont en général conçues dans une plage de température allant de 450 à 550°C que cela soit par MOCVD ou MBE [69], avec des densités de boites quantiques allant de 10⁹ cm⁻² à 1.6x10¹¹ cm⁻² [70][71]. Avant de passer sur substrat silicium, des études ont été

effectuées d'abord sur substrats GaAs pour des études préliminaires ainsi qu'une bonne compréhension du système. Parmi les premiers groupes s'intéressant aux boites quantiques par MOCVD, celui de F. Heinrichsdorff et al. [72] vers les années 98 (figure 34) a démontré une densité importante de 10¹¹ cm⁻² avec une température de croissance de BQs de 480°-505 °C. Pour croitre des BQs par MOCVD avec le moins de défauts possible, il est important de contrôler les paramètres comme la température de croissance, la vitesse de croissance, l'épaisseur d'InAs et le ratio V/III [73] ainsi que le temps d'interruption après la croissance.



Figure 34 : image TEM d'une vue plane de BQs. b) image TEM en cross section de plusieurs plans de BQs [72]

I.6.1.1 Effet de la température

Les premières études effectuées ont montré que plus la température est élevée plus la taille de boites quantiques s'agrandit avec une diminution au niveau de la densité [74] (figure 35). De plus, Steimtz a reporté qu'avec la température, la formation des clusters est favorisée [75]. Ces phénomènes sont expliqués par l'augmentation de la diffusion des adatomes en surface qui est décrite par :

$$D \propto exp(-ED/kT)$$
 Équation 15

avec ED l'énergie d'activation de la diffusion en surface.

Les modèles de la diffusion cinétiques montrent l'influence de cette dernière sur la densité des BQs à travers la relation suivante [76] :

$N \propto 1/D$

Équation 16

Ainsi, il faut trouver un compromis entre la température de croissance et la densité pour avoir des BQs cristallines de bonne qualité avec des tailles assez précises pour atteindre la longueur d'onde souhaitée qui est de 1.3µm. C'est ce qu'on peut remarquer dans la figure 36 à travers l'étude effectuée par D.L. Huffaker et al. [77]. Cette corrélation peut être mise en évidence à travers l'étude de photoluminescence qu'on traitera plus tard dans cette partie.



Figure 35 : Images AFM des BQs InAs/GaAs épitaxiées par MOCVD sur substrat GaAs [77]



Figure 36 : Effet de la température sur la densité et la hauteur de BQs sur substrat GaAs

I.6.1.2 L'impact de la vitesse de croissance, l'épaisseur d'InAs et du ratio V/III

En plus de la température, la vitesse de croissance a un grand impact sur la densité obtenue que cela soit par MOCVD ou par MBE. Les groupes de D.L. Huffaker et al. [77] comme celui de Passasseo et al. [78] ont montré que la formation des BQs ne nécessite pas une vitesse de croissance élevée. En effet, la densité peut augmenter rapidement avec une vitesse de croissance élevée ce qui peut conduire à la coalescence des BQs et donc une observation d'une distribution bimodale. Ainsi les petites BQs représentent des nucleis qui n'ont pas fini de se développer.

Dans des conditions modérées de taux de croissance et de couverture en InAs (figure 37b et 37 e), le processus de nucléation se produit sur une période de temps suffisante pour permettre ainsi une distribution plus uniforme de BQs ainsi qu'une densité élevée. L'impact du ratio V/III est aussi montré à travers les images AFM 37g, h et i. Plus ce ratio est faible (figure 37g), plus la densité des grandes BQs est faible et ce à cause de l'augmentation de la migration en surface. Une fois le ratio V/III multiplié par 2 (figure 37h), la distance de migration décroit ce qui conduit à une meilleure densité de plus petites BQs.



Figure 37 : Images AFM présentant a) b) et c)couverture en InAs. D), e), f) la vitesse de croissance croissance. g), h), i) le ratio V/III des BQs sur substrat GaAs

I.6.1.3 L'interruption de croissance (Growth Interruption GRI)

Interrompre la croissance pendant une courte durée (généralement une dizaine de seconde) sous flux d'arsenic est une étape essentielle pour compléter la formation des BQs sans défauts avec une densité importante. Pendant le GRI, la distribution des atomes d'indium et de gallium continue à avoir lieu au sein des boites ainsi que dans la couche de mouillage [79]. Par

conséquent, la relaxation des fortes contraintes se produit pour minimiser l'énergie totale du système. D'autre part, le flux d'arsenic est particulièrement important dans la réduction de la quantité des défauts présents dans les BQs ainsi qu' une stabilité relative au niveau de la densité (figure 38) [80][81].



Figure 38 : spectres représentants la densité des défauts (spectre à gauche) et des BQs (spectre à droite) en fonctions de pause d'AsH3 [81]

Le GRI est également un paramètre efficace pour régler les dimensions et la composition des BQs. Une durée importante de GRI peut provoquer un décalage vers le rouge au niveau de la longueur d'onde d'émission (figure 39) en raison de la formation de larges BQs. Cet effet est basé sur la redistribution de matériaux entres les BQs via la couche de mouillage et est connu sous le nom de ripening. Durant ce processus, les petites BQs disparaissent tandis que les plus grandes BQs accumulent de la matière ce qui permet de perdre au niveau de la densité [82] [81] (figure 38). L'augmentation de la taille des BQs ainsi que le décalage en PL vers le rouge correspondant, ne fonctionne qu'à une certaine limite qui dépend essentiellement de la quantité d'indium présente dans les BQs et les paramètres de croissance utilisées[83][84]. Une fois les BQs trop grandes, des dislocations commencent à se développer comme conséquence des fortes contraintes présentes dans ces dernières. Ce point est clairement visible à travers la baisse d'intensité des spectres de photoluminescence (figure 39).



Figure 39 : Spectres de PL des BQs encapsulées avec une pause d'arsine de a) 0s, b)30s et c) 120s [81]

I.6.2 Etat de l'art des boites quantiques InAs/GaAs sur substrat Si (100)

Malgré les différents verrous rencontrés lors de l'épitaxie directe des III-V sur silicium, les boites quantiques InAs/GaAs sur substrat silicium ont suscité beaucoup d'intérêt au cours des dernières années, grâce à leurs nombreux avantages en termes de performances et de viabilité économique déjà cités dans de nombreuses applications photoniques. De ce fait, plusieurs groupes se sont intéressés à la croissance de boites quantiques InAs/GaAs sur substrat Si (001) majoritairement effectuée par MBE pour une émission à 1.3µm. Le contrôle in-situ de la taille et la forme sont bien maitrisés et ceci à travers plusieurs techniques via l'utilisation des substrats silicium désorientés de 4° ou 6° vers la direction[110] pour s'affranchir des parois d'antiphase [85][86][87] ce qui reste incompatible avec la technologie CMOS. C'est ce qu'a reporté le groupe de H. Liu sur la croissance de 5 plans de BQs d'InAs/In_{0.12}Ga_{0.88}As épitaxiés à une température de 500°C sur un buffer GaAs de 2 µm possédant une densité de dislocation de 10⁷ cm⁻² le tout déposé sur substrat Si 2 pouces désorienté de 4° vers la direction [011] (figure 40) et un ratio V/III de 5. Avec ces conditions, ils ont obtenu une densité de BQs variant de 8×10^{10} cm⁻² à 5×10^{10} cm⁻² en déposant une quantité de matière allant de 2.7 à 3.3 MC (figure 41). Cependant la hauteur des BQs augmente de 2-6 nm (2.7MC) à 4-10 nm (3.3MC) sans former de clusters.



Figure 41 : Images AFM d'échantillons des 5 plans de Boites avec un taux de dépôt d'InAs variable a) 2.7 MC, b) 3 MC et c) 3.3 MC

Afin de remédier au problème de dislocations et donc limiter les recombinaisons non radiatives résultant de la différence des paramètres de maille entre les III-V et le Si qui dégradent les performances des dispositifs, plusieurs groupes ont opté pour l'utilisation des super réseaux agissant comme des couches filtrantes efficaces contre les dislocations. Avec ces conditions, le groupe de Bowers [88] a pu obtenir une densité élevée de BQs d'InAs/InGaAs 15% de 6×10^{10} cm⁻² déposée à une température de 500°C avec un ratio V/III de 35 en déposant 2.55 MC d'InAs avec 10 super réseaux d'InGaAs/GaAs de 10/10 nm, et une densité de dislocation de 7×10^6 cm⁻² (figure 42), le tout déposé sur un substrat Si désorienté. Il faut savoir que dans la majorité des épitaxies avec des BQs, seule la couche de GaAs est déposée par MOCVD le reste des structures est généralement réalisé par MBE.



Figure 42 : a) Image AFM de BQs de 5x5xµm². b) image agrandie de a). c) Coupe TEM en cross-section de 4 plans de boites

Le groupe de Mohan Rajesh et al. [89] s'est intéressé également à la croissance des boites d'InAs/GaAs sur substrat Si désorienté 6° cette fois ci en introduisant 2µm de Ge comme couche tampon. Ce dernier possède une différence de 0.08% en terme de paramètre de maille avec le GaAs et est donc un moyen efficace pour réduire la densité de dislocations dans le GaAs qui décroit à une valeur de 3×10^8 cm⁻². Les BQs obtenues ont une densité de 4.3×10^{10} cm⁻² (figure 43), avec un diamètre et une hauteur de 36 ± 2 and 7 ± 1 nm, respectivement.



Figure 43 : a) Image AFM de 1x1 µm² des BQs InAs épitaxiées sur GaAs/Ge/Si

Dans un autre registre, pour une meilleure adaptation à la fabrication CMOS, l'utilisation de substrat silicium nominaux est privilégiée. On appelle un substrat Si nominal, tout substrat désorienté avec un angle inférieur ou égal à 0.5° . Deux groupes de l'Université Collège de Londres (UCL) [90][91] se sont associés à notre groupe de recherche pour des épitaxies maitrisées de buffer GaAs sur des substrats Si nominaux par MOCVD avant de continuer la croissance des BQs d'InAs/GaAs par MBE. Ils ont pu démontré des densités importantes de BQs de l'ordre de 3.5×10^{10} cm⁻² accompagnées de 5 plans de super réseaux d'InGaAs/GaAs de 10/10 nm pour une réduction de densité de dislocations à 5×10^7 cm⁻² (figure 44) [88].



Figure 44 : (a) Images AFM de 5μm x 5μm de GaAs/Si nominal (001). (b) spectre de PL mesuré à 300K de 5 plans de BQs InAs/GaAs épitaxiées sur substrat Si (001) et sur substrat GaAs. (c)-(d) 1 × 1 μm² Images AFM des BQs InAs/GaAs épitaxiées sur GaAs et Si (001) respectivement [92]

I.6.3 Photoluminescence

I.6.3.1 Principe de la photoluminescence

La photoluminescence est une technique de spectroscopie utilisée afin de caractériser les propriétés optiques des semi-conducteurs. Son principe de fonctionnement consiste à exciter un matériau avec une source laser (monochromatique) générant des photons d'énergie supérieure ou égale à celle de la bande interdite du matériau à analyser. De ce fait, les photons absorbés dans le semi-conducteur peuvent créer des paires électrons-trous (porteurs libres). Les électrons libres ainsi créés peuvent ensuite revenir à l'équilibre thermodynamique rapidement avant de se recombiner. Après une excitation optique, les mécanismes de recombinaison peuvent être de type non-radiatif (émission spontanée de photons).

La photoluminescence est liée au mécanisme d'émission de photon après une excitation optique du matériau semiconducteur. L'énergie de photo-excitation est toujours supérieure à la valeur du gap du matériau. Les transitions radiatives se produisent entre les états de la bande de conduction et celles de la bande de valence. Pour les matériaux massifs (bulk), la photoluminescence permet les mesures de l'énergie de bande interdite (Eg) ou les niveaux d'énergies inférieures à Eg (figure 45).



Figure 45 : Processus radiatifs dans un semi-conducteur observables par photoluminescence

Dans les hétérostructures à puits quantiques ou à boîtes quantiques, les transitions de PL se font depuis les premiers niveaux confinés dans les bandes de conduction et de valence (Figure 46).



Figure 46 : Principe de la photoluminescence

Le rendement de la PL dans les structures de semi-conducteurs notamment à base de puits ou de boites quantiques reste constant jusqu'à atteindre une gamme de température de 50-70K [93]. Plus la température augmente plus les combinaisons non radiatives sont activées tout en décroissant l'intensité de PL. La largeur à mi-hauteur (FWHM) donne des informations sur la dispersion en tailles des BQs, tandis que la position du pic d'émission nous informe sur la forme ainsi que la taille des BQs majoritaires.

Concernant l'émission des BQs InAs/GaAs, elle dépend principalement de leur dispersion en taille ainsi que de leur composition. C'est ce qu'a pu reporter H.Liu [87] avec une émission centrée à 1220 nm et 1228 nm pour les échantillons épitaxiés sur substrat Si et GaAs respectivement (figure 47a) avec une largeur à mi-hauteur de 94 nm (soit 78 meV) sur GaAs et

de 107 nm (soit 90 meV) sur substrat Si. D'autre part, on remarque que l'intensité de PL sur Si atteint 87% de celle sur substrat GaAs ce qui montre que le buffer GaAs de 2.1µm a considérablement limité la propagation des TDs dans la région active. On remarque également que plus on dépose de l'InAs (figure 47b) plus le pic de l'émission se décale vers le rouge passant ainsi de 1195 nm à 1280nm pour 3.3 MC. Ce décalage est accompagné par une amélioration d'intensité, une diminution de la valeur de FWHM qui passe de 117 à 78 nm. Ceci est corrélé avec l'évolution de la hauteur des boites qui passe de 2-6 nm (2.7ML) à 4-10 nm (3.3ML).



Figure 47 : Spectres de PL à température ambiante de 5 plans de BQs sur substrat GaAs et Si avec un taux de dépôt allant de 2.5 à 3.3 ML[87]

Une autre alternative pour atteindre l'émission à 1.3 µm est d'introduire une couche continue d'InGaAs. Cette couche peut se présenter sous forme de couche de mouillage ou même de couche d'encapsulation. Elle permet de changer l'état des contraintes dans les boites, elle conduit également à une diminution du confinement au sein des boites quantiques. Plusieurs groupes ont utilisé cette technique [94] [95], comme couche de mouillage (figure 48) (d'épaisseur 2 à 7 nm en général) avec des pourcentages d'indium allant de 10 à 50% que cela soit par MBE ou par MOCVD.



Figure 48 : Spectre de photoluminescence mesuré à 300K des BQs d'InAs/InGaAs avec différent pourcentage d'indium [94]

L'utilisation de la couche d'InGaAs par-dessus les BQs permet plus d'efficacité en ce qui concerne la capture des porteurs [96] [97], elle influence également la largeur des spectres de PL [94] ainsi que le décalage vers le rouge et une émission vers 1.3µm.



Figure 49 : Spectres de PL des BQs d'InAs/GaAs couverte par 5 nm d'InGaAs 20% [97]

I.7 Conclusion du chapitre

Tout au long de ce chapitre, on a présenté brièvement les propriétés de base des boites quantiques auto-assemblées, avant de passer à l'état de l'art des QDIPs. On s'est intéressé également aux différentes méthodes de croissance ainsi qu'à notre principale technique d'élaboration qui est la MOCVD, en vue de ses nombreux avantages. On a également présenté les différents défis au niveau matériaux rencontrés lors des épitaxies III-V sur silicium. On a fini ce premier chapitre par une présentation de l'état de l'art au niveau de ce qui se fait en épitaxie des boites quantiques InAs/GaAs que cela soit sur substrat GaAs et sur substrat silicium, sans oublier l'utilisation de la technique de photoluminescence ainsi qu'aux différentes méthodes employées pour atteindre une émission vers 1.3µm.

I.8 Bibliographies

- [1] A. I. Ekimov and A. A. Onushchenko, "Size quantization of the electron energy spectrum in a microscopic semiconductor crystal," *Jetp Lett*, vol. 40, no. 8, pp. 1136–1139, 1984.
- [2] X. Michalet *et al.*, "Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics," *Science (80-.).*, vol. 307, no. 5709, pp. 538–544, 2005.
- [3] V. L. Colvin, M. C. Schlamp, and A. P. Alivisatos, "Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer," *Nature*, vol. 370, no. 6488, pp. 354–357, 1994.
- [4] R. P. Feynman, "Simulating physics with computers," *Int. J. Theor. Phys*, vol. 21, no. 6/7, 1982.
- [5] P. W. Shor, "Scheme for reducing decoherence in quantum computer memory," *Phys. Rev. A*, vol. 52, no. 4, p. R2493, 1995.
- [6] L. Goldstein, F. Glas, J. Y. Marzin, M. N. Charasse, and G. Le Roux, "Growth by molecular beam epitaxy and characterization of InAs/GaAs strained □layer superlattices," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 47, no. 10, pp. 1099–1101, 1985.
- [7] G. Roelkens *et al.*, "III-V-on-silicon photonic devices for optical communication and sensing," in *Photonics*, 2015, vol. 2, no. 3, pp. 969–1004.
- [8] F. Kish *et al.*, "System-on-chip photonic integrated circuits," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 24, no. 1, pp. 1–20, 2017.
- [9] H. Mathieu and H. Fanet, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, vol. 5. Dunod Paris, 2001.
- [10] L. He, M. Gong, C.-F. Li, G.-C. Guo, and A. Zunger, "Highly Reduced Fine-Structure Splitting in InAs/InP Quantum Dots Offering an Efficient On-Demand Entangled 1.55μ m Photon Emitter," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, no. 15, p. 157405, 2008.
- [11] P. Michler, *Single quantum dots: Fundamentals, applications and new concepts*, vol. 90. Springer Science & Business Media, 2003.
- [12] H. Sakaki, Y. Arakawa, M. Nishioka, J. Yoshino, H. Okamoto, and N. Miura, "Light emission from zero dimensional excitons—Photoluminescence from quantum wells in strong magnetic fields," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 46, no. 1, pp. 83–85, 1985.
- [13] Y. Arakawa and H. Sakaki, "Multidimensional quantum well laser and temperature dependence of its threshold current," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 40, no. 11, pp. 939–941, 1982.
- [14] P. M. Petroff, A. Lorke, and A. Imamoglu, "Epitaxially self-assembled quantum dots," *Phys. Today*, vol. 54, no. 5, pp. 46–52, 2001.
- [15] J. M. Gérard, O. Cabrol, and B. Sermage, "InAs quantum boxes: Highly efficient radiative traps for light emitting devices on Si," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, no. 22, pp. 3123–3125, 1996.

- [16] S. Chen *et al.*, "Electrically pumped continuous-wave III–V quantum dot lasers on silicon," *Nat. Photonics*, vol. 10, no. 5, p. 307, 2016.
- [17] M. V Maximov, N. N. Ledentsov, V. M. Ustinov, Z. I. Alferov, and D. Bimberg, "GaAsbased 1.3 μm InGaAs quantum dot lasers: A status report," *J. Electron. Mater.*, vol. 29, no. 5, pp. 476–486, 2000.
- [18] V. Tasco *et al.*, "Electrically injected InGaAs/GaAs quantum-dot microcavity lightemitting diode operating at 1.3 μm and grown by metalorganic chemical vapor deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 21, pp. 4155–4157, 2004.
- [19] J. P. Van der Ziel, R. Dingle, R. C. Miller, W. Wiegmann, and W. A. Nordland Jr, "Laser oscillation from quantum states in very thin GaAs- Al0. 2Ga0. 8As multilayer structures," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 26, no. 8, pp. 463–465, 1975.
- [20] B. F. Levine, "Quantum □ well infrared photodetectors," J. Appl. Phys., vol. 74, no. 8, pp. R1–R81, 1993.
- [21] N. Kirstaedter *et al.*, "Low threshold, large T/sub o/injection laser emission from (InGa) As quantum dots," *Electron. Lett.*, vol. 30, no. 17, pp. 1416–1417, 1994.
- [22] S. Maimon, E. Finkman, G. Bahir, S. E. Schacham, J. M. Garcia, and P. M. Petroff, "Intersublevel transitions in InAs/GaAs quantum dots infrared photodetectors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 14, pp. 2003–2005, 1998.
- [23] H. C. Liu, M. Gao, J. McCaffrey, Z. R. Wasilewski, and S. Fafard, "Quantum dot infrared photodetectors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 1, pp. 79–81, 2001.
- [24] D. Pan, E. Towe, and S. Kennerly, "Normal-incidence intersubband (In, Ga) As/GaAs quantum dot infrared photodetectors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 14, pp. 1937–1939, 1998.
- [25] S.-F. Tang *et al.*, "Investigations for InAs/GaAs multilayered quantum-dot structure treated by high energy proton irradiation," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 24, pp. 7425– 7428, 2010.
- [26] V. Ryzhii, "The theory of quantum-dot infrared phototransistors," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 11, no. 5, p. 759, 1996.
- [27] J. Urayama, T. B. Norris, J. Singh, and P. Bhattacharya, "Observation of phonon bottleneck in quantum dot electronic relaxation," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, no. 21, p. 4930, 2001.
- [28] G. Bastard, "Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures," 1988.
- [29] J. Jiang *et al.*, "High detectivity InGaAs/InGaP quantum-dot infrared photodetectors grown by low pressure metalorganic chemical vapor deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 12, pp. 2166–2168, 2004.
- [30] S. Chakrabarti, A. D. Stiff-Roberts, X. H. Su, P. Bhattacharya, G. Ariyawansa, and A. G. U. Perera, "High-performance mid-infrared quantum dot infrared photodetectors," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 13, p. 2135, 2005.
- [31] J. Phillips, "Evaluation of the fundamental properties of quantum dot infrared detectors,"

J. Appl. Phys., vol. 91, no. 7, pp. 4590-4594, 2002.

- [32] P. Martyniuk, S. Krishna, and A. Rogalski, "Assessment of quantum dot infrared photodetectors for high temperature operation," *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 3, p. 34314, 2008.
- [33] D. Bordel *et al.*, "Growth of InAs/GaAs quantum dots on germanium-on-insulator-onsilicon (GeOI) substrate with high optical quality at room temperature in the 1.3 μm band," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 4, pp. 3–6, 2010, doi: 10.1063/1.3292591.
- [34] M. Rajesh *et al.*, "Growth of InAs/GaAs quantum dots on Si, Ge/Si and germanium-oninsulator-on-silicon (GeOI) substrates emitting in the 1.3 μm band for silicon photonics," *J. Cryst. Growth*, vol. 315, no. 1, pp. 114–118, 2011.
- [35] D. Liang and J. E. Bowers, "Recent progress in lasers on silicon," *Nat. Photonics*, vol. 4, no. 8, pp. 511–517, 2010.
- [36] J. Yang, P. Bhattacharya, and Z. Mi, "High-Performance \$\hbox{In}_{0.5}\hbox{Ga}_{0.5} \hbox{As/GaAs}\$ Quantum-Dot Lasers on Silicon With Multiple-Layer Quantum-Dot Dislocation Filters," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 54, no. 11, pp. 2849–2855, 2007, doi: 10.1109/ted.2007.906928.
- [37] T. Wang, H. Liu, A. Lee, F. Pozzi, and A. Seeds, "1.3-µm InAs/GaAs quantum-dot lasers monolithically grown on Si substrates," *Opt. Express*, vol. 19, no. 12, pp. 11381–11386, 2011.
- [38] H. Liu *et al.*, "Long-wavelength InAs/GaAs quantum-dot laser diode monolithically grown on Ge substrate," *Nat. Photonics*, vol. 5, no. 7, pp. 416–419, 2011.
- [39] A. D. Lee, Q. Jiang, M. Tang, Y. Zhang, A. J. Seeds, and H. Liu, "InAs/GaAs quantumdot lasers monolithically grown on Si, Ge, and Ge-on-Si substrates," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 19, no. 4, p. 1901107, 2013.
- [40] I. Sandall, J. S. Ng, J. P. R. David, C. H. Tan, T. Wang, and H. Liu, "1300 nm wavelength InAs quantum dot photodetector grown on silicon," *Opt. Express*, vol. 20, no. 10, pp. 10446–10452, 2012.
- [41] M. Jutzi, M. Berroth, G. Wöhl, M. Oehme, and E. Kasper, "Zero biased Ge-on-Si photodetector on a thin buffer with a bandwidth of 3.2 GHz at 1300 nm," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 8, no. 1–3, pp. 423–427, 2005.
- [42] Q. Li, K. W. Ng, and K. M. Lau, "Growing antiphase-domain-free GaAs thin films out of highly ordered planar nanowire arrays on exact (001) silicon," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 7, p. 72105, 2015.
- [43] Y. Wan, Q. Li, Y. Geng, B. Shi, and K. M. Lau, "InAs/GaAs quantum dots on GaAs-on-V-grooved-Si substrate with high optical quality in the 1.3 μ m band," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 8, p. 81106, 2015.
- [44] Y. Wan *et al.*, "Monolithically integrated InAs/InGaAs quantum dot photodetectors on silicon substrates," *Opt. Express*, vol. 25, no. 22, pp. 27715–27723, 2017.
- [45] J. Huang *et al.*, "Defect characterization of InAs/InGaAs quantum dot pin photodetector grown on GaAs-on-V-grooved-Si substrate," *ACS Photonics*, vol. 6, no. 5, pp. 1100–

1105, 2019.

- [46] D. Inoue *et al.*, "Low-dark current 10 Gbit/s operation of InAs/InGaAs quantum dot pin photodiode grown on on-axis (001) GaP/Si," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 113, no. 9, p. 93506, 2018.
- [47] P. B. Joyce, T. J. Krzyzewski, G. R. Bell, and T. S. Jones, "Surface morphology evolution during the overgrowth of large InAs–GaAs quantum dots," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 22, pp. 3615–3617, 2001.
- [48] H. Nishino, N. Hayasaka, and H. Okano, "Damage□free selective etching of Si native oxides using NH3/NF3 and SF6/H2O down□flow etching," J. Appl. Phys., vol. 74, no. 2, pp. 1345–1348, 1993.
- [49] H. Ogawa, T. Arai, M. Yanagisawa, T. Ichiki, and Y. Horiike, "Dry cleaning technology for removal of silicon native oxide employing hot NH3/NF3 exposure," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 8R, p. 5349, 2002.
- [50] A. Tavernier, L. Favennec, T. Chevolleau, and V. Jousseaume, "Innovative gap-fill strategy for 28 nm shallow trench isolation," *ECS Trans.*, vol. 45, no. 3, p. 225, 2012.
- [51] A. Tavernier, "Développement d'un procédé innovant pour le remplissage des tranchées d'isolation entre transistors des technologies CMOS avancées." 2014.
- [52] Y. Li and L. J. Giling, "A closer study on the self-annihilation of antiphase boundaries in GaAs epilayers," *J. Cryst. Growth*, vol. 163, no. 3, pp. 203–211, 1996.
- [53] S. F. Fang *et al.*, "Gallium arsenide and other compound semiconductors on silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 68, no. 7, pp. R31–R58, 1990.
- [54] Y. Bogumilowicz *et al.*, "Threading dislocations in GaAs epitaxial layers on various thickness Ge buffers on 300 mm Si substrates," *J. Cryst. Growth*, vol. 453, pp. 180–187, 2016.
- [55] G. Wang *et al.*, "A model of threading dislocation density in strain-relaxed Ge and GaAs epitaxial films on Si (100)," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 10, p. 102115, 2009.
- [56] J. M. Hartmann, J.-F. Damlencourt, Y. Bogumilowicz, P. Holliger, G. Rolland, and T. Billon, "Reduced pressure-chemical vapor deposition of intrinsic and doped Ge layers on Si (0 0 1) for microelectronics and optoelectronics purposes," *J. Cryst. Growth*, vol. 274, no. 1–2, pp. 90–99, 2005.
- [57] M. Yamaguchi, M. Sugo, and Y. Itoh, "Misfit stress dependence of dislocation density reduction in GaAs films on Si substrates grown by strained □layer superlattices," Appl. Phys. Lett., vol. 54, no. 25, pp. 2568–2570, 1989.
- [58] Y. Chriqui, "Intégration monolithique sur silicium d'émetteurs de lumière à base de GaAs par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques sur pseudo-substrat de Ge/Si." Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2004.
- [59] M. Kawabe and T. Ueda, "Self-annihilation of antiphase boundary in GaAs on Si (100) grown by molecular beam epitaxy," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 26, no. 6A, p. L944, 1987.
- [60] D. Vanderbilt and C. Lee, "Energetics of antiphase boundaries in GaAs," Phys. Rev. B,

vol. 45, no. 19, p. 11192, 1992.

- [61] Y. B. Bolkhovityanov and O. P. Pchelyakov, "GaAs epitaxy on Si substrates: modern status of research and engineering," *Physics-Uspekhi*, vol. 51, no. 5, p. 437, 2008.
- [62] H. K. Choi, C. A. Wang, and N. H. Karam, "GaAs based diode lasers on Si with increased lifetime obtained by using strained InGaAs active layer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 59, no. 21, pp. 2634–2635, 1991.
- [63] Y. Bogumilowicz et al., "Anti-phase boundaries-Free GaAs epilayers on 'quasinominal' Ge-buffered silicon substrates," Appl. Phys. Lett., vol. 107, no. 21, p. 212105, 2015.
- [64] D. Zhu et al., "GaN-based LEDs grown on 6-inch diameter Si (111) substrates by MOVPE," in Light-Emitting Diodes: Materials, Devices, and Applications for Solid State Lighting XIII, 2009, vol. 7231, p. 723118.
- [65] R. T. Murray, C. J. Kiely, and M. Hopkinson, "General characteristics of crack arrays in epilayers grown under tensile strain," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 15, no. 4, p. 325, 2000.
- [66] V. K. Yang, M. Groenert, C. W. Leitz, A. J. Pitera, M. T. Currie, and E. A. Fitzgerald, "Crack formation in GaAs heteroepitaxial films on Si and SiGe virtual substrates," J. Appl. Phys., vol. 93, no. 7, pp. 3859–3865, 2003.
- [67] C. Messmer and J. C. Bilello, "The surface energy of Si, GaAs, and GaP," *J. Appl. Phys.*, vol. 52, no. 7, pp. 4623–4629, 1981.
- [68] F. Houzay, C. Guille, J. M. Moison, P. Henoc, and F. Barthe, "First stages of the MBE growth of InAs on (001) GaAs," *J. Cryst. Growth*, vol. 81, no. 1–4, pp. 67–72, 1987.
- [69] V. Celibert *et al.*, "MBE growth optimization and optical spectroscopy of InAs/GaAs quantum dots emitting at 1.3 μm in single and stacked layers," *J. Cryst. Growth*, vol. 275, no. 1–2, pp. e2313–e2319, 2005.
- [70] 7 R Heitz *et al.*, "Multiphonon□relaxation processes in self□organized InAs/GaAs quantum dots," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, no. 3, pp. 361–363, 1996.
- [71] T. Finke, V. Sichkovskyi, and J. P. Reithmaier, "Optimization of size uniformity and dot density of InxGa1- xAs/GaAs quantum dots for laser applications in 1 μm wavelength range," J. Cryst. Growth, vol. 517, pp. 1–6, 2019.
- [72] F. Heinrichsdorff, A. Krost, D. Bimberg, A. O. Kosogov, and P. Werner, "Self organized defect free InAs/GaAs and InAs/InGaAs/GaAs quantum dots with high lateral density grown by MOCVD," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 123, pp. 725–728, 1998.
- [73] Y. Wan *et al.*, "Optimizations of defect filter layers for 1.3-??m InAs/GaAs quantumdot lasers monolithically grown on Si substrates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 6, pp. 307–311, 2016, doi: 10.1186/1556-276X-8-367.
- [74] J. Oshinowo, M. Nishioka, S. Ishida, and Y. Arakawa, "Highly uniform InGaAs/GaAs quantum dots (□ 15 nm) by metalorganic chemical vapor deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, no. 11, pp. 1421–1423, 1994.

- [75] E. Steimetz, F. Schienle, J.-T. Zettler, and W. Richter, "Stranski-Krastanov formation of InAs quantum dots monitored during growth by reflectance anisotropy spectroscopy and spectroscopic ellipsometry," *J. Cryst. Growth*, vol. 170, no. 1–4, pp. 208–214, 1997.
- [76] J. A. Venables and G. D. T. Spiller, "Nucleation and growth of thin films," in *Surface Mobilities on Solid Materials*, Springer, 1983, pp. 341–404.
- [77] D. L. Huffaker and S. Birudavolu, "MOCVD-grown InAs/GaAs quantum dots," in *Quantum Sensing: Evolution and Revolution from Past to Future*, 2003, vol. 4999, pp. 478–485.
- [78] A. Passaseo, G. Maruccio, M. De Vittorio, R. Rinaldi, R. Cingolani, and M. Lomascolo, "Wavelength control from 1.25 to 1.4 μ m in In x Ga 1– x As quantum dot structures grown by metal organic chemical vapor deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 10, pp. 1382–1384, 2001.
- [79] T. Walther, A. G. Cullis, D. J. Norris, and M. Hopkinson, "Nature of the Stranski-Krastanow transition during epitaxy of InGaAs on GaAs," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, no. 11, p. 2381, 2001.
- [80] K. Sears, H. H. Tan, J. Wong-Leung, and C. Jagadish, "The role of arsine in the selfassembled growth of In As/ Ga As quantum dots by metal organic chemical vapor deposition," J. Appl. Phys., vol. 99, no. 4, p. 44908, 2006.
- [81] D. L. Huffaker, S. Birudavolu, P. Wong, and S. Huang, "MOCVD-Grown InAs / GaAs Quantum Dots," vol. 4999, pp. 478–485, 2003.
- [82] K. Pötschke et al., "Ripening of self-organized InAs quantum dots," Phys. E Lowdimensional Syst. Nanostructures, vol. 21, no. 2–4, pp. 606–610, 2004.
- [83] N. Moll, M. Scheffler, and E. Pehlke, "Influence of surface stress on the equilibrium shape of strained quantum dots," *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 8, p. 4566, 1998.
- [84] V. A. Shchukin and D. Bimberg, "Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 71, no. 4, p. 1125, 1999.
- [85] R. Fischer *et al.*, "Low threshold laser operation at room temperature in GaAs/(Al, Ga) As structures grown directly on (100) Si," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, no. 20, pp. 1360– 1361, 1986.
- [86] R. Fischer *et al.*, "Material properties of high □ quality GaAs epitaxial layers grown on Si substrates," *J. Appl. Phys.*, vol. 60, no. 5, pp. 1640–1647, 1986.
- [87] H. Liu, Q. Wang, J. Chen, K. Liu, and X. Ren, "MOCVD growth and characterization of multi-stacked InAs/GaAs quantum dots on misoriented Si (100) emitting near 1.3 μm," J. Cryst. Growth, vol. 455, pp. 168–171, 2016.
- [88] J. C. Norman *et al.*, "A review of high-performance quantum dot lasers on silicon," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 55, no. 2, pp. 1–11, 2019.
- [89] M. Rajesh, M. Nishioka, and Y. Arakawa, "Electroluminescence at 1.3 μm from InAs/GaAs quantum dots monolithically grown on Ge/Si substrate by metal organic chemical vapor deposition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 55, no. 10, p. 100304, 2016.

- [90] S. Chen *et al.*, "Electrically pumped continuous-wave 1.3 μm InAs/GaAs quantum dot lasers monolithically grown on on-axis Si (001) substrates," *Opt. Express*, vol. 25, no. 5, pp. 4632–4639, 2017.
- [91] Z. Liu *et al.*, "Origin of defect tolerance in InAs/GaAs quantum dot lasers grown on silicon," *J. Light. Technol.*, vol. 38, no. 2, pp. 240–248, 2019.
- [92] S. Chen *et al.*, "Electrically pumped continuous-wave 1.3 um InAs / GaAs quantum dot lasers monolithically grown on on-axis Si (001) substrates," *Opt. Express*, vol. 25, no. 5, pp. 4632–4639, 2017.
- [93] M. M. Islam, "Photoluminescence in analysis of surface and interfaces of Semiconductor nanostructures," *Int. Lett. Chem. Phys. Astron.*, vol. 57, pp. 102–113, 2015.
- [94] V. M. Ustinov *et al.*, "InAs/InGaAs quantum dot structures on GaAs substrates emitting at 1.3 μm," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 19, pp. 2815–2817, 1999.
- [95] I. N. Kaiander *et al.*, "1.24 μ m InGaAs/GaAs quantum dot laser grown by metalorganic chemical vapor deposition using tertiarybutylarsine," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 16, pp. 2992–2994, 2004.
- [96] A. Salhi *et al.*, "High efficiency and high modal gain InAs/InGaAs/GaAs quantum dot lasers emitting at 1300 nm," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 22, no. 4, p. 396, 2007.
- [97] Z. Y. Zhang *et al.*, "Photoluminescence study of self-assembled InAs/GaAs quantum dots covered by an InAlAs and InGaAs combination layer," *J. Appl. Phys.*, vol. 92, no. 1, pp. 511–514, 2002.
- [98] C. Cornet, "propriétés électroniques, optiques et dynamiques de boites quantiques autoorganisées et couplées sur substrat InP." 2006.
- [99] I. Mukhametzhanov, Z. H. Chen, O. Baklenov, E. T. Kim, and A. Madhukar, "Optical and Photocurrent Spectroscopy Studies of Inter and Intra Band Transitions in Size Tailored InAs/GaAs Quantum Dots," *Phys. status solidi*, vol. 224, no. 3, pp. 697–702, 2001.
- [100] L. Chu, M. Arzberger, G. Böhm, and G. Abstreiter, "Influence of growth conditions on the photoluminescence of self-assembled InAs/GaAs quantum dots," J. Appl. Phys., vol. 85, no. 4, pp. 2355–2362, 1999.
- [101] J. M. Gérard, A. Lemaitre, B. Legrand, A. Ponchet, B. Gayral, and V. Thierry-Mieg, "Novel prospects for self-assembled InAs/GaAs quantum boxes," J. Cryst. Growth, vol. 201, pp. 1109–1116, 1999.
- [102] R. Ray-Djondang, "Spectroscopie optique de boîtes quantiques d'InAs sur substrats d'InP et de GaAs Nanopixel semiconducteur pour l'étude de l'influence d'un champ électrique." Lyon, INSA, 2010.
- [103] Y. Maeda, "Visible photoluminescence from nanocrystallite Ge embedded in a glassy SiO 2 matrix: evidence in support of the quantum-confinement mechanism," *Phys. Rev. B*, vol. 51, no. 3, p. 1658, 1995.
- [104] J. Johansson and W. Seifert, "Kinetics of self-assembled island formation: Part I—Island density," *J. Cryst. Growth*, vol. 234, no. 1, pp. 132–138, 2002.

- [105] F. K. LeGoues, M. C. Reuter, J. Tersoff, M. Hammar, and R. M. Tromp, "Cyclic growth of strain-relaxed islands," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 73, no. 2, p. 300, 1994.
- [106] A. A. El-Emawy *et al.*, "Formation trends in quantum dot growth using metalorganic chemical vapor deposition," *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 6, pp. 3529–3534, 2003.
- [107] R. Cipro, "Epitaxie en phase vapeur aux organom ' etalliques et caract ' erisation de semi-conducteur III-As sur substrat silicium dans une plateforme micro ' electronique Romain Cipro Romain Cipro Epitaxie en phase vapeur aux organométalliques et caractérisation de," 2016.
- [108] R. Alcotte *et al.*, "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, no. 4, p. 46101, 2016.
- [109] M. Akiyama, Y. Kawarada, and K. Kaminishi, "Growth of GaAs on Si by MOVCD," *J. Cryst. Growth*, vol. 68, no. 1, pp. 21–26, 1984.
- [110] M. Akiyama, Y. Kawarada, and K. Kaminishi, "Growth of single domain GaAs layer on (100)-oriented Si substrate by MOCVD," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 23, no. 11A, p. L843, 1984.
- [111] M.-S. Hao, J.-W. Liang, L.-X. Zheng, L.-S. Deng, Z. Xiao, and X.-W. Hu, "Photoluminescence spectrum study of the GaAs/Si epilayer grown by using a thin amorphous Si film as buffer layer," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 7B, p. L900, 1995.
- [112] M. Tachikawa, H. Mori, M. Sugo, and Y. Itoh, "Continuous GaAs film growth on epitaxial Si surface in initial stage of GaAs/Si heteroepitaxy," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 9A, p. L1252, 1993.
- [113] H. Döscher, T. Hannappel, B. Kunert, A. Beyer, K. Volz, and W. Stolz, "In situ verification of single-domain III-V on Si (100) growth via metal-organic vapor phase epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 17, p. 172110, 2008.
- [114] M. Martin *et al.*, "Toward the III–V/Si co-integration by controlling the biatomic steps on hydrogenated Si (001)," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, no. 25, p. 253103, 2016.
- [115] J. A. Carlin, S. A. Ringel, A. Fitzgerald, and M. Bulsara, "High-lifetime GaAs on Si using GeSi buffers and its potential for space photovoltaics," *Sol. energy Mater. Sol. cells*, vol. 66, no. 1–4, pp. 621–630, 2001.
- [116] J. A. Carlin, S. A. Ringel, E. A. Fitzgerald, M. Bulsara, and B. M. Keyes, "Impact of GaAs buffer thickness on electronic quality of GaAs grown on graded Ge/GeSi/Si substrates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 14, pp. 1884–1886, 2000.
- [117] J. A. Carlin, S. A. Ringel, E. A. Fitzgerald, and M. Bulsara, "High quality GaAs qrowth by MBE on Si using GeSi buffers and prospects for space photovoltaics," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 8, no. 3, pp. 323–332, 2000.
- [118] G.-L. Luo *et al.*, "High-speed GaAs metal gate semiconductor field effect transistor structure grown on a composite Ge/Ge x Si 1- x/Si substrate," *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 8, p. 84501, 2007.
- [119] S. M. Ting and Ea. Fitzgerald, "Metal-organic chemical vapor deposition of single

domain GaAs on Ge/Ge x Si 1- x/Si and Ge substrates," *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 5, pp. 2618–2628, 2000.

- [120] N. Daix *et al.*, "Towards large size substrates for III-V co-integration made by direct wafer bonding on Si," *APL Mater.*, vol. 2, no. 8, 2014, doi: 10.1063/1.4893653.
- [121] D. Choi, J. S. Harris, E. Kim, P. C. McIntyre, J. Cagnon, and S. Stemmer, "High-quality III–V semiconductor MBE growth on Ge/Si virtual substrates for metal-oxidesemiconductor device fabrication," *J. Cryst. Growth*, vol. 311, no. 7, pp. 1962–1971, 2009.
- [122] W. Hu *et al.*, "Epitaxy of In0. 01Ga0. 99As on Ge/offcut Si (001) virtual substrate," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 16, pp. 5361–5366, 2012.
- [123] M. Tang *et al.*, "1.3-µm InAs/GaAs quantum-dot lasers monolithically grown on Si substrates using InAlAs/GaAs dislocation filter layers," *Opt. Express*, vol. 22, no. 10, pp. 11528–11535, 2014.
- [124] T. Wang, H. Y. Liu, and J. J. Zhang, "Temperature-Dependent Photoluminescence Characteristics of InAs/GaAs Quantum Dots Directly Grown on Si Substrates," *Chinese Phys. Lett.*, vol. 33, no. 4, 2016, doi: 10.1088/0256-307X/33/4/044207.
- [125] T. Orzali *et al.*, "Epitaxial growth of GaSb and InAs fins on 300 mm Si (001) by aspect ratio trapping," *J. Appl. Phys.*, vol. 120, no. 8, p. 85308, 2016.
- [126] J. Hartmann, "Epitaxy of Ge Layers on Blanket and Patterned Si (001) for Nanoelectronics and Optoelectronics," in *Photonics and Electronics with Germanium*, Wiley□VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, Germany, 2015, pp. 49–76.
- [127] J. M. Hartmann and J. Aubin, "Assessment of the growth/etch back technique for the production of Ge strain-relaxed buffers on Si," J. Cryst. Growth, vol. 488, pp. 43–50, 2018, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2018.02.036.
- [128] Y. Bogumilowicz et al., "Anti-phase boundaries-Free GaAs epilayers on 'quasinominal' Ge-buffered silicon substrates," Appl. Phys. Lett., vol. 107, no. 21, 2015, doi: 10.1063/1.4935943.
- [129] H. Marchand *et al.*, "Metalorganic vapor phase epitaxial growth and structural characterization of self-assembled InAs nanometer-sized Islands on InP (001)," *J. Electron. Mater.*, vol. 26, no. 10, pp. 1205–1213, 1997.
- [130] A. Stintz, G. T. Liu, A. L. Gray, R. Spillers, S. M. Delgado, and K. J. Malloy, "Characterization of InAs quantum dots in strained In x Ga 1- x As quantum wells," J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. Process. Meas. Phenom., vol. 18, no. 3, pp. 1496–1501, 2000.
- [131] J. Roque, "Corrélation luminescence/défauts étendus dans les structures à puits quantique InGaAs épitaxiées sélectivement sur substrats Si." Grenoble Alpes, 2018.
- [132] E. Dupuy, "Croissance et spectroscopie de boîtes quantiques diluées d'InAs/InP (001) pour des applications nanophotoniques à 1, 55 μm." Ecully, Ecole centrale de Lyon, 2009.
- [133] G. D. Lian, J. Yuan, L. M. Brown, G. H. Kim, and D. A. Ritchie, "Modification of InAs

quantum dot structure by the growth of the capping layer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 1, pp. 49–51, 1998.

- [134] B. Legrand *et al.*, "Quantum box size effect on vertical self-alignment studied using cross-sectional scanning tunneling microscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 18, pp. 2608–2610, 1999.
- [135] B. Grandidier *et al.*, "Imaging the wave-function amplitudes in cleaved semiconductor quantum boxes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, no. 5, p. 1068, 2000.
- [136] A. S. Al Atem, "Ingénierie des centres colorés dans SiC pour la photonique et la solotronique." Université de Lyon, 2018.
- [137] J. Zribi, "Croissance et caractérisation des boites quantiques InAs/GaAs pour des applications photovoltaiques." Université de Sherbrooke, 2014.
- [138] G. Saint-Girons, "Épitaxie en phase vapeur aux organométalliques et caractérisations structurales et optiques de boîtes quantiques d'In (Ga) As pour l'émission autour de 1, 3 mum sur substrat de GaAs." Paris 6, 2002.
- [139] Y. P. Varshni, "Temperature dependence of the energy gap in semiconductors," *physica*, vol. 34, no. 1, pp. 149–154, 1967.
- [140] H. Y. Fan, "Temperature dependence of the energy gap in semiconductors," *Phys. Rev.*, vol. 82, no. 6, p. 900, 1951.
- [141] L. Vina, S. Logothetidis, and M. Cardona, "Temperature dependence of the dielectric function of germanium," *Phys. Rev. B*, vol. 30, no. 4, p. 1979, 1984.
- [142] M. Bayer, O. Stern, P. Hawrylak, S. Fafard, and A. Forchel, "Hidden symmetries in the energy levels of excitonic 'artificial atoms," *Nature*, vol. 405, no. 6789, p. 923, 2000.
- [143] M. Ezzedini *et al.*, "Detecting spatially localized exciton in self-organized InAs/InGaAs quantum dot superlattices: a way to improve the photovoltaic efficiency," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 12, no. 1, p. 450, 2017.
- [144] B. Alloing, C. Zinoni, L. H. Li, A. Fiore, and G. Patriarche, "Structural and optical properties of low-density and In-rich In As/ Ga As quantum dots," J. Appl. Phys., vol. 101, no. 2, p. 24918, 2007.
- [145] J. S. Kim *et al.*, "Manipulation of the structural and optical properties of InAs quantum dots by using various InGaAs structures," *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 10, pp. 6603–6606, 2003.
- [146] S. Sanguinetti, M. Henini, M. G. Alessi, M. Capizzi, P. Frigeri, and S. Franchi, "Carrier thermal escape and retrapping in self-assembled quantum dots," *Phys. Rev. B*, vol. 60, no. 11, p. 8276, 1999.
- [147] C. Lobo *et al.*, "Carrier capture and relaxation in Stranski-Krastanow In x Ga 1– x As/GaAs (311) B quantum dots," *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 4, p. 2737, 2000.
- [148] E. Harbord, P. Spencer, E. Clarke, and R. Murray, "Radiative lifetimes in undoped and p-doped InAs/GaAs quantum dots," *Phys. Rev. B*, vol. 80, no. 19, p. 195312, 2009.
- [149] D. I. Lubyshev, P. P. González Borrero, E. Marega Jr, E. Petitprez, N. La Scala Jr, and

P. Basmaji, "Exciton localization and temperature stability in self organized InAs quantum dots," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, no. 2, pp. 205–207, 1996.

- [150] X. Zhou, Y. Chen, and B. Xu, "Optical identification of electronic state levels of an asymmetric InAs/InGaAs/GaAs dot-in-well structure," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, no. 1, p. 317, 2011.
- [151] G. J. Salamo *et al.*, "Demonstration of InAs/InGaAs/GaAs Quantum Dots-in-a-Well Mid-Wave Infrared Photodetectors Grown on Silicon Substrate," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 36, no. 13. pp. 2572–2581, 2018, doi: 10.1109/jlt.2018.2811388.
- [152] S. Golovynskyi *et al.*, "Comparative study of photoelectric properties of metamorphic InAs/InGaAs and InAs/GaAs quantum dot structures," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 12, no. 1, p. 335, 2017.
- [153] W. Chen *et al.*, "Demonstration of InAs/InGaAs/GaAs quantum dots-in-a-well midwave infrared photodetectors grown on silicon substrate," *J. Light. Technol.*, vol. 36, no. 13, pp. 2572–2581, 2018.
- [154] M. Souaf *et al.*, "Investigation of the InAs/GaAs quantum dots' size: dependence on the strain reducing layer's position," *Materials (Basel).*, vol. 8, no. 8, pp. 4699–4709, 2015.
- [155] M. Califano and P. Harrison, "Presentation and experimental validation of a single-band, constant-potential model for self-assembled InAs/GaAs quantum dots," *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 16, p. 10959, 2000.
- [156] A. Salhi *et al.*, "Tailoring the optical properties of InAs/GaAs quantum dots by means of GaAsSb, InGaAs and InGaAsSb strain reducing layers," *J. Alloys Compd.*, vol. 714, pp. 331–337, 2017.
- [157] I. Vurgaftman, J. áR Meyer, and L. áR Ram-Mohan, "Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys," J. Appl. Phys., vol. 89, no. 11, pp. 5815– 5875, 2001.
- [158] K. Alshehri, A. Salhi, N. Ahamad Madhar, and B. Ilahi, "Size and Shape Evolution of GaAsSb-Capped InAs/GaAs Quantum Dots: Dependence on the Sb Content," *Crystals*, vol. 9, no. 10, p. 530, 2019.
- [159] A. V Savel'ev, M. V Maksimov, V. M. Ustinov, and R. P. Seĭsyan, "Photocurrent in selforganized InAs quantum dots in 1.3 μm InAs/InGaAs/GaAs semiconductor laser heterostructures," *Semiconductors*, vol. 40, no. 1, pp. 84–88, 2006.

Chapitre II : Croissance des boites quantiques d'InAs/GaAs

Le grand intérêt des boites quantiques d'InAs/GaAs réside dans la possibilité de contrôler une émission entre 1.1 et 1.3 µm et surtout le fait que l'émission est ponctuelle, un confinement tridimensionnel des porteurs ainsi qu'une robustesse vis-à-vis des défauts. Leur croissance est principalement gouvernée par la quantité de matière déposée qui dépend de plusieurs paramètres, la température, les flux de précurseurs gazeux qui fixent la vitesse de croissance ainsi que la nature du substrat, à savoir le GaAs et le Ge/Si dans notre cas. Afin d'atteindre l'émission à 1.3 µm notre grand enjeu est de contrôler la taille ainsi que la composition des boites quantiques (BQs) et donc l'énergie des transitions interbandes [98] [99] (chapitre I). Le système d'InAs/GaAs se caractérise par une différence de paramètres de maille importante qui est de 7 % contrairement à celle de l'InAs/InP qui est de 3 %. Cette importante valeur favorise la relaxation plastique et donc la formation de boites quantiques présentant des défauts structuraux en leur sein (chapitre I).

Durant ce chapitre, nous étudierons (i) l'élaboration des boites quantiques d'InAs/GaAs épitaxiées sur substrat GaAs et (ii) la croissance de boites quantiques InAs/GaAs épitaxiées sur substrat Ge/Si 300 mm, en utilisant la MOCVD comme outil d'épitaxie. Nous commencerons par présenter les conditions de croissance des structures étudiées durant cette thèse ainsi que leurs différentes caractéristiques.

II. La croissance des boites quantiques InAs/GaAs

II.1 Les conditions de croissances des boites quantiques InAs/GaAs sur substrat GaAs

Avant de commencer l'épitaxie du plan de boites quantiques, il est nécessaire de connaitre les paramètres clés qui influencent directement la croissance:

- Premièrement, la température de croissance reste un des paramètres clés durant la croissance puisque la mobilité des atomes sur la surface (adatomes) augmente avec la température. Plus cette dernière est élevée plus la diffusion des adatomes est favorisée plus la densité des boites quantiques diminue et leurs tailles augmentent [100].

- Deuxièmement, la vitesse de croissance qui doit être relativement faible.

- Dernièrement, le rapport V/III afin d'assurer une pression d'arsenic suffisante pour éviter la désorption des adatomes quelle que soit la pression dans le réacteur.

Il faut noter qu'en utilisant la MOCVD comme outil d'épitaxie, le suivi de la croissance reste difficile en l'absence du contrôle in-situ au sein de notre réacteur de conception industriel.

Une fois le substrat à l'intérieur du bâti d'épitaxie, on commence par préparer sa surface afin d'avoir une bonne croissance avec un minimum de défauts. Un recuit sous flux d'arsenic (TBAs) est réalisé comme étape de désoxydation pendant 1 min à une température élevée de 620 °C afin de désorber la couche d'oxyde natif déjà existante sur le substrat du GaAs commercial. Les substrats GaAs utilisés durant cette thèse ont un diamètre de 4 pouces avec une orientation dans la direction (001).

Une fois l'oxyde désorbé, on vient déposer un buffer de GaAs de 80 nm d'épaisseur toujours à une température de 620°C contrôlée par les pyromètres situés en face arrière du sucepteur en rotation. Une fois la croissance du GaAs terminée, la croissance des boites quantiques peut commencer.

Après une diminution et une stabilisation en température à la valeur souhaitée, on vient déposer, sur la base de ce qu'on a trouvé dans la littérature, 1.7 monocouche d'InAs afin de former les boites quantiques. Après ce dépôt, un recuit à la température de croissance sous un flux d'arsenic est réalisé pendant quelques dizaines de secondes afin de relaxer et de former des boites quantiques. Pour étudier leurs propriétés optiques, les BQs seront encapsulées par une couche de GaAs de 40 nm. D'autres part, pour les caractériser par microscopie à force atomique (AFM), les échantillons restent sans encapsulation et subissent un refroidissement sous arsenic avant la sortie de la chambre d'épitaxie.

II.2 La vitesse de croissance des boites quantiques InAs/GaAs

Afin de croitre les boites quantiques InAs sur substrat GaAs ou Si, il est important de déterminer la vitesse de croissance du matériau déposé pour les BQs puisque leur formation a besoin de juste quelques monocouches (MC). Avant de commencer la croissance de l'InAs, un buffer GaAs de 370 nm est déposé sur substrat silicium nominal de 0.5° à 650°C avant de baisser la température à 400°C et faire croitre une couche d'InAs pendant 600 s. Une fois la croissance terminée, la plaque est refroidie avant la sortie du réacteur. Afin de calibrer la croissance d'InAs, une mesure ex-situ est réalisée à travers une image transverse en FIB-SEM (figure 50) prise au milieu de la plaque 300 mm.



Figure 50 : Image FIB-SEM en transverse d'une couche d'InAs/GaAs/Si

L'image de la figure 50 nous montre une épaisseur d'InAs d'une dizaine de nanomètres approximativement, avec une vitesse de croissance d'InAs de 0.18 Å/s environ. Dans ce qui suivra, la croissance des boites quantiques InAs/GaAs auto-assemblées sous le mode de croissance de Stranski-Krastanov sera effectuée sur substrat GaAs 4 pouces (001) avant de passer sur substrat silicium nominal (001) 300 mm.

Tous les échantillons sont élaborés avec une pression de 5 Torr et un ratio V/III fixé à 16. Avant la croissance des BQs InAs/GaAs sur substrat GaAs, un buffer GaAs de 80 nm est épitaxié à une température de 620°C. Pour la croissance des BQs, quelques monocouches d'InAs sont déposées avant d'arrêter le précurseur TMIn pour une continuité de croissance de BQs autoassemblées. La formation des boites est affectée principalement par le temps de dépôt, le temps d'interruption après la croissance ainsi que la température de croissance. Ces paramètres vont être discutés postérieurement.

En utilisant la MOCVD comme la MBE, réduire beaucoup la température implique directement une réduction de la longueur de diffusion, et donc une augmentation de la densité des boites quantiques et vice versa [100]. D'après nos travaux ainsi que les travaux [101], on remarque une dégradation en ce qui concerne la densité du plan de boites quantiques lorsque la température augmente, passant de 1.4×10^{10} cm⁻² à 480°C à 2.4×10^8 cm⁻² à 550°C (figure 51). Dans le même temps leurs tailles latérales augmentent et passent de 20 nm à 480° C à 80 nm à une température de 550°C. Les boites quantiques de grandes tailles sont relaxées plastiquement et ne participent pas aux propriétés optiques. Ces résultats, restent donc cohérents avec les propriétés de croissances déjà discutées. Afin de limiter la vitesse de croissance tout en conservant une densité de BQs suffisante, notre croissance de plan de boites quantiques InAs/GaAs sur substrat GaAs va être effectuée dans une gamme de température entre 480°C et 550°C. D'autre part, il faut noter qu'au-dessous de 500° C, la pyrolyse des précurseurs est limitée et donc des impuretés en provenance des précurseurs principalement le carbone sont incorporées dans les couches épitaxiées et dégradent directement leurs propriétés physiques et optiques (à travers un dopage non intentionnel par exemple).



Figure 51 : Figure représentant la variation de la taille ainsi que la densité des boites quantiques en fonction de la température de croissance.

II.3 Caractérisation des échantillons étudiés sur substrats GaAs

Le tableau ci-dessous résume les conditions de croissance des principaux échantillons étudiés de boites quantiques InAs/GaAs sur substrat GaAs (001) de 4 pouces de diamètre.



Figure 52 : figure représentant la structure InAs/GaAs sur substrat GaAs (001) 4 pouces

Nom de	Température de	Densité des	Hauteur des	Largeur des
l'échantillon	croissance	BQs	BQs	BQs
QDsGaAs-1	480°C	$1.4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$	2.5±1.5 nm	20±10 nm
QDsGaAs-2	510°C	$1.2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$	10±10 nm	40±10 nm
QDsGaAs-3	520°C	$8.6 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$	12±10 nm	50±10 nm
QDsGaAs-4	530°C	$7x10^8 \text{ cm}^{-2}$	15±10 nm	60±10 nm
QDsGaAs-5	540°C	$4.1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$	18±10 nm	60±10 nm
QDsGaAs-6	550°C	$2.4 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$	15±10 nm	80±10 nm

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des échantillons épitaxiés sur substrat GaAs

II.3.1 Utilisation du microscope à force atomique (AFM)

L'AFM est principalement utilisé afin d'étudier la topographie de surface, à l'échelle nanométrique, des échantillons contenant des boites quantiques InAs/GaAs sans encapsulation. On utilise un AFM Innova de chez Bruker avec le logiciel Nanoscope pour analyser les images et connaitre la taille et la densité des BQs.

Le principe de l'AFM se résume dans les interactions entre la pointe et la surface de l'échantillon. On obtient des forces de répulsion quand la pointe est très proche de la surface et des forces d'attraction entre l'apex de la pointe et la surface lorsque l'on s'éloigne de cette dernière.

Il faut savoir que la pointe est montée sur un levier flexible appelé Cantilever. Une fois le laser réfléchi sur le levier, cela signifie que la pointe est soit proche soit loin de la surface de l'échantillon. La hauteur de la pointe doit être ajustée pour garder la même déviation du laser tout en balayant l'échantillon. Le relief est reconstruit par l'ordinateur en sauvegardant la position de l'échantillon en fonction de la hauteur de la pointe [102].



Figure 53 : Principe de l'AFM

II.3.2 Etude morphologique des échantillons étudiés sur substrat GaAs

II.3.2.1 Effet du temps de dépôt

Avant d'entamer l'étude en température, il est important de connaitre le temps de dépôt nécessaire, qui reste souvent très faible entre 5s et 60s, afin d'obtenir une faible épaisseur d'InAs. Tous ces premiers échantillons ont été épitaxiés à 480°C avec les mêmes conditions de croissance sauf le temps de dépôt qui varie de 30 s (figure 54a) à 60s (figure 54e). Pour comparer leurs morphologies, des images AFM ont été réalisées. A travers ces images, on observe qu'à 30s, les BQs ne sont pas encore formées, une fois que le temps de croissance atteint les 35s on remarque l'apparition des premières BQs mais avec une densité très faible de 2.8 x 10 9 cm⁻². La hauteur moyenne hg des dots est calculée en utilisant la formule suivante [103] :

$$log_{10}hg = \frac{\sum (nlog_{10}hn)}{N}$$
 Équation 1

Avec N le nombre total de BQs sur l'échantillon, n le nombre de boites avec la même hauteur hn. Le diamètre moyen est calculé de la même manière. Le diamètre moyen et la hauteur moyenne de l'image 54b) sont de 10 nm et 1.8 nm respectivement. En se basant sur la densité de BQs et le nombre obtenu, le volume total peut être calculé en considérant que la BQ possède une forme pyramidale. Dans le cas de la croissance des BQs auto-assemblées, une couche 2-D très fine se forme sous les BQs comme on a vu durant le premier chapitre appelée couche de mouillage.



Figure 54 : Images AFM (1x1 μm²) des BQs InAs/GaAs déposé à: a) 30 s, b) 35 s, c) 40 s, d) 45 s, e) 60 s.

La figure 54 montre l'évolution de l'épaisseur équivalente d'InAs déposée pour la croissance de la couche de mouillage et des BQs à différents temps de croissance. Il est montré que si l'épaisseur d'InAs est inférieure à 1.8 MC (figure 54a) aucune preuve de dépôt n'est observée et donc pas de transition 2D-3D apparente. Seule la couche de mouillage est formée. Une fois que l'épaisseur dépasse les 1.8 MC, les premières boites font leurs apparition (figure 54b). On considère que notre couche de mouillage mesure 2 MC environ. Pour l'échantillon c avec 40 s de dépôt, l'estimation de l'épaisseur totale déposée est de 2.4 MC soit 0.4 MC de plus comparée avec l'échantillon b avec 35 s. Cependant, l'épaisseur nominale de l'échantillon 40s est de 0.5 MC, soit 0.3 MC plus épais que le 35s qui possède 0.15 MC d'épaisseur nominal. De ce fait, l'épaisseur de la couche de mouillage des échantillons réalisés à 35 et 40s est de 2 et 1.9 MC respectivement comme montré dans la figure 6. La raison pour laquelle l'épaisseur de la couche de mouillage diminue en faveur de l'épaisseur nominale des boites des échantillons b) et c)

montre qu'une partie du matériau InAs s'est décomposée de la couche de mouillage et a été transférée vers les boites durant leurs formations. Une décomposition similaire a été observé par J.Johansson et al. en 2002 [104]. La raison pour laquelle le matériau d'InAs se transfère de la couche de mouillage aux boites est principalement causée par la contrainte présente dans la couche de mouillage qui se relaxe en formant plus de BQs [84]. Toutefois, si le temps de dépôt d'InAs atteint les 60 s, l'InAs déposé devient excessif, les boites d'InAs ne supportent plus la contrainte et donc les dislocations apparaissent à l'interface entre les boites et la surface du substrat [105]. C'est ce qu'on remarque dans la figure 54e où les BQs sont assez larges avec une densité plus faible que celles des autres échantillons.



Figure 55 : Consommation d'InAs durant la couche de mouillage et la croissance des BQs à différents temps de dépôt d'InAs

A partir de cette étude de temps de dépôt, on a pu démontrer que ce dernier est un paramètre crucial pour la croissance des boites uniformes et nous avons pu fixer ce temps à 40 s comme pour toutes nos futures croissances.

II.3.2.2 Effet du temps d'interruption de la croissance

Afin d'étudier l'effet du temps d'interruption sur la croissance des BQs, deux échantillons ont été étudiés à une température de 450°C avec un temps de dépôt de 40 s, avec les mêmes conditions de croissance à l'exception du temps d'interruption qui est de 0 et 30 s (figure 56) respectivement. Durant ce temps d'interruption sous arsenic, la température du réacteur était gardée constante, i.e. 450°C. Après cette étape, on procède au refroidissement toujours sous flux d'arsenic afin de sortir la plaque du réacteur.




Les mesures AFM réalisées sur les deux échantillons ont montré une différence au niveau de la hauteur et du diamètre des BQs, puisqu'on a enregistré pour ces deux paramètres des valeurs de 60 nm et 3 nm respectivement pour une interruption de 0s contre 10 nm et 2 nm respectivement pour 30 s d'arrêt. On peut ainsi conclure, que la formation des boites est sensible au temps d'interruption.

En utilisant 30 s d'arrêt, on se trouve devant la formation d'une double distribution de BQs avec une apparition de quelques clusters qui se forment pour relâcher la contrainte en consommant le matériau de la couche de mouillage. Dans le but d'améliorer la densité ainsi que l'uniformité des boites, l'étude en température sera effectuée dans le paragraphe suivant avec un temps d'interruption de 30s.

II.3.2.3 Effet de la température sur la croissance

Dans ce paragraphe, on s'intéresse à la caractérisation morphologique des échantillons en utilisant l'AFM comme méthode précise afin de mesurer la taille des objets étudiés, à condition que ces derniers ne soient pas encapsulés. Pour cette étude, nous commençons par nous intéresser aux différents échantillons élaborés à une température de 480°C.



Figure 57 : Images AFM (1x1 μm²) du : (a) centre et (b) du mi-rayon de la plaque des boites quantiques d'InAs/GaAs épitaxié à une température de 480°C avec un temps de dépôt de 40 s

Les BQs se forment et leur densité atteint 1.4×10^{10} cm⁻². Le diamètre moyen ainsi que la hauteur moyenne des BQs est de 20 ± 10 nm et une hauteur moyenne de 2.5 ± 1.5 nm .



Figure 58 : Diagrammes représentants (a) les diamètres et (b) les hauteurs des boites quantiques de l'échantillon à 480°C

Le deuxième échantillon contenant toujours un seul plan de boites est épitaxié à 510°C (figure 59) :



Figure 59 : Images AFM (5x5 μm²) du : (a) centre et (b) du mi-rayon de la plaque des boites quantiques d'InAs/GaAs épitaxié à une température de 510°C avec un temps de dépôt de 40 s



Figure 60 : Diagrammes représentants (a) les diamètres et (b) les hauteurs des boites quantiques de l'échantillon à 510°C

Au-delà de 500°C la densité commence à diminuer en atteignant $1.2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ avec une température de 510°C.

Nous étudions toujours l'effet de la température en l'augmentant de 10°C (520°C). La densité continue à diminuer en atteignant une valeur de 8.6×10^8 cm⁻² (figure 61) avec des dimensions approximatives de 50±10 nm en diamètre moyen et une hauteur moyenne de 12±10nm (figure

62). Avec l'augmentation en température, la taille des dots augmente parallèlement avec la diminution de la densité.



Figure 61 : Images AFM (5x5 μm²) du : (a) centre et (b) du mi-rayon de la plaque des boites quantiques d'InAs/GaAs épitaxié à une température de 520°C avec un temps de dépôt de 40 s



Figure 62 : Diagrammes représentants (a) les diamètres et (b) les hauteurs des boites quantiques de l'échantillon à 520°C

A une température de 530°C la densité baisse à $7x10^8$ cm⁻² et la taille des boites augmente à 60 ±10 nm comme diamètre moyen et à 15±10 nm en hauteur moyenne. Une double distribution de population de boites apparait comme on peut le voir dans les figures ci-dessous:



Figure 63 : Images AFM (5x5 μm²) du : (a) centre et (b) du mi-rayon de la plaque des boites quantiques d'InAs/GaAs épitaxié à une température de 530°C avec un temps de dépôt de 40 s



Figure 64 : Diagrammes représentants (a) les diamètres et (b) les hauteurs des boites quantiques de l'échantillon à 530°C

En continuant d'augmenter la température à 540°C, on mesure une densité moyenne de 4.1×10^8 cm⁻² avec un diamètre moyen de 60 ± 10 nm et une hauteur moyenne de 18 ± 10 nm.



Figure 66 : Images AFM (5x5 μm²) du : (a) centre et (b) du mi-rayon de la plaque des boites quantiques d'InAs/GaAs épitaxié à une température de 540°C avec un temps de dépôt de 40 s



Figure 65 : Diagrammes représentants (a) les diamètres et (b) les hauteurs des boites quantiques de l'échantillon à 540°C

Finissons notre étude avec un dernier échantillon épitaxié à 550° C avec le même temps de croissance de 40 s où la double distribution est très apparente avec une densité qui s'affaiblit à 2 x 10^8 cm⁻² avec un diamètre des boites quantiques relaxés atteignant 100 ± 10 nm et une hauteur moyenne de 30 ± 10 nm, contre un diamètre 80 ± 10 nm et une hauteur moyenne de 15 ± 10 nm (figure 68) pour les dots restants.



Figure 67 : Images AFM (5x5 μm²) du : (a) centre et (b) du mi-rayon de la plaque des boites quantiques d'InAs/GaAs épitaxié à une température de 550°C avec un temps de dépôt de 40 s



Figure 68 : Diagrammes représentants (a) les diamètres et (b) les hauteurs des boites quantiques de l'échantillon à 550°C

En faisant varier la température, on remarque une diminution au niveau de la densité ainsi qu'une augmentation au niveau de la taille, ceci est dû essentiellement à une diffusion plus importante des atomes à température élevée [106]. Il ne faut pas oublier également qu'avec la température et un temps de dépôt fixé à 40 s, la vitesse de croissance augmente également et donc l'épaisseur de l'InAs déposée n'est plus la même à chaque fois.

La distribution et la déviation au niveau de la hauteur et du diamètre des BQs en fonction de la température (figure 69) montre que lorsque la température augmente la distribution en taille s'élargit. Ce qui conduit à des boites de plus grandes tailles ainsi qu'une bimodalité au niveau des tailles.



Figure 69 : Courbe représentant le diamètre et la hauteur des BQs en fonction de la température

Sur substrat GaAs, on a démontré des densités qui vont de $1.2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ à 510°C à $2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ à une température de croissance de 550°C avec des tailles des dots qui augmentent tout en créant ainsi une double population à partir de 520°C .

Avant d'épitaxier les boites quantiques d'InAs/GaAs sur substrat silicium, on s'intéresse à l'épitaxie du GaAs sur silicium, puisque cette dernière se heurte à des défauts dus principalement au désaccord important du paramètre de maille entre les deux matériaux (4.1 %) qui provoque l'apparition d'une densité importante de dislocations (10⁹ cm⁻²), ainsi qu'une différence de polarité responsable de l'apparition des parois d'antiphase. Des optimisations de cette couche ont déjà été effectuées au laboratoire dans les travaux de thèses de Romain Cipro et de Reynald Alcotte [107][108], nous ferons donc un résumé des principaux points clés conduisant à réduire la densité de défauts cristallins dans des couches de GaAs épitaxiées directement sur silicium.

II.4 Intégration du GaAs sur silicium

II.4.1 Croissance directe sur silicium

La croissance du GaAs/Si(100) s'effectue en deux étapes. La première étape consiste à croitre une couche de nucléation avant de monter en température et réaliser une couche GaAs semblable à une homoépitaxie GaAs/GaAs [109][110][111][112]. En revanche la préparation de surface du silicium s'avère essentielle afin de s'affranchir des parois d'antiphase tout en appliquant un recuit à haute température avec une pression proche de la pression atmosphérique.

Au début de la croissance sur substrat silicium nominal, ce dernier est sous flux d'arsenic TBAs à une température entre 350°C et 450°C afin de saturer la surface en arsenic. Au début de l'épitaxie du GaAs sur silicium, des ilôts tridimensionnels (3D) se forment selon le mode de croissance Volmer-Weber (VW) pour diminuer l'énergie de surface. En utilisant une température assez basse, la diffusion des atomes est limitée et les ilôts sont de petites tailles avec une densité importante ce qui impacte directement la formation des dislocations qui a lieu au sein de cette couche. La couche de nucléation dans notre cas présente une épaisseur de 35 nm.



Figure 70 : Comparaison entre une nucléation du GaAs à basse température et à haute température. Les traits en noirs représentent les dislocations alors que les points en noirs à la surface GaAs/Si sont des dislocations résultant de l'adaptation des différents

Après l'étape de nucléation on vient déposer une couche de 400 nm de GaAs (homoépitaxie) à une haute température entre 600°C et 700°C (thèse Romain Cipro [107]). Cette méthode (recuit du silicium + nucléation à basse température + dépôt à haute température) nous permet certes d'avoir une couche de GaAs sans parois d'antiphase mais avec une densité importante de défauts structuraux et de dislocations allant jusqu'à 10⁹ cm⁻² pour une épaisseur de 500 nm de GaAs. Ces défauts sont des sites préférentiels de recombinaison non radiative des porteurs ce qui détériore drastiquement les propriétés de nos boites quantiques.

Dans la suite de cette partie nous nous intéresserons aux différentes méthodes développées dans le but de diminuer la densité des défauts pour nos couches 2D durant la croissance.

II.4.2 Croissance des couches 2D sur une pleine plaque

La croissance pleine plaque s'effectue avec ou sans couches tampons en suivant un procédé en deux étapes.

II.4.2.1 Epitaxie du GaAs sur des couches tampons

On utilise une couche tampon afin d'ajuster le paramètre de maille entre les matériaux III-V (dans notre cas le GaAs) et le silicium. A travers, ces couches intermédiaires, on trouve celles avec une composition constante et donc avec un paramètre de maille constant et celles avec un paramètre de maille variable

- Couche tampon graduelle (pseudo-substrat) :

La composition de ces couches est variable puisqu'on fait varier leur paramètre de maille afin de l'ajuster avec le buffer GaAs. Avec cette méthode, le matériau relaxe avec une réduction significative au niveau de la densité des dislocations. Un des alliages les plus utilisés pour l'épitaxie du GaAs sur silicium est le SiGe [115][116][117][118][119] qui est beaucoup utilisé notamment dans les applications photovoltaïques [116][117][119]. Ceci se fait en variant le ratio Si/Ge de façon continue tout au long de la croissance, ce qui mène à l'obtention de couches avec des paramètres de maille proches du GaAs. Comme exemple, on illustre les travaux de Carlin et al. [115] qui ont épitaxié 0.5 μ m de GaAs sur une couche tampon constituée de 10 μ m de SiGe tout en utilisant un substrat silicium avec une désorientation de 6° pour pallier au problème des parois d'antiphase. Sauf qu'avec cette méthode, un inconvénient majeur apparait c'est celui de l'épaisseur de la couche tampon (ici 10 μ m) donc un temps et un coût de dépôt élevés avec notamment des courbures au niveau des couches causées par la différence du coefficient thermique de chaque matériau.



Figure 71 : Vue en coupe du GaAs/SiGe/Si avec une désorientation de 6°

- Couche tampon avec un paramètre de maille constant (composition constante) :

Combiner les avantages des III-V et du silicium est un des challenges des chercheurs durant ces 20 dernières années notamment l'épitaxie d'une couche de GaAs sur silicium (001). En effet, la différence du paramètre de maille entre le GaAs et le Si qui est de 4% conduit à la formation de dislocations, et la différence de coefficient de dilatation thermique entre ces deux matériaux engendre des fissures en cas d'épitaxie de couches épaisses de GaAs (plusieurs microns). Le Ge possède un paramètre de maille et un coefficient de dilatation qui sont proches de ceux du GaAs, c'est pour cela, utiliser une couche de Ge comme couche tampon est idéal pour une croissance avec une densité limitée de défauts [120] [63].



Figure 72 : Evolution des coefficients de dilatation thermique du silicium, du germanium et du GaAs[66].

C'est ce qui est présenté dans la figure 73 avec 400 nm de GaAs épitaxié sur 2 μ m de germanium en utilisant un substrat silicium désorienté de 4° dans le but d'éviter les parois d'antiphase [121].



Figure 73 : Coupe TEM du buffer GaAs une couche tampon de Ge le tout épitaxié sur un substrat Si avec une désorientation de 4°

Un autre exemple est donné dans la figure 74 où le GaAs contient 1% d'indium (In_{0.01}Ga_{0.99}As) afin d'avoir le même paramètre de maille que le germanium. Cette couche d'(In)GaAs mesure 1.5 μ m d'épaisseur sur la couche tampon du germanium qui elle mesure 1 μ m, le tout déposé sur un substrat Si avec une désorientation de 7° [122]. Avec ceci, on enregistre une densité dislocation de 10⁶ cm⁻² dans la couche d'(In)GaAs.



Figure 74 : Couche d'InGaAs épitaxiée sur une couche tampon Ge [13]

En général, utiliser les couches tampons est une des différentes solutions pour améliorer la qualité des matériaux III-V sur substrat silicium et qui permet principalement une réduction importante au niveau de la densité de dislocations, et donc une obtention de couches avec une bonne qualité cristalline ainsi que des propriétés intéressantes. Cependant, l'utilisation de couches épaisses peut détériorer la qualité du matériau à cause des fissures.

II.4.2.2 Croissance directe sur silicium

Les filtres à dislocations (Defects Filter Layers DFL) appelés aussi les super réseaux sont un moyen pour réduire la densité de dislocations au sein de la couche du GaAs sans passer par des couches intermédiaires épaisses. Ils sont généralement composés de couches fines (GaAs/InGaAs, GaAs/InAlAs...) contraintes qui bloquent/courbent les dislocations avant d'atteindre la surface (figure 75). Les chercheurs ont démontré une densité de dislocations de 10^6 cm⁻² dans une couche de 3µm de GaAs [123].



Figure 75 : coupe TEM d'un super réseau : (a) InGaAs/GaAs et (b) InAlAs/GaAs. (c) L'effet du nombre des filtres à dislocations sur la densité de ces dernières.

D'autre part, l'utilisation de cette approche de croissance en deux étapes accompagnée de cycles thermiques (TCA) et/ou l'utilisation des super réseaux peut réduire considérablement la densité de dislocations qui dépend essentiellement de l'épaisseur du GaAs déposée.

II.4.3 Croissance sélective

La croissance sélective appelée également croissance localisée a pour but de faire croitre le GaAs dans différentes formes de cavités sur le substrat. Avec cette technique, la réduction au niveau de la densité des défauts est assurée principalement à cause de la forme des motifs. Epitaxier sélectivement une couche de GaAs avec une bonne qualité cristalline se fait selon le principe de l'ART (Aspect Ratio Trapping ou en français : piégeage par le rapport d'aspect) figure 76.

Cette technique bloque la propagation des dislocations générées à l'interface GaAs/Si grâce au confinement du III-V entre les murs d'oxyde de silicium (SiO₂) (figure 77). Avec cette méthode, les dislocations s'annihilent dans les cavités SiO₂, ainsi on obtient un GaAs au sommet des motifs avec une densité de dislocations limitée.



Figure 76 : Schéma de la croissance sélective par ART (Les défauts générés sont représentés en traits noirs)



Figure 77 : Coupe en TEM de la croissance sélective du GaAs sur silicium

D'autre part, afin d'obtenir des empilements sans parois d'antiphase, plusieurs groupes ont opté pour l'utilisation de la croissance sur des plans (111) du silicium en fond de la cavité et cela à travers une gravure du substrat en forme de V qui se fait avant le dépôt appelée également V-groove. En associant l'ART et l'utilisation des substrat Si en V-groove[124], le groupe d'Orzali et al. [125] a épitaxié des empilements InAs/GaAs et GaSb/GaAs sans parois d'antiphase (figure 78).





Certes, l'épitaxie sélective accompagnée de l'utilisation des substrats Si en V-groove reste une approche intéressante pour la croissance des empilements avec une densité limitée de défauts ainsi que des caractéristiques physiques encourageants sur substrat silicium. Toutefois, cette méthode nécessite diverses étapes technologiques en amont de la croissance, dans le but de graver le substrat et de le structurer.

Dans cette section, on a présenté les différents moyens employés pour faire face aux grandes densités de dislocations présentes dans le GaAs/Si. Dans notre cas, on a décidé de prendre le problème à la source et ainsi remédier à la différence entre le GaAs et le Si en réalisant une

couche tampon de Ge d'une épaisseur de 1.5 µm dans un autre bâti du CEA-Leti avant le passage dans la MOCVD pour une croissance des couches restantes à base d'arsenic.

II.4.4 Croissance de la couche tampon Ge/Si

L'épitaxie du Germanium est réalisée par Jean Michel Hartmann au CEA-Leti en utilisant un bâti d'Epi Centura de dépôt chimique en phase vapeur et à pression réduite (RP-CVD) de chez Applied Materials. Le germane GeH4 est utilisé comme précurseur de germanium, ce dernier est dilué à 2% dans l'hydrogène, tandis que le rapport massique F(GeH4)/F(H2) est fixé à 10^{-3} . Les substrats utilisés sont des substrats 300 mm de Si (001) nominaux avec une désorientation de 0.5° (limite du substrat nominal) vers l'une des directions <110>.

Le dépôt se fait en utilisant l'approche haute température (750°C, 20 Torr)/basse température (400°C, 100 Torr)[126] en parallèle d'un cycle thermique sous H₂ pour minimiser la densité de dislocations [127]. Le germanium obtenu avec cette méthode est lisse avec une rugosité quadratique moyenne (RMS) de 0.8 nm pour une surface de 20x20 μ m² et une densité de dislocations de 10⁷ cm⁻² (figure 79).



Figure 79 : a) Images AFM (20x20 μm²) présentant la surface des 1.5μm de Germanium épitaxié sur substrat silicium (001) 300 mm nominal b) 5x5 μm² image AFM du GaAs épitaxié sur Ge/Si.

Une fois le germanium épitaxié, le substrat est transféré dans le module de nettoyage Siconi attaché au réacteur de la MOCVD afin de retirer l'oxyde natif de la surface. Il est ensuite transporté sous vide vers la chambre de croissance où 300 nm de GaAs est épitaxié sans parois d'antiphase avec une température comprise entre 500°C et 700°C, une pression entre 20 et 100 Torr et une densité de dislocations de 10⁷ cm⁻² (figure 79 (b))(processus développé par Yann Bogumilowicz) [128].

La partie active constituée de boites quantiques InAs/GaAs est ensuite épitaxiée à haute température (520°C), pour éviter la présence de carbone, pendant 30 s avec un temps

d'interruption de croissance de 30 s sous flux d'arsenic afin de permettre la formation complète des ilots et d'améliorer leur uniformité en taille et en forme. Il faut savoir que le temps d'interruption de croissance a un rôle crucial dans la formation puisqu'il a été démontré que plus le temps d'arrêt est grand plus la densité baisse et plus la taille des dots augmente (même effet que la température) [129]. Marchand et al. ont démontré que l'uniformité en taille était réduite pour un temps d'arrêt de 30 s alors qu'une relaxation plastique de quelques BQs se produit pour un temps de recuit au-delà de 160 s.

Nos boites sont intégrées dans une couche constituée d'InGaAs 13% de 2 nm (figure 80) qui vient changer l'état de contrainte des BQs, conduit à une diminution de l'énergie de confinement à l'intérieur des boites, ainsi qu'une diffusion du Ga dans les boites.





II.4.5 L'impact de la couche d'InGaAs sur la croissance des BQs

Dans les images AFM présentées dans la figure 81 l'image (a) présente la croissance des BQs d'InAs/GaAs sans utilisation de couche d'InGaAs sur substrat Ge/Si, alors que l'image (b) présente aussi un dépôt avec 2 nm d'InGaAs 13%. La première différence remarquée est celle de la densité qui est de 10⁸ cm⁻² sans la couche d'InGaAs et de 6 x 10⁹ cm⁻² avec InGaAs 13% avec une température de croissance de 520°C pour les deux échantillons.



Figure 81 : Boites quantiques InAs/GaAs sans utilisation d'InGaAs. (b) Utilisation d'InGaAs durant la croissance des boites quantiques

Au niveau de la taille des boites obtenues on rejoint les travaux du groupe A. Stintz et al. [130] où ils ont également démontré une augmentation au niveau de la taille des boites en utilisant une couche d'InGaAs (25nm et 2nm en diamètre et en hauteur respectivement avec InGaAs contre 20 nm et 1.5 nm respectivement sans InGaAs). Cependant l'utilisation d'une couche d'InGaAs impacte directement le confinement au sein des BQs en le réduisant et donc une diminution de l'énergie de transition interbande. Le dépôt de 2 nm d'InGaAs 13% sur le GaAs ne forme pas les nanostructures 3D puisque le désaccord de maille entre ces deux couches est faible. De ce fait, le mode de croissance Stranski-Krastanov n'a pas lieu. En effet, cette couche d'InGaAs est pseudomorphique mais emmagasine une forte énergie élastique. La formation des nanostructures 3D intervient au moment de déposer les quelques monocouches d'InAs fortement contraintes. Ces quelques MC relaxent élastiquement tout en formant des ilots tridimensionnels.

II.4.6 Etude morphologique des échantillons sur substrat Ge/Si

La figure82 montre les images AFM de BQs InAs prises en trois points distincts du substrat 300 mm afin d'évaluer l'uniformité du dépôt. La densité atteint 6 x 10^9 cm⁻² au centre et au mirayon de la plaque ainsi que 5 x 10^9 cm⁻² au bord du substrat Si (001) nominal 300 mm.



Figure 82 : Images AFM 1x1 μm² des boites quantiques InAs/GaAs non encapsulée du : (a)centre, (b) mirayon et (c) bord du substrat Ge/Si nominal 300mm

Les dimensions moyennes des BQs vont de 1.5 nm à 5 nm en hauteur maximum et de 20 à 40 nm en diamètre (figure 83).



Figure 83 : Diagrammes représentants (a) les diamètres et (b) les hauteurs des boites quantiques de l'échantillon à 520°C

II.4.6.1 Microscope électronique à Transmission (MET)

Afin de déterminer la taille de nos boites avec une grande précision ainsi que la présence ou non des dislocations au sein de nos boites quantiques, on s'est intéressés à la caractérisation par le microscope électronique à transmission.

Le microscope électronique à transmission (TEM pour Transmission Electron Microscope) (figure 84) fonctionne en utilisant les électrons. Normalement les électrons sont accélérés de quelques keV afin de traverser la lame mince déjà préparée auparavant [131]. Une image de résolution nanométrique est ensuite obtenue grâce à l'interaction électrons transmis et échantillon étudié.



Figure 84 : Principe du TEM [36]

Dans la suite de ce travail, un TEM FEI TECNAI est utilisé avec une tension d'accélération de 30 keV. Des coupes en section transverses ont été réalisées sur l'empilement contenant une couche d'InGaAs 13%. Ces images sont présentées dans la figure 85 sous forme de lentilles sphériques sans dislocations. Elles possèdent un diamètre de base de l'ordre 30 nm ainsi qu'une hauteur de l'ordre de 5 nm. Le contraste noir apparaissant autour des dots est dû à la contrainte dans les BQs d'InAs dans le GaAs. On remarque également la présence de la couche de mouillage d'épaisseur égale à 1 nm. Ces images TEM viennent appuyer les résultats déjà obtenus à travers l'AFM.



Figure 85 : Coupe en TEM des boites quantiques InAs/GaAs épitaxié sur un substrat Ge/Si (001) nominal de 300 mm

Une analyse utilisant la technique STEM-EDX (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopie (Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie)) a été effectuée au centre de la plaque Si 300 mm sur une boite InAs/GaAs isolée. Avec cette technique (figure 86) on remarque que nos boites quantiques sont composées d'InGaAs plutôt que d'InAs.



Figure 86 : Analyse d'une boite quantique InAs/GaAs isolée par la technique STEM-EDX

II.5 Conclusion du chapitre

A travers ce chapitre, on a pu caractériser morphologiquement les boites quantiques InAs/GaAs sur substrat GaAs de 4 pouces ainsi que sur substrat Ge/Si 300 mm nominal avec une désorientation maximal de 0.5° épitaxiés par MOCVD. Ainsi, on a pu démontrer également une densité importante ($\approx 10^9$ cm⁻²) des boites quantiques sur les deux substrats avec une homogénéité ainsi qu'une uniformité des BQs tout au long du substrat 300 mm. Dans le chapitre suivant, on s'intéressera à la caractérisation des BQs sur substrat GaAs ainsi que sur substrat Ge/Si nominal de 300 mm de diamètre.

II.6 Bibliographie

- [1] A. I. Ekimov and A. A. Onushchenko, "Size quantization of the electron energy spectrum in a microscopic semiconductor crystal," *Jetp Lett*, vol. 40, no. 8, pp. 1136–1139, 1984.
- [2] X. Michalet *et al.*, "Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics," *Science (80-.).*, vol. 307, no. 5709, pp. 538–544, 2005.
- [3] V. L. Colvin, M. C. Schlamp, and A. P. Alivisatos, "Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer," *Nature*, vol. 370, no. 6488, pp. 354–357, 1994.
- [4] R. P. Feynman, "Simulating physics with computers," *Int. J. Theor. Phys*, vol. 21, no. 6/7, 1982.
- [5] P. W. Shor, "Scheme for reducing decoherence in quantum computer memory," *Phys. Rev. A*, vol. 52, no. 4, p. R2493, 1995.
- [6] L. Goldstein, F. Glas, J. Y. Marzin, M. N. Charasse, and G. Le Roux, "Growth by molecular beam epitaxy and characterization of InAs/GaAs strained-layer superlattices," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 47, no. 10, pp. 1099–1101, 1985.
- [7] G. Roelkens *et al.*, "III-V-on-silicon photonic devices for optical communication and sensing," in *Photonics*, 2015, vol. 2, no. 3, pp. 969–1004.
- [8] F. Kish *et al.*, "System-on-chip photonic integrated circuits," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 24, no. 1, pp. 1–20, 2017.
- [9] H. Mathieu and H. Fanet, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, vol. 5. Dunod Paris, 2001.
- [10] L. He, M. Gong, C.-F. Li, G.-C. Guo, and A. Zunger, "Highly Reduced Fine-Structure Splitting in InAs/InP Quantum Dots Offering an Efficient On-Demand Entangled 1.55μ m Photon Emitter," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, no. 15, p. 157405, 2008.
- [11] P. Michler, *Single quantum dots: Fundamentals, applications and new concepts*, vol. 90. Springer Science & Business Media, 2003.
- [12] H. Sakaki, Y. Arakawa, M. Nishioka, J. Yoshino, H. Okamoto, and N. Miura, "Light emission from zero-dimensional excitons—Photoluminescence from quantum wells in strong magnetic fields," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 46, no. 1, pp. 83–85, 1985.
- [13] Y. Arakawa and H. Sakaki, "Multidimensional quantum well laser and temperature dependence of its threshold current," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 40, no. 11, pp. 939–941, 1982.
- [14] P. M. Petroff, A. Lorke, and A. Imamoglu, "Epitaxially self-assembled quantum dots," *Phys. Today*, vol. 54, no. 5, pp. 46–52, 2001.
- [15] J. M. Gérard, O. Cabrol, and B. Sermage, "InAs quantum boxes: Highly efficient radiative traps for light emitting devices on Si," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, no. 22, pp. 3123–3125, 1996.

- [16] S. Chen *et al.*, "Electrically pumped continuous-wave III–V quantum dot lasers on silicon," *Nat. Photonics*, vol. 10, no. 5, p. 307, 2016.
- [17] M. V Maximov, N. N. Ledentsov, V. M. Ustinov, Z. I. Alferov, and D. Bimberg, "GaAsbased 1.3 μm InGaAs quantum dot lasers: A status report," *J. Electron. Mater.*, vol. 29, no. 5, pp. 476–486, 2000.
- [18] V. Tasco *et al.*, "Electrically injected InGaAs/GaAs quantum-dot microcavity lightemitting diode operating at 1.3 μm and grown by metalorganic chemical vapor deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 21, pp. 4155–4157, 2004.
- [19] J. P. Van der Ziel, R. Dingle, R. C. Miller, W. Wiegmann, and W. A. Nordland Jr, "Laser oscillation from quantum states in very thin GaAs- Al0. 2Ga0. 8As multilayer structures," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 26, no. 8, pp. 463–465, 1975.
- [20] B. F. Levine, "Quantum-well infrared photodetectors," *J. Appl. Phys.*, vol. 74, no. 8, pp. R1–R81, 1993.
- [21] N. Kirstaedter *et al.*, "Low threshold, large T/sub o/injection laser emission from (InGa) As quantum dots," *Electron. Lett.*, vol. 30, no. 17, pp. 1416–1417, 1994.
- [22] S. Maimon, E. Finkman, G. Bahir, S. E. Schacham, J. M. Garcia, and P. M. Petroff, "Intersublevel transitions in InAs/GaAs quantum dots infrared photodetectors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 14, pp. 2003–2005, 1998.
- [23] H. C. Liu, M. Gao, J. McCaffrey, Z. R. Wasilewski, and S. Fafard, "Quantum dot infrared photodetectors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 1, pp. 79–81, 2001.
- [24] D. Pan, E. Towe, and S. Kennerly, "Normal-incidence intersubband (In, Ga) As/GaAs quantum dot infrared photodetectors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 14, pp. 1937–1939, 1998.
- [25] S.-F. Tang *et al.*, "Investigations for InAs/GaAs multilayered quantum-dot structure treated by high energy proton irradiation," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 24, pp. 7425– 7428, 2010.
- [26] V. Ryzhii, "The theory of quantum-dot infrared phototransistors," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 11, no. 5, p. 759, 1996.
- [27] J. Urayama, T. B. Norris, J. Singh, and P. Bhattacharya, "Observation of phonon bottleneck in quantum dot electronic relaxation," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, no. 21, p. 4930, 2001.
- [28] G. Bastard, "Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures," 1988.
- [29] J. Jiang *et al.*, "High detectivity InGaAs/InGaP quantum-dot infrared photodetectors grown by low pressure metalorganic chemical vapor deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 12, pp. 2166–2168, 2004.
- [30] S. Chakrabarti, A. D. Stiff-Roberts, X. H. Su, P. Bhattacharya, G. Ariyawansa, and A. G. U. Perera, "High-performance mid-infrared quantum dot infrared photodetectors," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 13, p. 2135, 2005.
- [31] J. Phillips, "Evaluation of the fundamental properties of quantum dot infrared detectors,"

J. Appl. Phys., vol. 91, no. 7, pp. 4590-4594, 2002.

- [32] P. Martyniuk, S. Krishna, and A. Rogalski, "Assessment of quantum dot infrared photodetectors for high temperature operation," *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 3, p. 34314, 2008.
- [33] D. Bordel *et al.*, "Growth of InAs/GaAs quantum dots on germanium-on-insulator-onsilicon (GeOI) substrate with high optical quality at room temperature in the 1.3 μm band," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 4, pp. 3–6, 2010, doi: 10.1063/1.3292591.
- [34] M. Rajesh *et al.*, "Growth of InAs/GaAs quantum dots on Si, Ge/Si and germanium-oninsulator-on-silicon (GeOI) substrates emitting in the 1.3 μm band for silicon photonics," *J. Cryst. Growth*, vol. 315, no. 1, pp. 114–118, 2011.
- [35] D. Liang and J. E. Bowers, "Recent progress in lasers on silicon," *Nat. Photonics*, vol. 4, no. 8, pp. 511–517, 2010.
- [36] J. Yang, P. Bhattacharya, and Z. Mi, "High-Performance \$\hbox{In}_{0.5}\hbox{Ga}_{0.5} \hbox{As/GaAs}\$ Quantum-Dot Lasers on Silicon With Multiple-Layer Quantum-Dot Dislocation Filters," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 54, no. 11, pp. 2849–2855, 2007, doi: 10.1109/ted.2007.906928.
- [37] T. Wang, H. Liu, A. Lee, F. Pozzi, and A. Seeds, "1.3-µm InAs/GaAs quantum-dot lasers monolithically grown on Si substrates," *Opt. Express*, vol. 19, no. 12, pp. 11381–11386, 2011.
- [38] H. Liu *et al.*, "Long-wavelength InAs/GaAs quantum-dot laser diode monolithically grown on Ge substrate," *Nat. Photonics*, vol. 5, no. 7, pp. 416–419, 2011.
- [39] A. D. Lee, Q. Jiang, M. Tang, Y. Zhang, A. J. Seeds, and H. Liu, "InAs/GaAs quantumdot lasers monolithically grown on Si, Ge, and Ge-on-Si substrates," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 19, no. 4, p. 1901107, 2013.
- [40] I. Sandall, J. S. Ng, J. P. R. David, C. H. Tan, T. Wang, and H. Liu, "1300 nm wavelength InAs quantum dot photodetector grown on silicon," *Opt. Express*, vol. 20, no. 10, pp. 10446–10452, 2012.
- [41] M. Jutzi, M. Berroth, G. Wöhl, M. Oehme, and E. Kasper, "Zero biased Ge-on-Si photodetector on a thin buffer with a bandwidth of 3.2 GHz at 1300 nm," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 8, no. 1–3, pp. 423–427, 2005.
- [42] Q. Li, K. W. Ng, and K. M. Lau, "Growing antiphase-domain-free GaAs thin films out of highly ordered planar nanowire arrays on exact (001) silicon," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 7, p. 72105, 2015.
- [43] Y. Wan, Q. Li, Y. Geng, B. Shi, and K. M. Lau, "InAs/GaAs quantum dots on GaAs-on-V-grooved-Si substrate with high optical quality in the 1.3 μ m band," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 8, p. 81106, 2015.
- [44] Y. Wan *et al.*, "Monolithically integrated InAs/InGaAs quantum dot photodetectors on silicon substrates," *Opt. Express*, vol. 25, no. 22, pp. 27715–27723, 2017.
- [45] J. Huang *et al.*, "Defect characterization of InAs/InGaAs quantum dot pin photodetector grown on GaAs-on-V-grooved-Si substrate," *ACS Photonics*, vol. 6, no. 5, pp. 1100–

1105, 2019.

- [46] D. Inoue *et al.*, "Low-dark current 10 Gbit/s operation of InAs/InGaAs quantum dot pin photodiode grown on on-axis (001) GaP/Si," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 113, no. 9, p. 93506, 2018.
- [47] P. B. Joyce, T. J. Krzyzewski, G. R. Bell, and T. S. Jones, "Surface morphology evolution during the overgrowth of large InAs–GaAs quantum dots," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 22, pp. 3615–3617, 2001.
- [48] H. Nishino, N. Hayasaka, and H. Okano, "Damage-free selective etching of Si native oxides using NH3/NF3 and SF6/H2O down-flow etching," *J. Appl. Phys.*, vol. 74, no. 2, pp. 1345–1348, 1993.
- [49] H. Ogawa, T. Arai, M. Yanagisawa, T. Ichiki, and Y. Horiike, "Dry cleaning technology for removal of silicon native oxide employing hot NH3/NF3 exposure," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 8R, p. 5349, 2002.
- [50] A. Tavernier, L. Favennec, T. Chevolleau, and V. Jousseaume, "Innovative gap-fill strategy for 28 nm shallow trench isolation," *ECS Trans.*, vol. 45, no. 3, p. 225, 2012.
- [51] A. Tavernier, "Développement d'un procédé innovant pour le remplissage des tranchées d'isolation entre transistors des technologies CMOS avancées." 2014.
- [52] Y. Li and L. J. Giling, "A closer study on the self-annihilation of antiphase boundaries in GaAs epilayers," *J. Cryst. Growth*, vol. 163, no. 3, pp. 203–211, 1996.
- [53] S. F. Fang *et al.*, "Gallium arsenide and other compound semiconductors on silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 68, no. 7, pp. R31–R58, 1990.
- [54] Y. Bogumilowicz *et al.*, "Threading dislocations in GaAs epitaxial layers on various thickness Ge buffers on 300 mm Si substrates," *J. Cryst. Growth*, vol. 453, pp. 180–187, 2016.
- [55] G. Wang *et al.*, "A model of threading dislocation density in strain-relaxed Ge and GaAs epitaxial films on Si (100)," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 10, p. 102115, 2009.
- [56] J. M. Hartmann, J.-F. Damlencourt, Y. Bogumilowicz, P. Holliger, G. Rolland, and T. Billon, "Reduced pressure-chemical vapor deposition of intrinsic and doped Ge layers on Si (0 0 1) for microelectronics and optoelectronics purposes," *J. Cryst. Growth*, vol. 274, no. 1–2, pp. 90–99, 2005.
- [57] M. Yamaguchi, M. Sugo, and Y. Itoh, "Misfit stress dependence of dislocation density reduction in GaAs films on Si substrates grown by strained-layer superlattices," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 54, no. 25, pp. 2568–2570, 1989.
- [58] Y. Chriqui, "Intégration monolithique sur silicium d'émetteurs de lumière à base de GaAs par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques sur pseudo-substrat de Ge/Si." Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2004.
- [59] M. Kawabe and T. Ueda, "Self-annihilation of antiphase boundary in GaAs on Si (100) grown by molecular beam epitaxy," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 26, no. 6A, p. L944, 1987.
- [60] D. Vanderbilt and C. Lee, "Energetics of antiphase boundaries in GaAs," Phys. Rev. B,

vol. 45, no. 19, p. 11192, 1992.

- [61] Y. B. Bolkhovityanov and O. P. Pchelyakov, "GaAs epitaxy on Si substrates: modern status of research and engineering," *Physics-Uspekhi*, vol. 51, no. 5, p. 437, 2008.
- [62] H. K. Choi, C. A. Wang, and N. H. Karam, "GaAs-based diode lasers on Si with increased lifetime obtained by using strained InGaAs active layer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 59, no. 21, pp. 2634–2635, 1991.
- [63] Y. Bogumilowicz et al., "Anti-phase boundaries–Free GaAs epilayers on 'quasinominal' Ge-buffered silicon substrates," Appl. Phys. Lett., vol. 107, no. 21, p. 212105, 2015.
- [64] D. Zhu et al., "GaN-based LEDs grown on 6-inch diameter Si (111) substrates by MOVPE," in Light-Emitting Diodes: Materials, Devices, and Applications for Solid State Lighting XIII, 2009, vol. 7231, p. 723118.
- [65] R. T. Murray, C. J. Kiely, and M. Hopkinson, "General characteristics of crack arrays in epilayers grown under tensile strain," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 15, no. 4, p. 325, 2000.
- [66] V. K. Yang, M. Groenert, C. W. Leitz, A. J. Pitera, M. T. Currie, and E. A. Fitzgerald, "Crack formation in GaAs heteroepitaxial films on Si and SiGe virtual substrates," J. Appl. Phys., vol. 93, no. 7, pp. 3859–3865, 2003.
- [67] C. Messmer and J. C. Bilello, "The surface energy of Si, GaAs, and GaP," *J. Appl. Phys.*, vol. 52, no. 7, pp. 4623–4629, 1981.
- [68] F. Houzay, C. Guille, J. M. Moison, P. Henoc, and F. Barthe, "First stages of the MBE growth of InAs on (001) GaAs," *J. Cryst. Growth*, vol. 81, no. 1–4, pp. 67–72, 1987.
- [69] V. Celibert *et al.*, "MBE growth optimization and optical spectroscopy of InAs/GaAs quantum dots emitting at 1.3 μm in single and stacked layers," *J. Cryst. Growth*, vol. 275, no. 1–2, pp. e2313–e2319, 2005.
- [70] 7 R Heitz *et al.*, "Multiphonon-relaxation processes in self-organized InAs/GaAs quantum dots," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, no. 3, pp. 361–363, 1996.
- [71] T. Finke, V. Sichkovskyi, and J. P. Reithmaier, "Optimization of size uniformity and dot density of InxGa1- xAs/GaAs quantum dots for laser applications in 1 μm wavelength range," J. Cryst. Growth, vol. 517, pp. 1–6, 2019.
- [72] F. Heinrichsdorff, A. Krost, D. Bimberg, A. O. Kosogov, and P. Werner, "Self organized defect free InAs/GaAs and InAs/InGaAs/GaAs quantum dots with high lateral density grown by MOCVD," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 123, pp. 725–728, 1998.
- [73] Y. Wan *et al.*, "Optimizations of defect filter layers for 1.3-??m InAs/GaAs quantumdot lasers monolithically grown on Si substrates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 6, pp. 307–311, 2016, doi: 10.1186/1556-276X-8-367.
- [74] J. Oshinowo, M. Nishioka, S. Ishida, and Y. Arakawa, "Highly uniform InGaAs/GaAs quantum dots (~ 15 nm) by metalorganic chemical vapor deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, no. 11, pp. 1421–1423, 1994.

- [75] E. Steimetz, F. Schienle, J.-T. Zettler, and W. Richter, "Stranski-Krastanov formation of InAs quantum dots monitored during growth by reflectance anisotropy spectroscopy and spectroscopic ellipsometry," *J. Cryst. Growth*, vol. 170, no. 1–4, pp. 208–214, 1997.
- [76] J. A. Venables and G. D. T. Spiller, "Nucleation and growth of thin films," in *Surface Mobilities on Solid Materials*, Springer, 1983, pp. 341–404.
- [77] D. L. Huffaker and S. Birudavolu, "MOCVD-grown InAs/GaAs quantum dots," in *Quantum Sensing: Evolution and Revolution from Past to Future*, 2003, vol. 4999, pp. 478–485.
- [78] A. Passaseo, G. Maruccio, M. De Vittorio, R. Rinaldi, R. Cingolani, and M. Lomascolo, "Wavelength control from 1.25 to 1.4 μ m in In x Ga 1- x As quantum dot structures grown by metal organic chemical vapor deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 10, pp. 1382–1384, 2001.
- [79] T. Walther, A. G. Cullis, D. J. Norris, and M. Hopkinson, "Nature of the Stranski-Krastanow transition during epitaxy of InGaAs on GaAs," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, no. 11, p. 2381, 2001.
- [80] K. Sears, H. H. Tan, J. Wong-Leung, and C. Jagadish, "The role of arsine in the selfassembled growth of In As/ Ga As quantum dots by metal organic chemical vapor deposition," J. Appl. Phys., vol. 99, no. 4, p. 44908, 2006.
- [81] D. L. Huffaker, S. Birudavolu, P. Wong, and S. Huang, "MOCVD-Grown InAs / GaAs Quantum Dots," vol. 4999, pp. 478–485, 2003.
- [82] K. Pötschke et al., "Ripening of self-organized InAs quantum dots," Phys. E Lowdimensional Syst. Nanostructures, vol. 21, no. 2–4, pp. 606–610, 2004.
- [83] N. Moll, M. Scheffler, and E. Pehlke, "Influence of surface stress on the equilibrium shape of strained quantum dots," *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 8, p. 4566, 1998.
- [84] V. A. Shchukin and D. Bimberg, "Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 71, no. 4, p. 1125, 1999.
- [85] R. Fischer *et al.*, "Low threshold laser operation at room temperature in GaAs/(Al, Ga) As structures grown directly on (100) Si," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, no. 20, pp. 1360– 1361, 1986.
- [86] R. Fischer *et al.*, "Material properties of high-quality GaAs epitaxial layers grown on Si substrates," *J. Appl. Phys.*, vol. 60, no. 5, pp. 1640–1647, 1986.
- [87] H. Liu, Q. Wang, J. Chen, K. Liu, and X. Ren, "MOCVD growth and characterization of multi-stacked InAs/GaAs quantum dots on misoriented Si (100) emitting near 1.3 μm," J. Cryst. Growth, vol. 455, pp. 168–171, 2016.
- [88] J. C. Norman *et al.*, "A review of high-performance quantum dot lasers on silicon," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 55, no. 2, pp. 1–11, 2019.
- [89] M. Rajesh, M. Nishioka, and Y. Arakawa, "Electroluminescence at 1.3 μm from InAs/GaAs quantum dots monolithically grown on Ge/Si substrate by metal organic chemical vapor deposition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 55, no. 10, p. 100304, 2016.

- [90] S. Chen *et al.*, "Electrically pumped continuous-wave 1.3 μm InAs/GaAs quantum dot lasers monolithically grown on on-axis Si (001) substrates," *Opt. Express*, vol. 25, no. 5, pp. 4632–4639, 2017.
- [91] Z. Liu *et al.*, "Origin of defect tolerance in InAs/GaAs quantum dot lasers grown on silicon," *J. Light. Technol.*, vol. 38, no. 2, pp. 240–248, 2019.
- [92] S. Chen *et al.*, "Electrically pumped continuous-wave 1.3 um InAs / GaAs quantum dot lasers monolithically grown on on-axis Si (001) substrates," *Opt. Express*, vol. 25, no. 5, pp. 4632–4639, 2017.
- [93] M. M. Islam, "Photoluminescence in analysis of surface and interfaces of Semiconductor nanostructures," *Int. Lett. Chem. Phys. Astron.*, vol. 57, pp. 102–113, 2015.
- [94] V. M. Ustinov *et al.*, "InAs/InGaAs quantum dot structures on GaAs substrates emitting at 1.3 μm," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 19, pp. 2815–2817, 1999.
- [95] I. N. Kaiander *et al.*, "1.24 μ m InGaAs/GaAs quantum dot laser grown by metalorganic chemical vapor deposition using tertiarybutylarsine," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 16, pp. 2992–2994, 2004.
- [96] A. Salhi *et al.*, "High efficiency and high modal gain InAs/InGaAs/GaAs quantum dot lasers emitting at 1300 nm," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 22, no. 4, p. 396, 2007.
- [97] Z. Y. Zhang *et al.*, "Photoluminescence study of self-assembled InAs/GaAs quantum dots covered by an InAlAs and InGaAs combination layer," *J. Appl. Phys.*, vol. 92, no. 1, pp. 511–514, 2002.
- [98] C. Cornet, "propriétés électroniques, optiques et dynamiques de boites quantiques autoorganisées et couplées sur substrat InP." 2006.
- [99] I. Mukhametzhanov, Z. H. Chen, O. Baklenov, E. T. Kim, and A. Madhukar, "Optical and Photocurrent Spectroscopy Studies of Inter-and Intra-Band Transitions in Size-Tailored InAs/GaAs Quantum Dots," *Phys. status solidi*, vol. 224, no. 3, pp. 697–702, 2001.
- [100] L. Chu, M. Arzberger, G. Böhm, and G. Abstreiter, "Influence of growth conditions on the photoluminescence of self-assembled InAs/GaAs quantum dots," J. Appl. Phys., vol. 85, no. 4, pp. 2355–2362, 1999.
- [101] J. M. Gérard, A. Lemaitre, B. Legrand, A. Ponchet, B. Gayral, and V. Thierry-Mieg, "Novel prospects for self-assembled InAs/GaAs quantum boxes," J. Cryst. Growth, vol. 201, pp. 1109–1116, 1999.
- [102] R. Ray-Djondang, "Spectroscopie optique de boîtes quantiques d'InAs sur substrats d'InP et de GaAs Nanopixel semiconducteur pour l'étude de l'influence d'un champ électrique." Lyon, INSA, 2010.
- [103] Y. Maeda, "Visible photoluminescence from nanocrystallite Ge embedded in a glassy SiO 2 matrix: evidence in support of the quantum-confinement mechanism," *Phys. Rev. B*, vol. 51, no. 3, p. 1658, 1995.
- [104] J. Johansson and W. Seifert, "Kinetics of self-assembled island formation: Part I—Island density," *J. Cryst. Growth*, vol. 234, no. 1, pp. 132–138, 2002.

- [105] F. K. LeGoues, M. C. Reuter, J. Tersoff, M. Hammar, and R. M. Tromp, "Cyclic growth of strain-relaxed islands," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 73, no. 2, p. 300, 1994.
- [106] A. A. El-Emawy *et al.*, "Formation trends in quantum dot growth using metalorganic chemical vapor deposition," *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 6, pp. 3529–3534, 2003.
- [107] R. Cipro, "Epitaxie en phase vapeur aux organom ' etalliques et caract ' erisation de semi-conducteur III-As sur substrat silicium dans une plateforme micro ' electronique Romain Cipro Romain Cipro Epitaxie en phase vapeur aux organométalliques et caractérisation de," 2016.
- [108] R. Alcotte *et al.*, "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, no. 4, p. 46101, 2016.
- [109] M. Akiyama, Y. Kawarada, and K. Kaminishi, "Growth of GaAs on Si by MOVCD," J. *Cryst. Growth*, vol. 68, no. 1, pp. 21–26, 1984.
- [110] M. Akiyama, Y. Kawarada, and K. Kaminishi, "Growth of single domain GaAs layer on (100)-oriented Si substrate by MOCVD," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 23, no. 11A, p. L843, 1984.
- [111] M.-S. Hao, J.-W. Liang, L.-X. Zheng, L.-S. Deng, Z. Xiao, and X.-W. Hu, "Photoluminescence spectrum study of the GaAs/Si epilayer grown by using a thin amorphous Si film as buffer layer," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 7B, p. L900, 1995.
- [112] M. Tachikawa, H. Mori, M. Sugo, and Y. Itoh, "Continuous GaAs film growth on epitaxial Si surface in initial stage of GaAs/Si heteroepitaxy," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 9A, p. L1252, 1993.
- [113] H. Döscher, T. Hannappel, B. Kunert, A. Beyer, K. Volz, and W. Stolz, "In situ verification of single-domain III-V on Si (100) growth via metal-organic vapor phase epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 17, p. 172110, 2008.
- [114] M. Martin *et al.*, "Toward the III–V/Si co-integration by controlling the biatomic steps on hydrogenated Si (001)," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, no. 25, p. 253103, 2016.
- [115] J. A. Carlin, S. A. Ringel, A. Fitzgerald, and M. Bulsara, "High-lifetime GaAs on Si using GeSi buffers and its potential for space photovoltaics," *Sol. energy Mater. Sol. cells*, vol. 66, no. 1–4, pp. 621–630, 2001.
- [116] J. A. Carlin, S. A. Ringel, E. A. Fitzgerald, M. Bulsara, and B. M. Keyes, "Impact of GaAs buffer thickness on electronic quality of GaAs grown on graded Ge/GeSi/Si substrates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 14, pp. 1884–1886, 2000.
- [117] J. A. Carlin, S. A. Ringel, E. A. Fitzgerald, and M. Bulsara, "High quality GaAs qrowth by MBE on Si using GeSi buffers and prospects for space photovoltaics," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 8, no. 3, pp. 323–332, 2000.
- [118] G.-L. Luo *et al.*, "High-speed GaAs metal gate semiconductor field effect transistor structure grown on a composite Ge/Ge x Si 1- x/Si substrate," *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 8, p. 84501, 2007.
- [119] S. M. Ting and Ea. Fitzgerald, "Metal-organic chemical vapor deposition of single

domain GaAs on Ge/Ge x Si 1- x/Si and Ge substrates," J. Appl. Phys., vol. 87, no. 5, pp. 2618–2628, 2000.

- [120] N. Daix *et al.*, "Towards large size substrates for III-V co-integration made by direct wafer bonding on Si," *APL Mater.*, vol. 2, no. 8, 2014, doi: 10.1063/1.4893653.
- [121] D. Choi, J. S. Harris, E. Kim, P. C. McIntyre, J. Cagnon, and S. Stemmer, "High-quality III–V semiconductor MBE growth on Ge/Si virtual substrates for metal-oxidesemiconductor device fabrication," *J. Cryst. Growth*, vol. 311, no. 7, pp. 1962–1971, 2009.
- [122] W. Hu *et al.*, "Epitaxy of In0. 01Ga0. 99As on Ge/offcut Si (001) virtual substrate," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 16, pp. 5361–5366, 2012.
- [123] M. Tang *et al.*, "1.3-µm InAs/GaAs quantum-dot lasers monolithically grown on Si substrates using InAlAs/GaAs dislocation filter layers," *Opt. Express*, vol. 22, no. 10, pp. 11528–11535, 2014.
- [124] T. Wang, H. Y. Liu, and J. J. Zhang, "Temperature-Dependent Photoluminescence Characteristics of InAs/GaAs Quantum Dots Directly Grown on Si Substrates," *Chinese Phys. Lett.*, vol. 33, no. 4, 2016, doi: 10.1088/0256-307X/33/4/044207.
- [125] T. Orzali *et al.*, "Epitaxial growth of GaSb and InAs fins on 300 mm Si (001) by aspect ratio trapping," *J. Appl. Phys.*, vol. 120, no. 8, p. 85308, 2016.
- [126] J. Hartmann, "Epitaxy of Ge Layers on Blanket and Patterned Si (001) for Nanoelectronics and Optoelectronics," in *Photonics and Electronics with Germanium*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, Germany, 2015, pp. 49–76.
- [127] J. M. Hartmann and J. Aubin, "Assessment of the growth/etch back technique for the production of Ge strain-relaxed buffers on Si," J. Cryst. Growth, vol. 488, pp. 43–50, 2018, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2018.02.036.
- [128] Y. Bogumilowicz et al., "Anti-phase boundaries-Free GaAs epilayers on 'quasinominal' Ge-buffered silicon substrates," Appl. Phys. Lett., vol. 107, no. 21, 2015, doi: 10.1063/1.4935943.
- [129] H. Marchand *et al.*, "Metalorganic vapor phase epitaxial growth and structural characterization of self-assembled InAs nanometer-sized Islands on InP (001)," *J. Electron. Mater.*, vol. 26, no. 10, pp. 1205–1213, 1997.
- [130] A. Stintz, G. T. Liu, A. L. Gray, R. Spillers, S. M. Delgado, and K. J. Malloy, "Characterization of InAs quantum dots in strained In x Ga 1- x As quantum wells," J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. Process. Meas. Phenom., vol. 18, no. 3, pp. 1496–1501, 2000.
- [131] J. Roque, "Corrélation luminescence/défauts étendus dans les structures à puits quantique InGaAs épitaxiées sélectivement sur substrats Si." Grenoble Alpes, 2018.
- [132] E. Dupuy, "Croissance et spectroscopie de boîtes quantiques diluées d'InAs/InP (001) pour des applications nanophotoniques à 1, 55 μm." Ecully, Ecole centrale de Lyon, 2009.
- [133] G. D. Lian, J. Yuan, L. M. Brown, G. H. Kim, and D. A. Ritchie, "Modification of InAs

quantum dot structure by the growth of the capping layer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 1, pp. 49–51, 1998.

- [134] B. Legrand *et al.*, "Quantum box size effect on vertical self-alignment studied using cross-sectional scanning tunneling microscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 18, pp. 2608–2610, 1999.
- [135] B. Grandidier *et al.*, "Imaging the wave-function amplitudes in cleaved semiconductor quantum boxes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, no. 5, p. 1068, 2000.
- [136] A. S. Al Atem, "Ingénierie des centres colorés dans SiC pour la photonique et la solotronique." Université de Lyon, 2018.
- [137] J. Zribi, "Croissance et caractérisation des boites quantiques InAs/GaAs pour des applications photovoltaiques." Université de Sherbrooke, 2014.
- [138] G. Saint-Girons, "Épitaxie en phase vapeur aux organométalliques et caractérisations structurales et optiques de boîtes quantiques d'In (Ga) As pour l'émission autour de 1, 3 mum sur substrat de GaAs." Paris 6, 2002.
- [139] Y. P. Varshni, "Temperature dependence of the energy gap in semiconductors," *physica*, vol. 34, no. 1, pp. 149–154, 1967.
- [140] H. Y. Fan, "Temperature dependence of the energy gap in semiconductors," *Phys. Rev.*, vol. 82, no. 6, p. 900, 1951.
- [141] L. Vina, S. Logothetidis, and M. Cardona, "Temperature dependence of the dielectric function of germanium," *Phys. Rev. B*, vol. 30, no. 4, p. 1979, 1984.
- [142] M. Bayer, O. Stern, P. Hawrylak, S. Fafard, and A. Forchel, "Hidden symmetries in the energy levels of excitonic 'artificial atoms," *Nature*, vol. 405, no. 6789, p. 923, 2000.
- [143] M. Ezzedini *et al.*, "Detecting spatially localized exciton in self-organized InAs/InGaAs quantum dot superlattices: a way to improve the photovoltaic efficiency," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 12, no. 1, p. 450, 2017.
- [144] B. Alloing, C. Zinoni, L. H. Li, A. Fiore, and G. Patriarche, "Structural and optical properties of low-density and In-rich In As/ Ga As quantum dots," J. Appl. Phys., vol. 101, no. 2, p. 24918, 2007.
- [145] J. S. Kim *et al.*, "Manipulation of the structural and optical properties of InAs quantum dots by using various InGaAs structures," *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 10, pp. 6603–6606, 2003.
- [146] S. Sanguinetti, M. Henini, M. G. Alessi, M. Capizzi, P. Frigeri, and S. Franchi, "Carrier thermal escape and retrapping in self-assembled quantum dots," *Phys. Rev. B*, vol. 60, no. 11, p. 8276, 1999.
- [147] C. Lobo *et al.*, "Carrier capture and relaxation in Stranski-Krastanow In x Ga 1– x As/GaAs (311) B quantum dots," *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 4, p. 2737, 2000.
- [148] E. Harbord, P. Spencer, E. Clarke, and R. Murray, "Radiative lifetimes in undoped and p-doped InAs/GaAs quantum dots," *Phys. Rev. B*, vol. 80, no. 19, p. 195312, 2009.
- [149] D. I. Lubyshev, P. P. González-Borrero, E. Marega Jr, E. Petitprez, N. La Scala Jr, and

P. Basmaji, "Exciton localization and temperature stability in self-organized InAs quantum dots," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, no. 2, pp. 205–207, 1996.

- [150] X. Zhou, Y. Chen, and B. Xu, "Optical identification of electronic state levels of an asymmetric InAs/InGaAs/GaAs dot-in-well structure," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, no. 1, p. 317, 2011.
- [151] G. J. Salamo *et al.*, "Demonstration of InAs/InGaAs/GaAs Quantum Dots-in-a-Well Mid-Wave Infrared Photodetectors Grown on Silicon Substrate," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 36, no. 13. pp. 2572–2581, 2018, doi: 10.1109/jlt.2018.2811388.
- [152] S. Golovynskyi *et al.*, "Comparative study of photoelectric properties of metamorphic InAs/InGaAs and InAs/GaAs quantum dot structures," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 12, no. 1, p. 335, 2017.
- [153] W. Chen *et al.*, "Demonstration of InAs/InGaAs/GaAs quantum dots-in-a-well midwave infrared photodetectors grown on silicon substrate," *J. Light. Technol.*, vol. 36, no. 13, pp. 2572–2581, 2018.
- [154] M. Souaf *et al.*, "Investigation of the InAs/GaAs quantum dots' size: dependence on the strain reducing layer's position," *Materials (Basel).*, vol. 8, no. 8, pp. 4699–4709, 2015.
- [155] M. Califano and P. Harrison, "Presentation and experimental validation of a single-band, constant-potential model for self-assembled InAs/GaAs quantum dots," *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 16, p. 10959, 2000.
- [156] A. Salhi *et al.*, "Tailoring the optical properties of InAs/GaAs quantum dots by means of GaAsSb, InGaAs and InGaAsSb strain reducing layers," *J. Alloys Compd.*, vol. 714, pp. 331–337, 2017.
- [157] I. Vurgaftman, J. áR Meyer, and L. áR Ram-Mohan, "Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys," J. Appl. Phys., vol. 89, no. 11, pp. 5815– 5875, 2001.
- [158] K. Alshehri, A. Salhi, N. Ahamad Madhar, and B. Ilahi, "Size and Shape Evolution of GaAsSb-Capped InAs/GaAs Quantum Dots: Dependence on the Sb Content," *Crystals*, vol. 9, no. 10, p. 530, 2019.
- [159] A. V Savel'ev, M. V Maksimov, V. M. Ustinov, and R. P. Seĭsyan, "Photocurrent in selforganized InAs quantum dots in 1.3 μm InAs/InGaAs/GaAs semiconductor laser heterostructures," *Semiconductors*, vol. 40, no. 1, pp. 84–88, 2006.

Chapitre III : Caractérisation optique des boites quantiques InAs/GaAs

Après avoir étudié la morphologie ainsi que la croissance des boites quantiques dans le chapitre précèdent, il est important de s'intéresser à leurs propriétés optiques. C'est pour cela, que dans ce chapitre, nous nous intéresserons à la caractérisation optique des boites quantiques (BQs) InAs/GaAs sur des substrats GaAs de 4 pouces ainsi que sur substrats Ge/Si nominaux de 300 mm de diamètre orientés vers la direction (001). Dans un premier temps, nous nous consacrerons aux résultats de photoluminescence obtenus pour des BQs épitaxiées dans une plage de température de 480°C < Tc < 550°C sur substrat GaAs, avant de passer aux nanostructures élaborées à une température de Tc = 520°C sur substrat Ge/Si nominal de 300 mm. La microphotoluminescence sera également utilisée afin de mettre en évidence les différents états excités des structures étudiées. Ces études seront confrontées à une modélisation réalisée sur les nanostructures à 520°C pour les deux substrats ainsi qu'à la réalisation de démonstrateurs III-V sous forme de photodétecteurs à base de BQs InAs/GaAs.

III. Propriétés optiques des boites quantiques InAs/GaAs sur substrat GaAs

III.1 Intérêt de l'étude spectroscopique des boites quantiques

Comprendre la photoluminescence des composants à base de boites quantiques est une problématique importante que cela soit au niveau théorique ou pratique, puisque l'on souhaite intégrer ces boites comme partie active dans des dispositifs optoélectroniques (lasers, photodétecteurs...). Les lasers et/ou photodétecteurs, émettant et/ou absorbant entre 0.9 et 1.3 µm s'avèrent très intéressants pour les télécommunications optiques. De ce fait, améliorer ainsi que comprendre le fonctionnement de ces composants nécessite une compréhension des propriétés optiques des boites quantiques. En effet, afin d'atteindre la longueur d'onde 1.3 µm, la filière InAs/GaAs est une des approches prometteuses. D'autre part, l'approche de la croissance auto-organisée reste une des meilleures solutions pour atteindre une densité importante de BQs. Il ne faut pas oublier que la croissance des boites quantiques InAs/GaAs par MOCVD reste difficile à maitriser à cause de l'absence totale du contrôle in situ dans le réacteur contrairement à l'utilisation de la MBE [132].

III.2 Encapsulation des boites quantiques InAs/GaAs

Une fois les boites quantiques formées, on vient les couvrir par une couche de GaAs de 30 nm appelée couche d'encapsulation afin de confiner verticalement les porteurs. Cette étape modifie principalement la morphologie ainsi que la composition des boites épitaxiées [47][133]. Dans les références suivantes, on peut constater les modifications faites sur les BQs après encapsulation à travers les images réalisées par microscopie à effet tunnel (STM) [134][135]. Une fois la couche de GaAs épitaxiée, les BQs sont directement impactées par la diffusion des atomes (Gallium) de la couche déposée ce qui change leur composition. De ce fait, leurs cœurs restent de l'InAs mais les bords sont constitués d'InGaAs [133].

III.3 Photoluminescence

III.3.1 Banc expérimental de photoluminescence

Nous avons principalement travaillé sur un banc de mesure de PL développé à l'INL par l'équipe Spectroscopies et Nanomatériaux. Ce banc de mesure est présenté dans la figure 87 [136] :

- Les échantillons sont positionnés dans un cryostat refroidi à l'hélium en circuit fermé avec un régulateur de température qui permettant de couvrir la gamme de 10K à 300K.
- Un laser émettant à 532 nm est utilisé comme source d'excitation continue.
- Un monochromateur Jobin Yvon iHR320 équipé d'une barrette CCD l'InGaAs refroidie à l'azote liquide est utilisé afin d'analyser le signal de photoluminescence. La barrette CCD InGaAs ultra-sensible et très rapide est adaptée aux longueurs d'ondes télécoms.
- Un ensemble de miroirs et de lentilles est utilisé pour focaliser le laser sur l'échantillon et collecter un maximum des photons émis par l'échantillon étudié.



Figure 87 : Banc expérimental de photoluminescence

L'échantillon placé dans le cryostat est excité par le faisceau laser et émet des photons collectés par un objectif de type Cassegrain et focalisés sur la fente du monochromateur. Il faut noter que la taille du spot laser sur l'échantillon est de l'ordre de 200 µm avec une puissance de 86 mW.

III.3.2 Etude des propriétés optiques des échantillons sur substrats GaAs

III.3.2.1 Propriétés optiques de l'échantillon A

Afin d'étudier leurs propriétés optiques, tous les échantillons sont encapsulés par 30 nm de GaAs (figure 4) à la même température de croissance que les BQs afin de les uniformiser en taille et en forme. L'encapsulation nous permet d'avoir un effet de confinement vertical (figure 88). Avant d'entamer la caractérisation optique, on présente nos échantillons étudiés à travers le tableau ci-dessous :

Substrats utilisés	Température de	Nom de
	croissance des BQs	l'échantillon
GaAs 4 pouces	480°C	А
GaAs 4 pouces	510°C	В
GaAs 4 pouces	520°C	С
GaAs 4 pouces	530°C	D
GaAs 4 pouces	540°C	Е
Ge/Si 300 mm	520°C	F

Tableau 2 : Tableau présentant les noms attribués aux différents échantillons sur les différents substrats



Figure 88 : Structure réalisée sur substrat GaAs à 480°C

D'après l'étude morphologique réalisée dans le chapitre précédent, il a été indiqué que l'échantillon A est épitaxié à 480°C avec un temps d'arrêt sous flux d'arsenic de 30 s.

La figure 89 présente le spectre de photoluminescence de l'échantillon A à 15K. Ce spectre présente deux pics d'émission, le 1^{er} pic émet à 1.26 eV et le 2^{ème} à 1.18 eV.



Pic	Position
1	1,26 eV
2	1,18

Figure 89 : Spectre de photoluminescence de l'échantillon a à 15K

La largeur à mi-hauteur de ce spectre (FWHM) vaut 100 meV. Cette valeur est importante si on la compare à l'état de l'art : les FWHM des BQs de semiconducteurs III-V sont souvent comprises entre 30 et 70 meV [137]. De plus d'après ce qu'on a pu voir dans le chapitre précèdent, en dessous de 500°C, la pyrolyse des précurseurs est limitée et donc la présence d'impuretés, principalement le carbone, est probable dans les couches épitaxiées notamment dans les BQs ce qui impacte directement leurs propriétés optiques. De ce fait, il a été décidé de passer aux échantillons épitaxiés au-delà de 510°C.

III.3.2.2 Effet de la température de croissance sur les propriétés optiques

Nous nous intéresserons dans ce paragraphe aux caractéristiques optiques des échantillons épitaxiés à 510°C, 520°C, 530°C et 540°C (B, C, D, E respectivement). Tous les spectres de photoluminescence présentés dans la figure 90 possèdent deux pics d'émission dans la gamme 1 eV - 1.2 eV avec des écarts énergétiques entre les deux pics de 100 meV à 510°C, et de 70, 90 et 160 meV à 520°C, 530°C et 540°C respectivement.



Figure 90 : Spectre de photoluminescence des échantillons procédés à différentes températures de croissances : a) A à 510°C 15K b) B à 520°C 15K c) C à 530°C 15K d) D à 540°C 15K

La largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic fondamental de l'échantillon à 510°C (figure 90 (a)) enregistre une valeur de 70 meV) ce qui peut s'interpréter par l'existence de différentes tailles

de boites quantiques et donc une inhomogénéité au niveau de l'uniformité des BQs. Ainsi, on peut confirmer qu'à 510°C la présence d'impuretés dans nos couches épitaxiées existe toujours causée par la valeur élevée du FWHM ce qui influencera directement les propriétés optiques de cet échantillon. Le pic fondamental présentant la plus basse largeur à mi-hauteur est celui de l'échantillon à 520°C (figure 90 (b)) avec une valeur de 40 meV. A plus haute température de croissance, la FWHM commence à augmenter en atteignant une valeur de 70 meV à 530°C et 130 meV à 540°C respectivement (figure 90 (c)) ce qui prouve que notre échantillon possède des boites quantiques de tailles différentes ce qui a été observé auparavant dans les images AFM (chapitre II) des boites non encapsulés. Cet élargissement provoqué par l'inhomogénéité de la distribution des BQs est observée avec l'augmentation de la température. C'est ce qu' a pu observer également Guillaume Saint-Girons dans sa thèse (figure 91) [138], dans laquelle il a également prouvé que plus la température augmente plus la longueur de diffusion des atomes absorbés en surface augmente ce qui réduit la nucléation et donc la densité des petites boites résultant de la nucléation de l'InAs sur GaAs alors que les grosses boites ainsi que celles relaxées plastiquement commencent à apparaître ce qui va élargir le spectre de PL. On finit par le dernier spectre à 540°C (figure 90 (d)) où la largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 130 meV ce qui prouve la grande inhomogénéité en taille des BQs contenues dans cet échantillon. Cette valeur de FWHM dépasse les valeurs connues dans la littérature pour les boites InAs/GaAs qui sont comprises entre 30 meV < FWHM < 70meV [137]



Figure 91 : Coupe en TEM d'un échantillon contenant des boites quantiques InAs/GaAs épitaxié à 500°C [8]

De ce fait, une étude en fonction de la température s'impose afin de vérifier le confinement ainsi que la localisation des porteurs au sein des BQs de ces échantillons.

III.3.2.3 Photoluminescence en fonction de la température

Le gap d'un semi-conducteur diminue avec l'augmentation de la température. Ceci est vrai à la fois pour un semi-conducteur massif mais aussi pour les boites quantiques. L'augmentation ou la diminution du gap peut dépendre:

- De la dilatation thermique du réseau cristallin : plus la température augmente plus la distance inter-atomique augmente. De ceci résulte une augmentation du paramètre de maille et donc une diminution de l'énergie de bande interdite.
- Du couplage électron-phonon : Les interactions électrons-phonons augmentent avec la température. L'augmentation de ces interactions électrons-phonons provoque une diminution du gap. Ce mécanisme est considéré comme le facteur principal de la diminution de l'énergie de bande interdite avec l'augmentation de la température.

Varshni [139] a proposé une relation semi-empirique pour décrire l'évolution de l'énergie de bande interdite avec la température :

$$Eg = Eg(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T}$$
 Équation 2

Avec α et β qui sont des constantes (β proche de la température de Debye) et Eg représente le gap.

D'après la littérature, il a été montré que la loi de Varshni est mieux adaptée aux résultats expérimentaux obtenus aux hautes températures plutôt qu'aux températures cryogéniques.

Fan [140] s'est intéressé au couplage électron-phonon en montrant que :

$$Eg = Eg(0) + \Delta Eg$$
 Équation 3

Où Eg(0) est le gap du réseau sans vibration et Δ Eg est l'évolution du gap résultant du couplage électron-phonon. De ce fait, il a été démontré qu*e* Δ Ec est proportionnel à la densité des phonons. Vina[141] a utilisé la statistique de Bose Einstein pour décrire la variation du gap avec la température:

$$Eg(T) = Eg(0) - \lambda / e^{\theta/T} - 1$$
 Équation 4

Avec λ comme constante de l'interaction électron-phonon et θ la température de Debye.
Nous avons étudié la variation de la photoluminescence en fonction de la température (13K à 300K) des différents échantillons sur substrat GaAs. Les spectres de PL correspondants à ces mesures sont présentés sur la figure 92. Le meilleur maintien en température est obtenu pour les échantillons C et D avec un rapport entre l'intensité de PL mesurée à 15K et celle mesurée à 300K de l'ordre de 2 ce qui témoigne d'un bon confinement et d'une localisation latérale des porteurs au sein des BQs (figure 92(c) et (e)). Au contraire, les échantillons épitaxiés à plus basse (b) et plus haute (e) température présentent des mauvaises valeurs, respectivement de 5 et 8. Ces plus mauvaises valeurs peuvent être la conséquence d'une plus faible localisation des porteurs photo-générés ou de la présence d'une plus forte densité de défauts ou autre processus non radiatif.





Figure 92 : a) Spectres de photoluminescence en fonction de la température de l'échantillon B.
b) Spectres normalisés de photoluminescence en fonction de la température de l'échantillon B.
c) Spectres de photoluminescence en fonction de la température de l'échantillon C .d) Spectres normalisés de photoluminescence en fonction de la température de l'échantillon C. e) Spectres de photoluminescence en fonction de la température de l'échantillon C. e) Spectres de photoluminescence en fonction de la température de l'échantillon D. f) Spectres normalisés de photoluminescence en fonction de la température de l'échantillon D. g) Spectres de photoluminescence en fonction de la température de l'échantillon D. g) Spectres de photoluminescence en fonction de la température de l'échantillon E. h) Spectres normalisés de photoluminescence en fonction de la température de l'échantillon E. h)

Les mesures en température ont permis de sélectionner l'échantillon C pour la suite de l'étude compte tenu de la faible largeur à mi-hauteur des pics de PL. Cet échantillon fera l'objet d'une référence avec les boites InAs/GaAs épitaxiées sur substrat Ge/Si (001) de 300 mm de diamètre (présenté ultérieurement dans ce chapitre). Il sera intéressant de connaitre l'origine de ces deux pics obtenus dans la figure 90. C'est pour cela on a étudié la photoluminescence en fonction de la puissance de cet échantillon.

III.3.2.4 Photoluminescence en fonction de la puissance

Caractériser optiquement les boites quantiques nous permet d'identifier les différents pics apparaissant lors de l'augmentation de la puissance d'excitation à travers le peuplement des niveaux discrets (s,p...) de chaque boite avec le principe d'exclusion de Pauli étudié par Bayer et coll [142] dans les BQs d'InAs/GaAs (figure 93).



Figure 93 : Principe de remplissage de niveaux avec des pairs électrons-trous photogénérées dans une structure d'In_{0.6}Ga_{0.4}As/GaAs

Une fois les BQs excités, les porteurs vont d'abord commencer à remplir le niveau fondamental, avant de passer aux niveaux supérieurs. Une fois le niveau fondamental saturé, on commence à voir l'apparition de nouveaux pics en augmentant la puissance d'excitation.

Cependant, l'émission observée provient essentiellement des différentes transitions (recombinaisons excitoniques, bande à bande ou défauts), c'est pour cela qu'une étude fondamentale en étudiant la variation de l'intensité en fonction de la puissance s'impose. Ainsi l'intensité de photoluminescence peut être expliquée par la loi suivante : $I = P_{ex}^{n} \begin{cases} n = 1 \text{ pour les recombinaisons intrinsèques (bande à bande)} \\ n \ge 1 \text{ pour les recombinaisons excitoniques} \end{cases}$

Pour attribuer les deux pics d'émission une étude de photoluminescence en fonction de la puissance est effectuée à 15 K (figures 94 (a) et 94(c)). Les spectres observés pour les deux échantillons C et D présentent deux pics qu'on peut ajuster en utilisant deux gaussiennes. On observe un effet de remplissage de niveau lorsque la puissance d'excitation augmente, ce phénomène est connu dans les BQs InAs/GaAs et a été déjà été observé par Bayer, par exemple [142]. Une fois le niveau fondamental rempli, les porteurs (paires électrons-trous créées) viennent occuper progressivement les niveaux suivants attribués aux niveaux excités (dans notre cas un seul niveau excité apparent). Voyons maintenant la nature des transitions en étudiant l'intensité intégrée en fonction de la puissance (figures 94(b) et 94(d)) qui donnent des

pentes toujours supérieures à 1 ce qui montre que les transitions sont de nature excitoniques dans les deux échantillons.



Figure 94 : a) Evolution de la photoluminescence à 15K en fonction de la puissance de l'échantillon c. b) Spectre présentant le comportement de l'intensité intégrée de photoluminescence en fonction de la puissance des deux pics d'émission de l'échantillon c. c) Evolution de la photoluminescence à 15K en fonction de la puissance de l'échantillon d. d) A droite : Spectre présentant le comportement de l'intensité intégrée de photoluminescence en fonction de la puissance des deux pics d'émission de l'échantillon d.

Une étude par microphotoluminescence (μ PL) a été réalisée sur l'échantillon C à 300K en utilisant une source laser cw monomode couplée à 780 nm. La lumière a été focalisée sur l'échantillon à l'aide d'un objectif de microscope x50 avec une ouverture numérique NA = 0,4. Le diamètre du spot laser sur l'échantillon est d'environ 3-4 μ m (figure 95). Ce montage permet d'atteindre une forte densité d'excitation optique et donc de saturer davantage de niveaux dans les boîtes quantiques.



Figure 95 : Spectre de µPL de l'échantillon C épitaxié à 520°C à 300 K

A travers ce spectre réalisé à 300K, nous constatons que les porteurs occupent d'abord l'état fondamental émettant vers 1 eV, un premier état excité apparait ensuite vers 1.08 eV. Le pic apparaissant à 1.34 eV à basse puissance d'excitation correspond à la couche de mouillage In_{0.13}Ga_{0.88}As [143] créée lors du dépôt pour diminuer les contraintes . On remarque également l'émission de la barrière GaAs vers 1.41 eV. L'espacement énergétique entre l'état fondamental et le premier état excité est facilement corrélé à la largeur et à la hauteur des BQs. Par exemple, un espacement de 60 meV a été observé pour les BQs avec une taille latérale de 36 à 38 nm (7,5 nm de hauteur) [144] et un espacement de 80 meV pour les BQs de 22 nm de diamètre (7 nm de hauteur) [145]. Dans notre cas, l'espacement énergétique de 80 meV semble cohérent avec des BQs de 20 à 30 nm de diamètre et 12 nm de hauteur.

On a également étudié la variation du pic fondamental en fonction de la température à l'aide de la loi empirique de Varshni reportée dans la figure 96(a). Avec cet ajustement on trouve les paramètres donnés dans le tableau 3 suivant :



Figure 96 : Evolution du pic fondamental de l'échantillon C en fonction de la température avec un ajustement avec la loi empirique de Varshni

Position du pic	Eg(0) en eV	$\lambda (10^{-4}.eV. K^{-1})$	B (K)	
1.08 eV à 15 K	1.07	4.35	262	
Tableau 3 : Paramètres d'ajustement de la variation en température des énergies de pics				

de PL suivant la loi de Varshni

On remarque que la transition fondamentale suit bien la loi de Varshni que cela soit à basse ou à haute température ce qui démontre la bonne qualité cristalline des nanostructures étudiées.

A partir de 100 K on remarque un décalage plus rapide vers les basses énergies. On peut attribuer cet effet au passage des porteurs par effet tunnel des petites vers les grandes BQs [146][147].

La chute de photoluminescence observée à partir de 90K peut être expliquée par l'activation thermique des porteurs. Cependant, l'intensité PL intégrée de l'état fondamental a été tracée en fonction de la température (figure 96(b)) en utilisant la relation d'Arrhenius avec deux énergies d'activation:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + B_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + B_2 \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right)}$$
Équation 5

où I (T) représente la variation de l'intensité intégrée en fonction de la température T, I₀ est l'intensité à la température de 0K, E₁, E₂ sont les énergies d'activation et B₁, B₂ sont les paramètres ajustables liés aux recombinaisons non-radiatives des porteurs. Deux énergies d'activation $E_1 \approx 7 \text{meV}$ et $E_2 \approx 35 \text{ meV}$ sont extraites de notre ajustement d'Arrhénius. La plus petite énergie d'activation pourrait être liée à l'activation thermique des trous lourds du premier au deuxième niveau d'énergie [148] ou à l'énergie de liaison de l'exciton dans la boite [149]. L'énergie d'activation la plus élevée est plus probablement liée à la fuite des porteurs des BQs vers la barrière GaAs [150]. Il a déjà été observé que l'énergie d'activation est fortement liée à la densité de puissance d'excitation [150]. Nous pouvons supposer que la condition de faible densité d'excitation est remplie dans notre étude: le spectre PL des BQs est fortement dominé par l'émission de l'état fondamental.

III.3.3 Conclusion

L'élaboration des boites quantiques InAs/GaAs déposées à différentes températures (de 480°C à 540°C) est faite sur substrats GaAs 4 pouces avant de passer aux études spectroscopiques sur substrat Ge/Si. Les dépôts sur GaAs présentent des caractéristiques optiques intéressantes à savoir, un bon confinement des porteurs au sein des boites jusqu'à 430°C et une émission à 1.3 μ m atteinte à 530°C. On trouve également une largeur à mi-hauteur FWHM entre 30 meV et 70 meV pour la majorité des nanostructures. Les calculs en puissances nous ont permis de voir que toutes les boites possèdent un état excité sauf notre échantillon référence élaboré à 520°C. En utilisant la technique de μ PL, on a pu voir l'apparition d'une couche de mouillage constituée d'InGaAs 12%.

III.4 Propriétés optiques des boites quantiques d'InAs/GaAs sur substrat Ge/Si

L'échantillon élaboré sur substrat Ge/Si (001) 300 mm contient des BQs épitaxiées à une température de 520°C posées sur une couche d'InGaAs de 12% de 2 nm, le tout encapsulé par 35 nm de GaAs pour confiner verticalement les porteurs (échantillon F du tableau 2).

Nous nous intéressons dans cette partie aux caractéristiques optiques par photoluminescence de ces BQs. Le spectre de photoluminescence mesuré à 15K avec un laser cw 532 nm montre



une émission à deux pics. L'émission est centrée aux alentours de 1200 nm (1.03 eV).

Figure 97 : Spectre de photoluminescence de l'échantillon f sur Ge/Si à 15K

Pour confirmer l'uniformité obtenue au niveau des images AFM des boites tout au long du substrat 300 mm, la photoluminescence a été effectuée dans trois différentes régions : centre, mi-rayon et bord de la plaque 300 mm. Pour chaque zone, les spectres de PL ont été pris à quatre endroits différents et le spectre PL moyen est représenté sur la figure 98(a). Un premier pic à basse énergie (1.03 eV) lié à la transition de l'état fondamental BQ et un épaulement à une énergie plus élevée (1.12 eV) associé au premier état excité BQ sont observés dans chaque spectre (figure 98(b)) (cette attribution est confirmée ultérieurement par des mesures μ -PL). Une variation de \pm 12% de l'intensité PL est observée sur le substrat de 300 mm par rapport à l'intensité PL enregistrée au centre. En ce qui concerne la longueur d'onde d'émission BQ est centrée à 1276-1285 nm sauf au bord du substrat où une longueur d'onde d'émission plus courte est observée (1240 nm). Cela signifie que les BQs épitaxiées sur le bord ont un diamètre et/ou une hauteur légèrement plus petits. Les largeurs à mi-hauteur (FWHM) des spectres mesurées se trouvent dans la plage 54-64 meV.



Figure 98 : a) Spectres de PL mesurés à 300 K des BQs InAs/GaAs sur substrat Ge/Si 300 mm. b) Evolution de la photoluminescence à 15K en fonction de la puissance

III.4.1 Photoluminescence en fonction de la température

Pour étudier la qualité des BQs InAs / GaAs épitaxiées sur Ge/Si, les spectres PL sont mesurés en fonction de la température de 12 à 300 K. Comme nous pouvons le voir sur la figure 99(a), un décalage vers le rouge de l'émission de l'état fondamental est observé de 1200 nm à 12 K à 1280 nm à 300 K. On remarque également une diminution d'intensité du pic PL en augmentant la température. Le décalage vers le rouge est dû à la fois à la diminution de l'énergie de la bande interdite d'InAs et au transfert des porteurs des plus petites BQs avec des niveaux d'énergie moins profonds vers les plus grandes BQ avec des niveaux d'énergie plus profonds en raison de l'activation thermique des porteurs [151].





Chaque spectre a été ajusté en utilisant deux gaussiennes. L'intensité intégrée de PL de l'état fondamental (figure 99 (b)) a été observée en fonction de la température et peut être ajustée en utilisant la même relation d'Arrhenius avec deux énergies d'activation (équation 4).

Deux énergies d'activation $E_1 \approx 10$ meV et $E_2 \approx 500$ meV sont extraites de notre ajustement d'Arrhenius. La plus petite énergie d'activation E1 = 10 meV pourrait être liée à l'activation thermique des trous lourds du premier au deuxième niveau d'énergie [148]ou à l'énergie de liaison de l'exciton dans la boite [149]. L'énergie d'activation la plus élevée autour de 500 meV est plus probablement liée à la fuite des porteurs des BQ vers la barrière GaAs [150]. Il a déjà été observé que l'énergie d'activation est fortement liée à la densité de puissance d'excitation [150]. De plus, une énergie d'activation de 480 meV a été mesurée pour les BQs InAs / GaAs à faible puissance d'excitation [150]. Nous pouvons supposer que la condition de faible densité d'excitation est remplie dans notre étude: le spectre PL des BQs est fortement dominé par l'émission de l'état fondamental.



Figure 100 : Spectre de µPL de l'échantillon épitaxié à 520°C à 300 K sur substrat Ge/Si

La μ PL a été réalisée en utilisant une source laser cw monomode à 780 nm. La lumière a été focalisée sur l'échantillon à l'aide d'un objectif de microscope x50 avec une ouverture numérique NA = 0,4. Le diamètre du spot laser sur l'échantillon est d'environ 3-4 μ m.

D'après la figure 100, l'état fondamental est observé à 973 meV (bande O télécom) avec une largeur à mi-hauteur de 53 meV à faible puissance d'excitation. Un premier état excité apparaît à 1054 meV. L'espacement énergétique entre l'état fondamental et le premier état excité est facilement corrélé à la largeur et à la hauteur BQ. Par exemple, un espacement de 60 meV a été observé pour les BQs avec une taille latérale de 36 à 38 nm (7,5 nm de hauteur) [144] et un espacement de 80 meV pour les BQ de 22 nm de diamètre (7 nm de hauteur) [145] Dans notre cas , l'espacement énergétique de 80 meV semble cohérent avec des BQ de 30 nm de diamètre et 5 nm de hauteur. Le troisième pic d'émission observé sous la forme d'un épaulement à 1,12

eV est associé à l'émission du deuxième état excité. De plus, le pic centré à 1,28 eV est lié à la couche de mouillage $In_{0.12}Ga_{0.88}As$ [152]. Ce phénomène peut s'expliquer par le remplissage d'état à puissance d'excitation élevée [153].

III.4.2 Conclusion

Nous avons présenté une uniformité de boites quantiques InAs/GaAs épitaxiées par MOCVD sur tout le substrat Ge/Si nominal de 300 mm de diamètre avec une émission de 1.3µm à 300K. Une différence d'émission de 4.4% est enregistrée entre le centre et le bord du substrat 300 mm. Les analyses en µPL ont montré l'existence de 2 états excités ainsi que la présence d'une couche de mouillage constituée d'InGaAs 12%.

III.5 Modélisation des niveaux d'énergies des boites quantiques InAs/GaAs

Afin de compléter nos études spectroscopiques expérimentales correspondant à l'identification des transitions optiques dans les nanostructures, une modélisation de notre échantillon de référence C épitaxié sur GaAs à 520°C ainsi que notre échantillon épitaxié à 520°C sur substrat Ge/Si 300 mm (échantillon F) a été réalisée en collaboration avec l'Institut Quantique et Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2)

Nous commençons notre étude par présenter brièvement le modèle utilisé pour les calculs. Ensuite nous défilerons les résultats obtenus par modélisation

III.5.1 Modèle de calcul

Afin d'évaluer la forme et la taille des boites quantiques InAs/GaAs encapsulées contribuant aux spectres de photoluminescence obtenues, nous avons utilisé une technique de modélisation numérique combinée à la spectroscopie de PL. Cette méthode s'est montrée très utile pour simuler la taille et la forme des BQs [154]. En effet les états fondamentaux ainsi que les états excités des émissions de PL peuvent être déterminées numériquement en résolvant l'équation de Schrödinger à trois dimensions (single Band) dans l'approximation de la masse effective[155][156] par la méthode des éléments finis dans les coordonnées cartésiennes.

Dans notre cas l'équation de Schrödinger, donnée par l'équation 5, est résolue pour les électrons et les trous lourds :

$$-\frac{\hbar^2}{2}\nabla\left(\frac{1}{m^*(\vec{r})}\nabla\phi(r)\right) + V(\vec{r})\phi(\vec{r}) = E\phi(\vec{r})$$
 Équation 6

Où h est la constante de Planck, E l'énergie des porteurs, m* la masse effective, V la barrière de potentiel de la structure et ϕ la fonction d'onde, et r représente le vecteur des cordonnées cartésiens

III.5.2 Résultats de la modélisation

Les paramètres utilisés pour l'InAs et le GaAs sont extraits de l'article « Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys » [157]. Il est important de noter que le modèle utilisé ne prend pas en compte la ségrégation d'indium et donc de sa distribution au sein de la boite. Nous supposons que les BQs sont composées d'InAs pur et présentent une forme pyramidale tronquée (figure 101), conformément aux observations TEM obtenues (figure 102).



Figure 101: Schémas de la structure BQ modélisée: a) vue 3D, b) vue en coupe montrant les épaisseurs des couches et les dimensions BQ, h et d sont la hauteur des BQs et la longueur du côté de la base respectivement



Figure 102 : Images TEM des BQs d'InAs/GaAs épitaxiées sur substrat Ge/Si (001) 300 mm

Dans le cas de la forme pyramidale tronquée, le rapport entre la hauteur et la base de la BQ représente un degré de liberté supplémentaire qui favorise une adaptation plus efficace des énergies d'émission théoriques aux énergies obtenues expérimentalement [158].

Les énergies d'émission expérimentales et théoriques associées aux états fondamentaux, les premiers et deuxièmes états excités des BQs InAs au centre, au mi-rayon ainsi qu'au bord du substrat 300 mm sont fournies dans la figure 103. Les données montrent une meilleure correspondance avec des simulations.



Figure 103 : Énergies d'émission expérimentales et calculées à partir des états fondamentaux des BQs (GS) (triangle vert), des premiers (1ES) (cercles rouges) et des seconds états excités (2ES) (carrés noirs) utilisés pour déterminer la taille et la forme moyennes des points: lignes et les symboles pleins sont des données PL expérimentales tandis que les symboles vides montrent les valeurs numériques

Les boites quantiques possèdent une base constante de l'ordre de 29 nm quelques soit leurs positions sur le substrat 300 mm contrairement à leurs hauteurs, qui enregistrent 4.8 nm au centre du substrat et diminuant à 4.6 nm au mi-rayon tout en s'accompagnant avec une légère augmentation au niveau du rapport surface supérieure/Base d'une valeur entre 20 et 25%. Cependant, au bord du substrat, la hauteur enregistrée ainsi que le rapport de la surface supérieure à la base sont de 3.8 nm et 35% respectivement. De ce fait, la diminution de la taille des BQs au bord du substrat vient compléter la réduction de la densité des boites observée auparavant à travers les images AFM.

En suivant la même procédure pour les BQs épitaxiées sur substrat GaAs, on a également démontré une forme pyramidale tronquée avec des bases de 28.5 nm et des hauteurs de 4.1 nm. Ces résultats montrent que les BQs InAs ont été successivement épitaxiées sur des substrats Ge / Si avec propriétés similaires à celles des BQs InAs / GaAs classiques.

III.5.3 Conclusion

Les deux échantillons étudiés par différentes techniques de spectroscopie optiques, respectivement sur substrat GaAs et sur substrat Ge/Si présentent l'existence de niveaux excités et ceci a été consolidé par une modélisation.

III.6 Applications : Photo-détecteurs à base de boites quantiques InAs/GaAs

Après avoir étudié les propriétés optiques des boites quantiques InAs/GaAs par photoluminescence, nous nous intéressons dans cette partie aux propriétés de photo-détection de structures p-i-n à base de boites quantiques InAs/GaAs.

III.6.1 Photodiode PIN

Les photo-détecteurs permettent de mesurer le courant résultant de l'absorption des photons dans les semi-conducteurs. Une fois les porteurs absorbés, ils produisent des photo-porteurs qui sont collectés et permettent la création d'un photocourant.

Les diodes PIN sont constituées d'un empilement de semi-conducteurs dopé P et N, séparés par une zone non intentionnellement dopée (nid) considérée comme intrinsèque (figure 104). Dans cette zone non intentionnellement dopée on trouve un dopage résiduel provenant des impuretés dopantes des matériaux compris entre 10^{14} cm⁻³ et 10^{15} cm⁻³.

La structure de bandes d'énergies de la structure PIN à l'équilibre thermodynamique est présentée sur la figure 104. L'intérêt d'insérer la zone nid entre les régions n et p, permet de contrôler technologiquement l'épaisseur de la zone de charges d'espace. Une épaisseur importante de la zone nid permet notamment d'augmenter l'absorption de photons dans la zone active des structures PIN pour améliorer la sensibilité de la photodétection.



Figure 104 : (a) Présentation de la jonction p-i-n : empilement d'un semi-conducteur dopé n d'un côté et p de l'autre côté. (b) Structure de bande à l'équilibre thermodynamique. (c) présentation du champ électrostatique au sein de la structure

Le champ électrostatique est constant dans la zone nid qui constitue la zone active du dispositif comme le montre la figure 104. Les photons absorbés dans la zone nid permettent la création de paires électrons-trous qui sont ensuite séparés par l'effet du champ électrique. Le courant photo-généré est constitué par les électrons accélérés puis collectés par la région N et par les trous accélérés puis collectés par la région P.

III.6.2 Structures étudiées

Deux types de structures ont été étudiés.

Les premières structures étudiées concernent des photodiodes PIN épitaxiées sur substrat GaAs 4 pouces de type N⁺. Après la croissance d'une couche de 50 nm de GaAs de type n dopée de 6 à 8 x 10¹⁸ cm⁻³, une zone active (nid) constituée de boites quantiques InAs/GaAs épitaxiées à différentes températures (allant de 450°C à 540°C) sans utilisation de couches de mouillages à l'exception de la jonction à 450°C avec laquelle on utilise une couche de mouillage de 2 nm d'InGaAs 12%. Cette zone active est en sandwich entre deux couches de 50 nm de GaAs non dopées. La partie p de la jonction est constituée de 100 nm du GaAs (figure 105 (a)). La deuxième structure étudiée concerne des photodiodes PIN épitaxiées sur substrat Ge/Si 300 mm quasinominal. La zone active est constituée de boites quantiques InAs/GaAs épitaxiées sur une couche de mouillage de 2 nm d'InGaAs 12% à une température de 520°C. La zone active nid est en en sandwich entre une couche buffer et la couche d'encapsulation de GaAs non dopée de 50 nm. Le contact p+ de surface est constitué d'une couche de GaAs de 200 nm. La zone n+ inférieure est constituée de 800 nm de GaAs (figure 105(b)). Les étapes technologiques pour réaliser les contacts ohmiques sont détaillées dans le paragraphe suivant.



Figure 105 : (a) La structure du photodétecteur réalisée sur substrat GaAs 4 pouces. (b) La structure du photodétecteur réalisée sur substrat Ge/Si 300 mm

III.6.3 Procédé de fabrication des photodétecteurs

On a pu réaliser deux jonctions PIN une sur substrat Ge/Si 300 mm et une référence sur substrat GaAs 4 pouces pour comparaison. Les étapes technologiques de la fabrication des plots de contacts sont réalisées à la PTA. Les échantillons sont tout d'abord nettovés en utilisant l'acétone suivie par l'isopropanol. Ensuite, nous avons étalé une résine positive photosensible de type AZ5214E sur nos échantillons. Puis une première photolithographie est réalisée suivie par un dépôt de 10 nm d'or et un lift-off. Pour le 2^{ème} niveau, nous avons utilisé la même résine pour réaliser le contact supérieur en forme d'anneau. Pour la réalisation des mésas, nous avons AZ1512 utilisé la résine comme masque pour notre empilement graver (GaAs/InAs/GaAs/Ge/Si) en utilisant une gravure sèche à base de chlore (Cl). Enfin, une dernière photolithographie suivie par un dépôt de métal et lift-off sont réalisés pour définir le contact inferieur de notre photodétecteur.

III.6.4 Caractérisations I(V) des photodiodes PIN

Avant de procéder aux mesures de photocourant, une première étape de mesures I(V) nous permet de sélectionner les dispositifs de bonne qualité. Les photodiodes de bonne qualité présentent généralement de très faibles courants d'obscurité (courants de fuites en polarisation inverse) et un courant de diffusion idéal en polarisation directe (facteur d'idéalité égal à 1)

III.6.4.1 Caractérisations I(V)

Les mesures I(V) ont été réalisées à l'aide d'un analyseur paramétrique Keithley 4200A-SCS à l'INL couplé à une station sous pointes. Le système Keithley 4200A-SCS permet des mesures

simultanées de plusieurs courants (4 SMU) sur une grande gamme [de 10 aA (10⁻¹⁴ A) jusqu'à à 1A].

Les mesures I(V) ont été réalisées à température ambiante sur différents dispositifs réalisés sur substrats de GaAs avec des boites épitaxiées à différentes températures allant de 450°C jusqu'à 540°C. Un exemple de bon fonctionnement des dispositifs est présenté pour une photodiode PIN-1(figure 106) avec un courant inverse très faible de l'ordre de $5x10^{-10}$ à une polarisation de -1V et un courant de diffusion en direct de 1μ A à une polarisation de +0.65 V. Le photocourant est bien mis en évidence par les mesures de courant inverse avec ou sans l'éclairement de la station sous pointes dans le domaine spectral du visible. Le photocourant obtenu augmente proportionnellement avec la puissance de l'éclairage.

Substrat utilisé	Température de croissance des BQs	Nom attribué
GaAs 4 pouces	450°C	PIN-1
GaAs 4 pouces	510°C	PIN-2
GaAs 4 pouces	520°C	PIN-3
GaAs 4 pouces	530°C	PIN-4
GaAs 4 pouces	540°C	PIN-5
Ge/Si 300 mm	520°C	PIN-6

Tableau 4 : Tableau présentant les noms attribués aux différents échantillons sur les différents substrats



Figure 106 : Courbe I(V) d'une photodiode PIN fabriquée à 450°C sur un substrat GaAs (PIN-1)

III.6.4.2 Effet de la température de croissance sur les caractéristiques I(V)

Une étude des caractéristiques I(V) a été réalisée sur des photodiodes PIN pour lesquelles différentes températures ont été utilisées pour la croissance des boîtes quantiques. La figure 107 présente les caractéristiques I(V) de photodiodes PIN-2, PIN-3, PIN-4, PIN-5. Nous pouvons constater que le courant inverse augmente avec la température de croissance.



Figure 107 : (a) courbe I(V) de la jonction PIN-2. (b) courbe I(V) de la jonction PIN-3. (c) courbe I(V) de la jonction PIN-4. (d) courbe I(V) de la jonction PIN-5

Les photodiodes PIN-1 à BQ InAs/GaAs épitaxiées à 450°C ont finalement été retenues pour les mesures de photocourant compte tenu des plus faibles courants inverses. Les photodiodes sélectionnées ont été connectées et montées dans un boitier céramique permettant les mesures I(V) et de photo-courant aux températures cryogéniques.

III.6.4.3 Effet de la température de croissance sur les caractéristiques I(V)

Après les caractérisations I(V) des photodiodes sur substrat GaAs, nous nous sommes intéressés aux photodiodes sur substrat Ge/Si (001) 300 mm. Ces photodiodes PIN possèdent des boites quantiques InAs/GaAs epitaxiées sur une couche de mouillage constituée d'InGaAs 12%. L'ensemble du procédé est réalisé à une température de 520°C. La courbe I(V) de la figure 108

présente la caractéristique I(V) à température ambiante d'une photodiode sur substrat Ge/Si. La courbe obtenue représente bien un comportement redresseur mais le courant inverse est beaucoup plus élevé que celui dans les dispositifs sur substrat GaAs. Ce courant de fuite élevé est certainement lié à la présence d'une forte densité de défauts. La figure 108 montre également qu'il n'a pas été possible de mettre en évidence le photocourant en inverse car le courant en obscurité est identique au courant avec éclairage du système de mesure.



Figure 108 : courbe I(V) de la jonction PIN-6 procédée à 520°C sur substrat Ge/Si 300 mm

III.6.5 Etudes du photocourant

III.6.5.1 Principe de mesure

La mesure du photocourant permet d'obtenir des informations sur le spectre d'absorption des matériaux. En effet, le photocourant est dû à des porteurs photo-générés par l'absorption de photons en utilisant une excitation à des énergies supérieures à l'énergie de bande interdite du matériau étudié.

La spectroscopie de photocourant permet ainsi de déterminer les seuils d'absorptions des matériaux et notamment les niveaux fondamentaux des différents matériaux dans la structure étudiée.

Le banc de spectroscopie de photocourant utilisé pour notre étude est présenté dans la figure 109. Après avoir été câblés et connectés dans des boîtiers en céramique, les échantillons sont montés dans un cryostat pour des mesures à températures variables allant de 15 K à 300 K.



Figure 109 : Banc de spectroscopie de photocourant à température variable

Afin de pouvoir faire varier la longueur d'onde d'excitation, un faisceau lumineux est émis par une lampe tungstène dans un monochromateur Jobin-Yvon HR640 à travers une fente d'entrée réglable. En sortie du monochromateur, le faisceau est focalisé sur l'échantillon grâce à une lentille. Pour chaque longueur d'onde, le courant photogénéré (photocourant) est mesuré grâce à l'amplificateur de courant programmable Keithley-428 qui convertit rapidement les faibles courants en tensions facilement numérisées ou visualisées sur un oscilloscope numérique ou transférées à un système d'acquisition des données. Le keithley 428 possède les propriétés suivantes :

- Gain ajustable par décades $de10^3 V/A$ to $10^{11} V/A$
- Temps de montée : 2µs à 300ms
- Bruit : 1.2fA rms
- Il permet également, de délivrer une tension continue à la diode PIN.

Ensuite, une détection synchrone permet d'améliorer le rapport signal/bruit avant l'enregistrement des données sur un ordinateur.

III.6.5.2 Spectres de Photocourant des PIN-1 et PIN-6

Les spectres de photocourant (PC) ont été enregistrés sur les deux types de structures avec les substrats GaAs et Ge/Si. L'ensemble des structures possède les mêmes architectures de contacts ohmiques supérieurs en or (200 nm pour l'anneau et 10 nm pour le contact semi-transparent). Les contacts inférieurs sont pris en face arrière pour la PIN-1. Pour les structures avec substrat Ge/Si (PIN-6), le contact inférieur est pris sur la zone N+ après gravure de la zone P.

La figure 110 présente les spectres de photocourant mesurés à 20 K pour plusieurs polarisations inverses de la photodiode. L'analyse des seuils d'absorption en fonction de la tension de polarisation sur l'échantillon de la jonction sur substrat GaAs nous permet de remarquer principalement deux seuils d'absorption. Un premier seuil est situé vers 1.4 eV pour des polarisations de -1 et -2V et se décale vers 1.32eV à partir de -3 V. Un deuxième seuil d'absorption est visible à 1.5 eV environ.



Figure 110 : Spectre de PC obtenu sur la Jonction PIN sur GaAs à 20K

Pour analyser la nature des seuils observés à 20K, il est important d'analyser le comportement du signal de photocourant en fonction de la température.

III.6.5.3 Spectre de photocourant en fonction de la température

L'étude en température est présentée sur la figure 111:



Figure 111 : Spectre de PC en fonction de la température sur substrat GaAs

Nous pouvons remarquer que le seuil d'absorption situé à 1.32 eV ne varie quasiment pas avec la température. Ce seuil de 1,32 eV semble correspondre à une énergie liée au puit quantique d'InGaAs [159]. Le seuil situé à 1.53 eV à 20K se déplace vers les plus basses énergies lorsque la température augmente pour atteindre 1.42 eV à 300K. Cette variation correspond bien au changement de gap GaAs par le modèle de Varshni avec 1.53 eV et 1.42 eV le gap de GaAs à 0 K et 300 K respectivement.

III.6.5.4 Spectre de photocourant des photodiodes PIN-6 du substrat Ge/Si

Malgré les courants de fuites élevés à température ambiante, les photodiodes PIN sur substrats Ge/Si présente présentent un photocourant mesurable aux basses températures. Le spectre de photocourant à 20K pour la photodiode PIN-6 sur Ge/Si est présenté sur la figure 112. La réponse du photocourant est visible sur une gamme d'énergies comprises entre 1,06 eV et 1,5 eV. Le seuil d'absorption est clairement visible à 1.06 eV (figure 112).



Figure 112 : Spectre de PC obtenu sur la photodiodePIN-6 sur Ge/Si à 20K

L'analyse du photocourant en fonction de la température a été réalisée afin d'étudier plus finement la nature du seuil d'absorption (figure 113).

Nous pouvons noter sur la figure 113 que le seuil observé à 1.13 eV à 25K diminue avec la température pour atteindre 1.05 eV à 300K. Une comparaison aux résultats de μ PL permet de faire l'hypothèse que ce niveau pourrait correspondre au 1^{er} état excité dans les boites quantiques InAs/GaAs. Ce résultat très intéressant reste néanmoins à confirmer car les dispositifs sur substrats Ge/Si présentent des densités de dislocations non négligeables.



Figure 113 : Spectres de PC en fonction de la température sur substrat Ge/Si

III.6.5.5 Conclusions sur les mesures de photocourant

Les deux types de technologies de dispositifs PIN sur substrats GaAs et Ge/Si présentent une réponse en photocourant.

La bonne qualité des photodiodes PIN sur substrats GaAs est évaluée par un courant inverse extrêmement faible. Malgré la bonne qualité des photodiodes, l'absorption dans les BQs InAs/GaAs n'a pas pu être mise en évidence.

Les photodiodes PIN sur substrat Ge/Si présentent une densité de dislocations d'environ 10⁷ cm⁻². Malgré la moins bonne qualité des matériaux, il semble que l'on puisse observer l'absorption dans les BQs InAs/GaAs qui serait à l'origine du seuil à 1,05 eV à 300K.

La différence entre les deux technologies est liée aux substrats utilisés, aux matériaux épitaxiés, et aux conditions de croissance. La température utilisée lors de la croissance des BQs a une influence très importante. Les résultats obtenus en spectroscopie de photocourant confortent les résultats obtenus en photoluminescence.

Des dépôts à des températures supérieures 500°C donnent les meilleurs résultats. Ceci est dû aux mécanismes de pyrolyse des réacteurs qui est limitée. La présence des impuretés principalement le carbone et son incorporation dans les couches épitaxiées notamment dans les BQs impacte directement leurs propriétés optiques et donc la non détection du signal des BQs à basse température.



Figure 114 : Comparatif des spectres de photocourant et photoluminescence mesurés à 15 K de la jonction sur GaAs et sur Ge/Si respectivement

La figure 114 montre les comparaisons entre les spectres de PL et les seuils d'absorption résultants des calculs de photocourant pour les deux technologies développées.

A partir des résultats obtenus sur les deux types de substrats, nous pouvons proposer les interprétations suivantes :

- Pour les photodiodes PIN sur substrat GaAs, la variation du signal de photoluminescence en fonction de la température reste fixe et ne suit pas la loi empirique de Varshni. Ceci est probablement lié au procédé d'épitaxie à basse température des boites quantiques (450°C). Le résultat obtenu en PL semble être lié à une émission du puit quantique d'InGaAs et non pas de BQs d'InAs/GaAs. De ce fait, le seuil d'absorption obtenu à 1.32 eV coïncidant avec le maximum de PL correspond à l'absorption de l'InGaAs 12%. Le seuil d'absorption à 1.53 eV peut être associé sans difficulté à la barrière en GaAs car ce seuil tend vers 1.42 eV à 300K.
- Pour les photodiodes PIN sur substrat Ge/Si, le seuil à 1.05 eV coïncide avec le maximum du premier état excité détecté en PL des boites quantiques InAs/GaAs. Ce seuil pourrait être lié à l'absorption dans les BQs InAs/GaAs.

III.7 Conclusion du chapitre

Durant ce dernier chapitre, on a élaboré des boites quantiques InAs/GaAs à différentes températures présentant des caractéristiques optiques très intéressantes que cela soit sur substrat GaAs 4 pouces ou sur substrat Ge/Si 300 mm nominal par MOCVD. On a pu démontrer un fort maintien de porteurs au sein desBQs. Des études en puissance ont également montrées l'existence des états excités sur les différents substrats.

Une uniformité est démontrée pour la première fois au niveau de l'émission des BQs InAs/GaAs tout au long des 300 mm du substrat Ge/Si avec une différence de 4.4% entre le centre et le bord. Pour compléter notre étude expérimentale, on a effectué une modélisation sur les nanostructures à 520°C présents sur les deux sortes de substrats. On a fini par la réalisation de photodétecteurs sur GaAs et sur Ge/Si à base de boites quantiques durant lesquels on a utilisé la technique de photocourant pour déterminer les différents niveaux d'absorption présents dans les structures. La bonne qualité des photodiodes PIN sur substrats GaAs a été évaluée par un courant inverse extrêmement faible. Malgré la bonne qualité des photodiodes, l'absorption dans les BQs InAs/GaAs n'a pas pu être mise en évidence. Cependant, même en présence d'une densité de dislocations d'environ 10⁷ cm⁻² au niveau des photodiodes PIN sur substrat Ge/Si, l'absorption dans les BQs InAs/GaAs a pu avoir lieu à 300 K.

III.8 Bibliographie

- [1] A. I. Ekimov and A. A. Onushchenko, "Size quantization of the electron energy spectrum in a microscopic semiconductor crystal," *Jetp Lett*, vol. 40, no. 8, pp. 1136–1139, 1984.
- [2] X. Michalet *et al.*, "Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics," *Science (80-.).*, vol. 307, no. 5709, pp. 538–544, 2005.
- [3] V. L. Colvin, M. C. Schlamp, and A. P. Alivisatos, "Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer," *Nature*, vol. 370, no. 6488, pp. 354–357, 1994.
- [4] R. P. Feynman, "Simulating physics with computers," *Int. J. Theor. Phys*, vol. 21, no. 6/7, 1982.
- [5] P. W. Shor, "Scheme for reducing decoherence in quantum computer memory," *Phys. Rev. A*, vol. 52, no. 4, p. R2493, 1995.
- [6] L. Goldstein, F. Glas, J. Y. Marzin, M. N. Charasse, and G. Le Roux, "Growth by molecular beam epitaxy and characterization of InAs/GaAs strained-layer superlattices," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 47, no. 10, pp. 1099–1101, 1985.
- [7] G. Roelkens *et al.*, "III-V-on-silicon photonic devices for optical communication and sensing," in *Photonics*, 2015, vol. 2, no. 3, pp. 969–1004.
- [8] F. Kish *et al.*, "System-on-chip photonic integrated circuits," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 24, no. 1, pp. 1–20, 2017.
- [9] H. Mathieu and H. Fanet, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, vol. 5. Dunod Paris, 2001.
- [10] L. He, M. Gong, C.-F. Li, G.-C. Guo, and A. Zunger, "Highly Reduced Fine-Structure Splitting in InAs/InP Quantum Dots Offering an Efficient On-Demand Entangled 1.55μ m Photon Emitter," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, no. 15, p. 157405, 2008.
- [11] P. Michler, *Single quantum dots: Fundamentals, applications and new concepts*, vol. 90. Springer Science & Business Media, 2003.
- [12] H. Sakaki, Y. Arakawa, M. Nishioka, J. Yoshino, H. Okamoto, and N. Miura, "Light emission from zero-dimensional excitons—Photoluminescence from quantum wells in strong magnetic fields," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 46, no. 1, pp. 83–85, 1985.
- [13] Y. Arakawa and H. Sakaki, "Multidimensional quantum well laser and temperature dependence of its threshold current," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 40, no. 11, pp. 939–941, 1982.
- [14] P. M. Petroff, A. Lorke, and A. Imamoglu, "Epitaxially self-assembled quantum dots," *Phys. Today*, vol. 54, no. 5, pp. 46–52, 2001.
- [15] J. M. Gérard, O. Cabrol, and B. Sermage, "InAs quantum boxes: Highly efficient radiative traps for light emitting devices on Si," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, no. 22, pp. 3123–3125, 1996.

- [16] S. Chen *et al.*, "Electrically pumped continuous-wave III–V quantum dot lasers on silicon," *Nat. Photonics*, vol. 10, no. 5, p. 307, 2016.
- [17] M. V Maximov, N. N. Ledentsov, V. M. Ustinov, Z. I. Alferov, and D. Bimberg, "GaAsbased 1.3 μm InGaAs quantum dot lasers: A status report," *J. Electron. Mater.*, vol. 29, no. 5, pp. 476–486, 2000.
- [18] V. Tasco *et al.*, "Electrically injected InGaAs/GaAs quantum-dot microcavity lightemitting diode operating at 1.3 μm and grown by metalorganic chemical vapor deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 21, pp. 4155–4157, 2004.
- [19] J. P. Van der Ziel, R. Dingle, R. C. Miller, W. Wiegmann, and W. A. Nordland Jr, "Laser oscillation from quantum states in very thin GaAs- Al0. 2Ga0. 8As multilayer structures," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 26, no. 8, pp. 463–465, 1975.
- [20] B. F. Levine, "Quantum-well infrared photodetectors," *J. Appl. Phys.*, vol. 74, no. 8, pp. R1–R81, 1993.
- [21] N. Kirstaedter *et al.*, "Low threshold, large T/sub o/injection laser emission from (InGa) As quantum dots," *Electron. Lett.*, vol. 30, no. 17, pp. 1416–1417, 1994.
- [22] S. Maimon, E. Finkman, G. Bahir, S. E. Schacham, J. M. Garcia, and P. M. Petroff, "Intersublevel transitions in InAs/GaAs quantum dots infrared photodetectors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 14, pp. 2003–2005, 1998.
- [23] H. C. Liu, M. Gao, J. McCaffrey, Z. R. Wasilewski, and S. Fafard, "Quantum dot infrared photodetectors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 1, pp. 79–81, 2001.
- [24] D. Pan, E. Towe, and S. Kennerly, "Normal-incidence intersubband (In, Ga) As/GaAs quantum dot infrared photodetectors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 14, pp. 1937–1939, 1998.
- [25] S.-F. Tang *et al.*, "Investigations for InAs/GaAs multilayered quantum-dot structure treated by high energy proton irradiation," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 24, pp. 7425– 7428, 2010.
- [26] V. Ryzhii, "The theory of quantum-dot infrared phototransistors," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 11, no. 5, p. 759, 1996.
- [27] J. Urayama, T. B. Norris, J. Singh, and P. Bhattacharya, "Observation of phonon bottleneck in quantum dot electronic relaxation," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, no. 21, p. 4930, 2001.
- [28] G. Bastard, "Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures," 1988.
- [29] J. Jiang *et al.*, "High detectivity InGaAs/InGaP quantum-dot infrared photodetectors grown by low pressure metalorganic chemical vapor deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 12, pp. 2166–2168, 2004.
- [30] S. Chakrabarti, A. D. Stiff-Roberts, X. H. Su, P. Bhattacharya, G. Ariyawansa, and A. G. U. Perera, "High-performance mid-infrared quantum dot infrared photodetectors," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 13, p. 2135, 2005.
- [31] J. Phillips, "Evaluation of the fundamental properties of quantum dot infrared detectors,"

J. Appl. Phys., vol. 91, no. 7, pp. 4590-4594, 2002.

- [32] P. Martyniuk, S. Krishna, and A. Rogalski, "Assessment of quantum dot infrared photodetectors for high temperature operation," *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 3, p. 34314, 2008.
- [33] D. Bordel *et al.*, "Growth of InAs/GaAs quantum dots on germanium-on-insulator-onsilicon (GeOI) substrate with high optical quality at room temperature in the 1.3 μm band," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 4, pp. 3–6, 2010, doi: 10.1063/1.3292591.
- [34] M. Rajesh *et al.*, "Growth of InAs/GaAs quantum dots on Si, Ge/Si and germanium-oninsulator-on-silicon (GeOI) substrates emitting in the 1.3 μm band for silicon photonics," *J. Cryst. Growth*, vol. 315, no. 1, pp. 114–118, 2011.
- [35] D. Liang and J. E. Bowers, "Recent progress in lasers on silicon," *Nat. Photonics*, vol. 4, no. 8, pp. 511–517, 2010.
- [36] J. Yang, P. Bhattacharya, and Z. Mi, "High-Performance \$\hbox{In}_{0.5}\hbox{Ga}_{0.5} \hbox{As/GaAs}\$ Quantum-Dot Lasers on Silicon With Multiple-Layer Quantum-Dot Dislocation Filters," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 54, no. 11, pp. 2849–2855, 2007, doi: 10.1109/ted.2007.906928.
- [37] T. Wang, H. Liu, A. Lee, F. Pozzi, and A. Seeds, "1.3-µm InAs/GaAs quantum-dot lasers monolithically grown on Si substrates," *Opt. Express*, vol. 19, no. 12, pp. 11381–11386, 2011.
- [38] H. Liu *et al.*, "Long-wavelength InAs/GaAs quantum-dot laser diode monolithically grown on Ge substrate," *Nat. Photonics*, vol. 5, no. 7, pp. 416–419, 2011.
- [39] A. D. Lee, Q. Jiang, M. Tang, Y. Zhang, A. J. Seeds, and H. Liu, "InAs/GaAs quantumdot lasers monolithically grown on Si, Ge, and Ge-on-Si substrates," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 19, no. 4, p. 1901107, 2013.
- [40] I. Sandall, J. S. Ng, J. P. R. David, C. H. Tan, T. Wang, and H. Liu, "1300 nm wavelength InAs quantum dot photodetector grown on silicon," *Opt. Express*, vol. 20, no. 10, pp. 10446–10452, 2012.
- [41] M. Jutzi, M. Berroth, G. Wöhl, M. Oehme, and E. Kasper, "Zero biased Ge-on-Si photodetector on a thin buffer with a bandwidth of 3.2 GHz at 1300 nm," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 8, no. 1–3, pp. 423–427, 2005.
- [42] Q. Li, K. W. Ng, and K. M. Lau, "Growing antiphase-domain-free GaAs thin films out of highly ordered planar nanowire arrays on exact (001) silicon," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 7, p. 72105, 2015.
- [43] Y. Wan, Q. Li, Y. Geng, B. Shi, and K. M. Lau, "InAs/GaAs quantum dots on GaAs-on-V-grooved-Si substrate with high optical quality in the 1.3 μ m band," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 8, p. 81106, 2015.
- [44] Y. Wan *et al.*, "Monolithically integrated InAs/InGaAs quantum dot photodetectors on silicon substrates," *Opt. Express*, vol. 25, no. 22, pp. 27715–27723, 2017.
- [45] J. Huang *et al.*, "Defect characterization of InAs/InGaAs quantum dot pin photodetector grown on GaAs-on-V-grooved-Si substrate," *ACS Photonics*, vol. 6, no. 5, pp. 1100–

1105, 2019.

- [46] D. Inoue *et al.*, "Low-dark current 10 Gbit/s operation of InAs/InGaAs quantum dot pin photodiode grown on on-axis (001) GaP/Si," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 113, no. 9, p. 93506, 2018.
- [47] P. B. Joyce, T. J. Krzyzewski, G. R. Bell, and T. S. Jones, "Surface morphology evolution during the overgrowth of large InAs–GaAs quantum dots," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 22, pp. 3615–3617, 2001.
- [48] H. Nishino, N. Hayasaka, and H. Okano, "Damage-free selective etching of Si native oxides using NH3/NF3 and SF6/H2O down-flow etching," *J. Appl. Phys.*, vol. 74, no. 2, pp. 1345–1348, 1993.
- [49] H. Ogawa, T. Arai, M. Yanagisawa, T. Ichiki, and Y. Horiike, "Dry cleaning technology for removal of silicon native oxide employing hot NH3/NF3 exposure," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 8R, p. 5349, 2002.
- [50] A. Tavernier, L. Favennec, T. Chevolleau, and V. Jousseaume, "Innovative gap-fill strategy for 28 nm shallow trench isolation," *ECS Trans.*, vol. 45, no. 3, p. 225, 2012.
- [51] A. Tavernier, "Développement d'un procédé innovant pour le remplissage des tranchées d'isolation entre transistors des technologies CMOS avancées." 2014.
- [52] Y. Li and L. J. Giling, "A closer study on the self-annihilation of antiphase boundaries in GaAs epilayers," *J. Cryst. Growth*, vol. 163, no. 3, pp. 203–211, 1996.
- [53] S. F. Fang *et al.*, "Gallium arsenide and other compound semiconductors on silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 68, no. 7, pp. R31–R58, 1990.
- [54] Y. Bogumilowicz *et al.*, "Threading dislocations in GaAs epitaxial layers on various thickness Ge buffers on 300 mm Si substrates," *J. Cryst. Growth*, vol. 453, pp. 180–187, 2016.
- [55] G. Wang *et al.*, "A model of threading dislocation density in strain-relaxed Ge and GaAs epitaxial films on Si (100)," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 10, p. 102115, 2009.
- [56] J. M. Hartmann, J.-F. Damlencourt, Y. Bogumilowicz, P. Holliger, G. Rolland, and T. Billon, "Reduced pressure-chemical vapor deposition of intrinsic and doped Ge layers on Si (0 0 1) for microelectronics and optoelectronics purposes," *J. Cryst. Growth*, vol. 274, no. 1–2, pp. 90–99, 2005.
- [57] M. Yamaguchi, M. Sugo, and Y. Itoh, "Misfit stress dependence of dislocation density reduction in GaAs films on Si substrates grown by strained-layer superlattices," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 54, no. 25, pp. 2568–2570, 1989.
- [58] Y. Chriqui, "Intégration monolithique sur silicium d'émetteurs de lumière à base de GaAs par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques sur pseudo-substrat de Ge/Si." Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2004.
- [59] M. Kawabe and T. Ueda, "Self-annihilation of antiphase boundary in GaAs on Si (100) grown by molecular beam epitaxy," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 26, no. 6A, p. L944, 1987.
- [60] D. Vanderbilt and C. Lee, "Energetics of antiphase boundaries in GaAs," Phys. Rev. B,

vol. 45, no. 19, p. 11192, 1992.

- [61] Y. B. Bolkhovityanov and O. P. Pchelyakov, "GaAs epitaxy on Si substrates: modern status of research and engineering," *Physics-Uspekhi*, vol. 51, no. 5, p. 437, 2008.
- [62] H. K. Choi, C. A. Wang, and N. H. Karam, "GaAs-based diode lasers on Si with increased lifetime obtained by using strained InGaAs active layer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 59, no. 21, pp. 2634–2635, 1991.
- [63] Y. Bogumilowicz et al., "Anti-phase boundaries–Free GaAs epilayers on 'quasinominal' Ge-buffered silicon substrates," Appl. Phys. Lett., vol. 107, no. 21, p. 212105, 2015.
- [64] D. Zhu et al., "GaN-based LEDs grown on 6-inch diameter Si (111) substrates by MOVPE," in Light-Emitting Diodes: Materials, Devices, and Applications for Solid State Lighting XIII, 2009, vol. 7231, p. 723118.
- [65] R. T. Murray, C. J. Kiely, and M. Hopkinson, "General characteristics of crack arrays in epilayers grown under tensile strain," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 15, no. 4, p. 325, 2000.
- [66] V. K. Yang, M. Groenert, C. W. Leitz, A. J. Pitera, M. T. Currie, and E. A. Fitzgerald, "Crack formation in GaAs heteroepitaxial films on Si and SiGe virtual substrates," J. Appl. Phys., vol. 93, no. 7, pp. 3859–3865, 2003.
- [67] C. Messmer and J. C. Bilello, "The surface energy of Si, GaAs, and GaP," *J. Appl. Phys.*, vol. 52, no. 7, pp. 4623–4629, 1981.
- [68] F. Houzay, C. Guille, J. M. Moison, P. Henoc, and F. Barthe, "First stages of the MBE growth of InAs on (001) GaAs," *J. Cryst. Growth*, vol. 81, no. 1–4, pp. 67–72, 1987.
- [69] V. Celibert *et al.*, "MBE growth optimization and optical spectroscopy of InAs/GaAs quantum dots emitting at 1.3 μm in single and stacked layers," *J. Cryst. Growth*, vol. 275, no. 1–2, pp. e2313–e2319, 2005.
- [70] 7 R Heitz *et al.*, "Multiphonon-relaxation processes in self-organized InAs/GaAs quantum dots," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, no. 3, pp. 361–363, 1996.
- [71] T. Finke, V. Sichkovskyi, and J. P. Reithmaier, "Optimization of size uniformity and dot density of InxGa1- xAs/GaAs quantum dots for laser applications in 1 μm wavelength range," J. Cryst. Growth, vol. 517, pp. 1–6, 2019.
- [72] F. Heinrichsdorff, A. Krost, D. Bimberg, A. O. Kosogov, and P. Werner, "Self organized defect free InAs/GaAs and InAs/InGaAs/GaAs quantum dots with high lateral density grown by MOCVD," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 123, pp. 725–728, 1998.
- [73] Y. Wan *et al.*, "Optimizations of defect filter layers for 1.3-??m InAs/GaAs quantumdot lasers monolithically grown on Si substrates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 6, pp. 307–311, 2016, doi: 10.1186/1556-276X-8-367.
- [74] J. Oshinowo, M. Nishioka, S. Ishida, and Y. Arakawa, "Highly uniform InGaAs/GaAs quantum dots (~ 15 nm) by metalorganic chemical vapor deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, no. 11, pp. 1421–1423, 1994.

- [75] E. Steimetz, F. Schienle, J.-T. Zettler, and W. Richter, "Stranski-Krastanov formation of InAs quantum dots monitored during growth by reflectance anisotropy spectroscopy and spectroscopic ellipsometry," J. Cryst. Growth, vol. 170, no. 1–4, pp. 208–214, 1997.
- [76] J. A. Venables and G. D. T. Spiller, "Nucleation and growth of thin films," in *Surface Mobilities on Solid Materials*, Springer, 1983, pp. 341–404.
- [77] D. L. Huffaker and S. Birudavolu, "MOCVD-grown InAs/GaAs quantum dots," in *Quantum Sensing: Evolution and Revolution from Past to Future*, 2003, vol. 4999, pp. 478–485.
- [78] A. Passaseo, G. Maruccio, M. De Vittorio, R. Rinaldi, R. Cingolani, and M. Lomascolo, "Wavelength control from 1.25 to 1.4 μ m in In x Ga 1– x As quantum dot structures grown by metal organic chemical vapor deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 10, pp. 1382–1384, 2001.
- [79] T. Walther, A. G. Cullis, D. J. Norris, and M. Hopkinson, "Nature of the Stranski-Krastanow transition during epitaxy of InGaAs on GaAs," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, no. 11, p. 2381, 2001.
- [80] K. Sears, H. H. Tan, J. Wong-Leung, and C. Jagadish, "The role of arsine in the selfassembled growth of In As/ Ga As quantum dots by metal organic chemical vapor deposition," J. Appl. Phys., vol. 99, no. 4, p. 44908, 2006.
- [81] D. L. Huffaker, S. Birudavolu, P. Wong, and S. Huang, "MOCVD-Grown InAs / GaAs Quantum Dots," vol. 4999, pp. 478–485, 2003.
- [82] K. Pötschke et al., "Ripening of self-organized InAs quantum dots," Phys. E Lowdimensional Syst. Nanostructures, vol. 21, no. 2–4, pp. 606–610, 2004.
- [83] N. Moll, M. Scheffler, and E. Pehlke, "Influence of surface stress on the equilibrium shape of strained quantum dots," *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 8, p. 4566, 1998.
- [84] V. A. Shchukin and D. Bimberg, "Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 71, no. 4, p. 1125, 1999.
- [85] R. Fischer *et al.*, "Low threshold laser operation at room temperature in GaAs/(Al, Ga) As structures grown directly on (100) Si," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, no. 20, pp. 1360– 1361, 1986.
- [86] R. Fischer *et al.*, "Material properties of high-quality GaAs epitaxial layers grown on Si substrates," *J. Appl. Phys.*, vol. 60, no. 5, pp. 1640–1647, 1986.
- [87] H. Liu, Q. Wang, J. Chen, K. Liu, and X. Ren, "MOCVD growth and characterization of multi-stacked InAs/GaAs quantum dots on misoriented Si (100) emitting near 1.3 μm," J. Cryst. Growth, vol. 455, pp. 168–171, 2016.
- [88] J. C. Norman *et al.*, "A review of high-performance quantum dot lasers on silicon," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 55, no. 2, pp. 1–11, 2019.
- [89] M. Rajesh, M. Nishioka, and Y. Arakawa, "Electroluminescence at 1.3 μm from InAs/GaAs quantum dots monolithically grown on Ge/Si substrate by metal organic chemical vapor deposition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 55, no. 10, p. 100304, 2016.

- [90] S. Chen *et al.*, "Electrically pumped continuous-wave 1.3 μm InAs/GaAs quantum dot lasers monolithically grown on on-axis Si (001) substrates," *Opt. Express*, vol. 25, no. 5, pp. 4632–4639, 2017.
- [91] Z. Liu *et al.*, "Origin of defect tolerance in InAs/GaAs quantum dot lasers grown on silicon," *J. Light. Technol.*, vol. 38, no. 2, pp. 240–248, 2019.
- [92] S. Chen *et al.*, "Electrically pumped continuous-wave 1.3 um InAs / GaAs quantum dot lasers monolithically grown on on-axis Si (001) substrates," *Opt. Express*, vol. 25, no. 5, pp. 4632–4639, 2017.
- [93] M. M. Islam, "Photoluminescence in analysis of surface and interfaces of Semiconductor nanostructures," *Int. Lett. Chem. Phys. Astron.*, vol. 57, pp. 102–113, 2015.
- [94] V. M. Ustinov *et al.*, "InAs/InGaAs quantum dot structures on GaAs substrates emitting at 1.3 μm," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 19, pp. 2815–2817, 1999.
- [95] I. N. Kaiander *et al.*, "1.24 μ m InGaAs/GaAs quantum dot laser grown by metalorganic chemical vapor deposition using tertiarybutylarsine," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 16, pp. 2992–2994, 2004.
- [96] A. Salhi *et al.*, "High efficiency and high modal gain InAs/InGaAs/GaAs quantum dot lasers emitting at 1300 nm," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 22, no. 4, p. 396, 2007.
- [97] Z. Y. Zhang *et al.*, "Photoluminescence study of self-assembled InAs/GaAs quantum dots covered by an InAlAs and InGaAs combination layer," *J. Appl. Phys.*, vol. 92, no. 1, pp. 511–514, 2002.
- [98] C. Cornet, "propriétés électroniques, optiques et dynamiques de boites quantiques autoorganisées et couplées sur substrat InP." 2006.
- [99] I. Mukhametzhanov, Z. H. Chen, O. Baklenov, E. T. Kim, and A. Madhukar, "Optical and Photocurrent Spectroscopy Studies of Inter-and Intra-Band Transitions in Size-Tailored InAs/GaAs Quantum Dots," *Phys. status solidi*, vol. 224, no. 3, pp. 697–702, 2001.
- [100] L. Chu, M. Arzberger, G. Böhm, and G. Abstreiter, "Influence of growth conditions on the photoluminescence of self-assembled InAs/GaAs quantum dots," J. Appl. Phys., vol. 85, no. 4, pp. 2355–2362, 1999.
- [101] J. M. Gérard, A. Lemaitre, B. Legrand, A. Ponchet, B. Gayral, and V. Thierry-Mieg, "Novel prospects for self-assembled InAs/GaAs quantum boxes," J. Cryst. Growth, vol. 201, pp. 1109–1116, 1999.
- [102] R. Ray-Djondang, "Spectroscopie optique de boîtes quantiques d'InAs sur substrats d'InP et de GaAs Nanopixel semiconducteur pour l'étude de l'influence d'un champ électrique." Lyon, INSA, 2010.
- [103] Y. Maeda, "Visible photoluminescence from nanocrystallite Ge embedded in a glassy SiO 2 matrix: evidence in support of the quantum-confinement mechanism," *Phys. Rev. B*, vol. 51, no. 3, p. 1658, 1995.
- [104] J. Johansson and W. Seifert, "Kinetics of self-assembled island formation: Part I—Island density," *J. Cryst. Growth*, vol. 234, no. 1, pp. 132–138, 2002.

- [105] F. K. LeGoues, M. C. Reuter, J. Tersoff, M. Hammar, and R. M. Tromp, "Cyclic growth of strain-relaxed islands," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 73, no. 2, p. 300, 1994.
- [106] A. A. El-Emawy *et al.*, "Formation trends in quantum dot growth using metalorganic chemical vapor deposition," *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 6, pp. 3529–3534, 2003.
- [107] R. Cipro, "Epitaxie en phase vapeur aux organom ' etalliques et caract ' erisation de semi-conducteur III-As sur substrat silicium dans une plateforme micro ' electronique Romain Cipro Romain Cipro Epitaxie en phase vapeur aux organométalliques et caractérisation de," 2016.
- [108] R. Alcotte *et al.*, "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, no. 4, p. 46101, 2016.
- [109] M. Akiyama, Y. Kawarada, and K. Kaminishi, "Growth of GaAs on Si by MOVCD," *J. Cryst. Growth*, vol. 68, no. 1, pp. 21–26, 1984.
- [110] M. Akiyama, Y. Kawarada, and K. Kaminishi, "Growth of single domain GaAs layer on (100)-oriented Si substrate by MOCVD," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 23, no. 11A, p. L843, 1984.
- [111] M.-S. Hao, J.-W. Liang, L.-X. Zheng, L.-S. Deng, Z. Xiao, and X.-W. Hu, "Photoluminescence spectrum study of the GaAs/Si epilayer grown by using a thin amorphous Si film as buffer layer," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 7B, p. L900, 1995.
- [112] M. Tachikawa, H. Mori, M. Sugo, and Y. Itoh, "Continuous GaAs film growth on epitaxial Si surface in initial stage of GaAs/Si heteroepitaxy," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 9A, p. L1252, 1993.
- [113] H. Döscher, T. Hannappel, B. Kunert, A. Beyer, K. Volz, and W. Stolz, "In situ verification of single-domain III-V on Si (100) growth via metal-organic vapor phase epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 17, p. 172110, 2008.
- [114] M. Martin *et al.*, "Toward the III–V/Si co-integration by controlling the biatomic steps on hydrogenated Si (001)," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, no. 25, p. 253103, 2016.
- [115] J. A. Carlin, S. A. Ringel, A. Fitzgerald, and M. Bulsara, "High-lifetime GaAs on Si using GeSi buffers and its potential for space photovoltaics," *Sol. energy Mater. Sol. cells*, vol. 66, no. 1–4, pp. 621–630, 2001.
- [116] J. A. Carlin, S. A. Ringel, E. A. Fitzgerald, M. Bulsara, and B. M. Keyes, "Impact of GaAs buffer thickness on electronic quality of GaAs grown on graded Ge/GeSi/Si substrates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 14, pp. 1884–1886, 2000.
- [117] J. A. Carlin, S. A. Ringel, E. A. Fitzgerald, and M. Bulsara, "High quality GaAs qrowth by MBE on Si using GeSi buffers and prospects for space photovoltaics," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 8, no. 3, pp. 323–332, 2000.
- [118] G.-L. Luo *et al.*, "High-speed GaAs metal gate semiconductor field effect transistor structure grown on a composite Ge/Ge x Si 1- x/Si substrate," *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 8, p. 84501, 2007.
- [119] S. M. Ting and Ea. Fitzgerald, "Metal-organic chemical vapor deposition of single

domain GaAs on Ge/Ge x Si 1- x/Si and Ge substrates," J. Appl. Phys., vol. 87, no. 5, pp. 2618–2628, 2000.

- [120] N. Daix *et al.*, "Towards large size substrates for III-V co-integration made by direct wafer bonding on Si," *APL Mater.*, vol. 2, no. 8, 2014, doi: 10.1063/1.4893653.
- [121] D. Choi, J. S. Harris, E. Kim, P. C. McIntyre, J. Cagnon, and S. Stemmer, "High-quality III–V semiconductor MBE growth on Ge/Si virtual substrates for metal-oxidesemiconductor device fabrication," *J. Cryst. Growth*, vol. 311, no. 7, pp. 1962–1971, 2009.
- [122] W. Hu *et al.*, "Epitaxy of In0. 01Ga0. 99As on Ge/offcut Si (001) virtual substrate," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 16, pp. 5361–5366, 2012.
- [123] M. Tang *et al.*, "1.3-µm InAs/GaAs quantum-dot lasers monolithically grown on Si substrates using InAlAs/GaAs dislocation filter layers," *Opt. Express*, vol. 22, no. 10, pp. 11528–11535, 2014.
- [124] T. Wang, H. Y. Liu, and J. J. Zhang, "Temperature-Dependent Photoluminescence Characteristics of InAs/GaAs Quantum Dots Directly Grown on Si Substrates," *Chinese Phys. Lett.*, vol. 33, no. 4, 2016, doi: 10.1088/0256-307X/33/4/044207.
- [125] T. Orzali *et al.*, "Epitaxial growth of GaSb and InAs fins on 300 mm Si (001) by aspect ratio trapping," *J. Appl. Phys.*, vol. 120, no. 8, p. 85308, 2016.
- [126] J. Hartmann, "Epitaxy of Ge Layers on Blanket and Patterned Si (001) for Nanoelectronics and Optoelectronics," in *Photonics and Electronics with Germanium*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, Germany, 2015, pp. 49–76.
- [127] J. M. Hartmann and J. Aubin, "Assessment of the growth/etch back technique for the production of Ge strain-relaxed buffers on Si," J. Cryst. Growth, vol. 488, pp. 43–50, 2018, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2018.02.036.
- [128] Y. Bogumilowicz et al., "Anti-phase boundaries-Free GaAs epilayers on 'quasinominal' Ge-buffered silicon substrates," Appl. Phys. Lett., vol. 107, no. 21, 2015, doi: 10.1063/1.4935943.
- [129] H. Marchand *et al.*, "Metalorganic vapor phase epitaxial growth and structural characterization of self-assembled InAs nanometer-sized Islands on InP (001)," *J. Electron. Mater.*, vol. 26, no. 10, pp. 1205–1213, 1997.
- [130] A. Stintz, G. T. Liu, A. L. Gray, R. Spillers, S. M. Delgado, and K. J. Malloy, "Characterization of InAs quantum dots in strained In x Ga 1- x As quantum wells," J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. Process. Meas. Phenom., vol. 18, no. 3, pp. 1496–1501, 2000.
- [131] J. Roque, "Corrélation luminescence/défauts étendus dans les structures à puits quantique InGaAs épitaxiées sélectivement sur substrats Si." Grenoble Alpes, 2018.
- [132] E. Dupuy, "Croissance et spectroscopie de boîtes quantiques diluées d'InAs/InP (001) pour des applications nanophotoniques à 1, 55 μm." Ecully, Ecole centrale de Lyon, 2009.
- [133] G. D. Lian, J. Yuan, L. M. Brown, G. H. Kim, and D. A. Ritchie, "Modification of InAs

quantum dot structure by the growth of the capping layer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 1, pp. 49–51, 1998.

- [134] B. Legrand *et al.*, "Quantum box size effect on vertical self-alignment studied using cross-sectional scanning tunneling microscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 18, pp. 2608–2610, 1999.
- [135] B. Grandidier *et al.*, "Imaging the wave-function amplitudes in cleaved semiconductor quantum boxes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, no. 5, p. 1068, 2000.
- [136] A. S. Al Atem, "Ingénierie des centres colorés dans SiC pour la photonique et la solotronique." Université de Lyon, 2018.
- [137] J. Zribi, "Croissance et caractérisation des boites quantiques InAs/GaAs pour des applications photovoltaiques." Université de Sherbrooke, 2014.
- [138] G. Saint-Girons, "Épitaxie en phase vapeur aux organométalliques et caractérisations structurales et optiques de boîtes quantiques d'In (Ga) As pour l'émission autour de 1, 3 mum sur substrat de GaAs." Paris 6, 2002.
- [139] Y. P. Varshni, "Temperature dependence of the energy gap in semiconductors," *physica*, vol. 34, no. 1, pp. 149–154, 1967.
- [140] H. Y. Fan, "Temperature dependence of the energy gap in semiconductors," *Phys. Rev.*, vol. 82, no. 6, p. 900, 1951.
- [141] L. Vina, S. Logothetidis, and M. Cardona, "Temperature dependence of the dielectric function of germanium," *Phys. Rev. B*, vol. 30, no. 4, p. 1979, 1984.
- [142] M. Bayer, O. Stern, P. Hawrylak, S. Fafard, and A. Forchel, "Hidden symmetries in the energy levels of excitonic 'artificial atoms," *Nature*, vol. 405, no. 6789, p. 923, 2000.
- [143] M. Ezzedini *et al.*, "Detecting spatially localized exciton in self-organized InAs/InGaAs quantum dot superlattices: a way to improve the photovoltaic efficiency," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 12, no. 1, p. 450, 2017.
- [144] B. Alloing, C. Zinoni, L. H. Li, A. Fiore, and G. Patriarche, "Structural and optical properties of low-density and In-rich In As/ Ga As quantum dots," J. Appl. Phys., vol. 101, no. 2, p. 24918, 2007.
- [145] J. S. Kim *et al.*, "Manipulation of the structural and optical properties of InAs quantum dots by using various InGaAs structures," *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 10, pp. 6603–6606, 2003.
- [146] S. Sanguinetti, M. Henini, M. G. Alessi, M. Capizzi, P. Frigeri, and S. Franchi, "Carrier thermal escape and retrapping in self-assembled quantum dots," *Phys. Rev. B*, vol. 60, no. 11, p. 8276, 1999.
- [147] C. Lobo *et al.*, "Carrier capture and relaxation in Stranski-Krastanow In x Ga 1– x As/GaAs (311) B quantum dots," *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 4, p. 2737, 2000.
- [148] E. Harbord, P. Spencer, E. Clarke, and R. Murray, "Radiative lifetimes in undoped and p-doped InAs/GaAs quantum dots," *Phys. Rev. B*, vol. 80, no. 19, p. 195312, 2009.
- [149] D. I. Lubyshev, P. P. González-Borrero, E. Marega Jr, E. Petitprez, N. La Scala Jr, and

P. Basmaji, "Exciton localization and temperature stability in self-organized InAs quantum dots," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, no. 2, pp. 205–207, 1996.

- [150] X. Zhou, Y. Chen, and B. Xu, "Optical identification of electronic state levels of an asymmetric InAs/InGaAs/GaAs dot-in-well structure," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, no. 1, p. 317, 2011.
- [151] G. J. Salamo *et al.*, "Demonstration of InAs/InGaAs/GaAs Quantum Dots-in-a-Well Mid-Wave Infrared Photodetectors Grown on Silicon Substrate," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 36, no. 13. pp. 2572–2581, 2018, doi: 10.1109/jlt.2018.2811388.
- [152] S. Golovynskyi *et al.*, "Comparative study of photoelectric properties of metamorphic InAs/InGaAs and InAs/GaAs quantum dot structures," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 12, no. 1, p. 335, 2017.
- [153] W. Chen *et al.*, "Demonstration of InAs/InGaAs/GaAs quantum dots-in-a-well midwave infrared photodetectors grown on silicon substrate," *J. Light. Technol.*, vol. 36, no. 13, pp. 2572–2581, 2018.
- [154] M. Souaf *et al.*, "Investigation of the InAs/GaAs quantum dots' size: dependence on the strain reducing layer's position," *Materials (Basel).*, vol. 8, no. 8, pp. 4699–4709, 2015.
- [155] M. Califano and P. Harrison, "Presentation and experimental validation of a single-band, constant-potential model for self-assembled InAs/GaAs quantum dots," *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 16, p. 10959, 2000.
- [156] A. Salhi *et al.*, "Tailoring the optical properties of InAs/GaAs quantum dots by means of GaAsSb, InGaAs and InGaAsSb strain reducing layers," *J. Alloys Compd.*, vol. 714, pp. 331–337, 2017.
- [157] I. Vurgaftman, J. áR Meyer, and L. áR Ram-Mohan, "Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys," J. Appl. Phys., vol. 89, no. 11, pp. 5815– 5875, 2001.
- [158] K. Alshehri, A. Salhi, N. Ahamad Madhar, and B. Ilahi, "Size and Shape Evolution of GaAsSb-Capped InAs/GaAs Quantum Dots: Dependence on the Sb Content," *Crystals*, vol. 9, no. 10, p. 530, 2019.
- [159] A. V Savel'ev, M. V Maksimov, V. M. Ustinov, and R. P. Seĭsyan, "Photocurrent in selforganized InAs quantum dots in 1.3 μm InAs/InGaAs/GaAs semiconductor laser heterostructures," *Semiconductors*, vol. 40, no. 1, pp. 84–88, 2006.
Conclusion générale

L'objectif général de ce travail de thèse était la réalisation et l'optimisation des d'hétérostructures à base d'As sur substrat GaAs et sur substrats Ge/Si quasi-nominaux orienté vers la direction (001) avec un diamètre de 300 mm émettant aux alentours de 1.3 μ m réalisées par un réacteur industriel de type MOCVD. De ce fait, on a commencé par nous intéresser à leur condition croissance à travers des épitaxies réalisées à différentes températures pour une meilleure compréhension de leurs morphologies ainsi que les défis rencontrés lors de l'épitaxie des matériaux III-V sur substrat silicium (001) nominal , avant de nous intéresser à la spectroscopie optique à travers l'étude de leur photoluminescence (en fonction de la température, ainsi qu'en fonction de la puissance) et leur microphotoluminescence. Ces études ont pour but d'évaluer leurs propriétés ainsi que leurs potentiels pour une intégration dans les dispositifs optoélectroniques présentés à travers lesquelles on a atteint notre objectif d'émission aux alentours de 1.3 μ m.

En étudiant la photoluminescence en fonction de la puissance d'excitation après encapsulation, on a pu évaluer les différents niveaux excités présents dans les boites quantiques sur les différents substrats avant de passer aux études en fonction de la température pour une détermination du degré de la localisation des porteurs. Le point fort de notre étude a été à travers la démonstration d'une homogénéité au niveau de la densité sur le substrat Ge/Si (001) de 300 mm ainsi qu'une homogénéité au niveau de l'émission de PL sur tout le substrat avec une différence de 4% entre le centre et le bord du substrat. Ces études ont été confrontées avec une modélisation numérique comme méthode efficace pour simuler la taille ainsi que la forme des BQs en résolvant l'équation de Schrödinger à trois dimensions (single Band).

On a fini notre manuscrit par l'intégration de nos boites quantiques dans des structures de photodétecteurs sur les deux substrats en exposant la différence au niveau de la technologie utilisée pour la fabrication des dispositifs avant d'étudier leurs photocourants dans le but d'avoir des spectres d'absorption pour déterminer les différents seuils d'absorption et donc les différents matériaux absorbants. Comme conséquence, on a pu démontrer une bonne qualité des photodiodes PIN sur substrats GaAs évaluée par un courant inverse extrêmement faible, malgré la non absorption au niveau des BQs InAs/GaAs qui n'a pas pu être mise en évidence. Contrairement, aux photodiodes PIN sur substrat Ge/Si qui malgré la présence d'une densité de dislocations d'environ 10⁷ cm⁻², l'absorption dans les BQs InAs/GaAs a pu avoir lieu à 300K.

Ainsi ces boites quantiques d'InAs/GaAs ont démontré de très bonnes propriétés optoélectroniques pour des réalisations de différents composants opérant vers 1.3 µm.

Annexes : Dispositifs expérimentaux

Microphotoluminescence : Dispositif expérimental

Les spectres de la microphotoluminescence obtenus dans cette thèse sont effectués par Nicolas Chauvin de l'INSA Lyon.

Dans notre cas on a utilisé une source laser CW monomode couplée à 780 nm (Figure A-1). La lumière a été focalisée sur l'échantillon à l'aide d'un objectif de microscope x50 avec une ouverture NA = 0,4. La tache laser sur l'échantillon était d'environ 3-4 μ m de diamètre permettant mesures de spectroscopie sur un seul QD-NW. Un système lampe + caméra (proche IR ou visible) est également installé pour imager la zone excitée sur la surface de l'échantillon et observer la photoluminescence des QD-NW.



Figure A-1 : Principe du dispositif expérimental de la micro-PL

Keithley 4200A-SCS : Dispositif expérimental

Cet analyseur de paramètres personnalisable et entièrement intégré fournit un aperçu

synchronisé du courant-tension (I-V), tension de capacité (C-V) et I-V pulsé ultra-rapide



Figure A-2 : Présentation de l'instrument de mesure

Les performances clés de la source I-V (SMU) du Keithley 4200A-SCS

- Modules \pm 210 V / 100 mA ou \pm 210 V / 1 A
- Résolution de mesure de 100 fA
- Résolution de mesure 10 aA avec préampli en option
- Capacité très basse fréquence 10 mHz 10 Hz

des mesures

- Capacité de charge de 100 µF
- Fonctionnement sur 4 quadrants
- Connexions 2 ou 4 fils