POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Magnéto-photoluminescence des alliages de GeSn : conception d'un montage et mesures préliminaires

MAXIME GENDRON-PAUL

Département de génie physique

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

Génie physique

Mai 2022

© Maxime Gendron-Paul, 2022.

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

Magnéto-photoluminescence des alliages de GeSn : conception d'un montage et mesures préliminaires

présenté par **Maxime GENDRON-PAUL**

en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

David MÉNARD, président

Sébastien FRANCOEUR, membre et directeur de recherche

Oussama MOUTANABBIR, membre et codirecteur de recherche

Rémo MASUT, membre

REMERCIEMENTS

J'aimerais premièrement remercier mes deux codirecteurs de recherche Sébastien Francoeur et Oussama Moutanabbir pour m'avoir guidé et supporté à travers ce projet. Vous avez su me communiquer votre passion pour la physique et pour la recherche en général. Je ne peux compter le nombre de discussions qui m'ont fait évoluer tant au niveau scientifique qu'au niveau personnel.

Le travail expérimental en laboratoire est un travail d'équipe et ce projet n'aurait pu être réalisé sans l'aide de mes collègues. Ainsi, j'aimerais souligner la contribution d'Alaric qui m'a fourni de précieux conseils techniques ainsi que les plans de l'ancienne version de la tête de microscope. Je veux également remercier Anne-Laurence, Marcin, Mathias et Léonard qui m'ont formé sur le fonctionnement de plusieurs appareils en laboratoire. Cela s'ajoute à l'aide que vous m'avez apportée tout au long de ce projet. Mahmoud, tu as été très généreux de ton temps et de tes connaissances tant au niveau expérimental (conception du montage) que pour l'analyse des données. Simon, Clément j'ai apprécié toutes nos discussions qui ont rendu le travail au laboratoire très agréable (sans oublier nos pauses chocolat chaud !). Je tiens également à souligner la contribution de Patrick. Son code m'a grandement aidé dans l'analyse des données expérimentales.

Sans oublier l'expertise technique fournie par Samuel, Jean-Paul et Émile qui a été primordiale lors de la conception de la tête de microscope. Votre aide a été précieuse pour la résolution de plusieurs problèmes techniques.

Pour finir, je n'aurais pu réaliser ce projet sans l'appui inconditionnel de ma blonde Paule. Tu as été avec moi à travers les hauts et les bas. Je ne pourrais demander une partenaire plus intelligente, drôle, organisée et surtout présente pour moi. Je veux également remercier mes parents et mon frère qui m'ont soutenu tout au long de ma maitrise et qui m'ont permis d'être la personne que je suis aujourd'hui.

RÉSUMÉ

Les spins des porteurs de charge dans les semiconducteurs peuvent être exploités pour la mise en place des qubits nécessaires au développement des processeurs quantiques. Ces qubits sont compacts et peuvent être compatibles avec les procédés de fabrication à grande échelle. Les semiconducteurs du groupe IV possèdent plusieurs avantages pour explorer et contrôler les propriétés du spin : existence d'isotopes stables sans spin nucléaire (nécessaires pour éliminer les interactions hyperfines), compatibilité avec les standards de fabrication de l'industrie des semiconducteurs, etc. Or, les semiconducteurs comme le silicium et le germanium possèdent une bande interdite indirecte ce qui limite l'efficacité de leur interaction (absorption et émission) avec la lumière. Cela rend difficile le développement d'interfaces photon-spin qui sont critiques pour la distribution de l'intrication quantique (du qubit volant au processeur statique à base de spin). Les semiconducteurs de GeSn (groupe IV) permettent de contourner ce problème puisque les alliages ayant une concentration d'étain supérieure à 9 % possèdent une bande interdite directe. De plus, ils sont compatibles avec le silicium, ont une grande mobilité des trous et possèdent un fort couplage spin-orbite. Le développement de dispositifs de communication quantique nécessite d'abord une bonne compréhension des propriétés de base des alliages de GeSn, surtout celles qui dictent le comportement du spin. Les objectifs de ce projet sont : de concevoir un montage de magnéto-PL adapté pour l'infrarouge entre 2 et 2,5 µm, ainsi que de mesurer les propriétés optiques des alliages de GeSn. Le montage expérimental pourra être utilisé dans le futur pour déterminer le facteur g et autres propriétés magnétiques des alliages de GeSn.

Ce mémoire présente les concepts physiques (photoluminescence, magnéto-photoluminescence, règles de sélection, mécanismes de relaxation de spin, etc.) nécessaires à la compréhension du projet. Les propriétés des alliages de GeSn sont également abordées (diagramme à bande, temps de vie des porteurs, temps de relaxation de spin, facteur g, etc.). Une attention particulière est portée aux méthodes utilisées dans la littérature pour réaliser les mesures expérimentales.

Deux échantillons de $Ge_{89,5\%}Sn_{10,5\%}$ ($Ge_{91\%}Sn_{9\%}$) ayant une bande interdite directe (indirecte) et une contrainte en compression de ε=-0,4 % (ε=-0,5 %) ont été étudiés. L'impact de la puissance d'excitation et de la température sur la photoluminescence émise a permis d'abord d'identifier l'origine des transitions optiques mesurées, puis de déterminer certaines caractéristiques physiques du matériau. Pour l'alliage de $Ge_{89,5\%}Sn_{10,5\%}$, deux raies ont été observées soit celles associées aux

trous lourds et légers. Un exposant qui définit la relation entre l'intensité de la PL émise et la puissance appliquée à l'échantillon S=1,2 ± 0,1 a été obtenu. Une énergie d'activation correspondant à un mécanisme de recombinaison non radiatif de 7 ± 2 meV a été identifiée. Des paramètres de Varshni de E_0=534 ± 1 meV, α=0,7 ±0,2 meV/K et β =405 ± 123 K, ainsi que E_0=570 ± 2 meV, α =0,8 ± 0,3 meV/K et β =347 ± 158 K ont été déterminés pour les transitions impliquant respectivement les trous lourds et légers. Pour l'alliage de $Ge_{91\%}Sn_{9\%}$ l'émission associée à la bande interdite indirecte (L) et directe (Γ) a été mesurée. Il a été possible de distinguer l'émission provenant de la vallée L et Γ de la bande de conduction, car la photoluminescence provenant du point Γ (située à plus haute énergie) n'est pas visible à basse température (≈7 K). Un coefficient S de 1,8 ± 0,5 a été déterminé pour la transition de la bande interdite indirecte. Un modèle théorique a permis de conclure que la différence d'efficacité d'émission entre les deux alliages est attribuable à la nature de la bande interdite (directe vs indirecte).

Un modèle théorique simulant les processus physiques impliqués dans l'émission de la photoluminescence en régime temporel a été développé. Ce dernier prend en considération le spin des porteurs ce qui permet de modéliser, entre autres, le degré de polarisation de la photoluminescence émise. Ce modèle sera pertinent dans la suite du projet pour relier le temps de vie mesuré aux constantes physiques fondamentales des alliages de GeSn.

ABSTRACT

The carriers spin in semiconductors can be used to set up qubits necessary for the development of quantum processors. These qubits are compact and can be compatible with large-scale manufacturing processes. Group IV semiconductors have several advantages for exploring and controlling spin properties: existence of stable isotopes without nuclear spin (necessary to eliminate hyperfine interactions), compatibility with the fabrication process of the semiconductor industry, etc. However, semiconductors such as silicon and germanium have an indirect band gap which limits the efficacy of their interactions (absorption and emission) with light. This hinders the development of photon-spin interfaces. The latter are critical for the quantum entanglement distribution (from flying qubit to static spin-based processor). GeSn semiconductors (group IV) allow to overcome this problem since alloys with tin content greater than 9 % have a direct band gap. In addition, they are compatible with silicon, have a high hole mobility and possess a strong spin-orbit coupling. To develop this type of quantum device, one must first understand the basic properties of GeSn alloys, especially those that dictate spin behavior. The objectives of this project are to design a magneto-PL setup adapted for the infrared between 2-2.5 μm and to measure the optical properties of GeSn alloys. The experimental setup will be used in the future to determine the g factor of GeSn alloys.

This thesis presents the physical concepts (photoluminescence, magneto-photoluminescence, selection rules, spin relaxation mechanisms, etc.) necessary for understanding this project. The properties of GeSn alloys are also discussed (band diagram, carrier lifetime, spin relaxation time, g factor, etc.). Particular attention is paid to the methods used in the literature to carry out the experimental measurements.

Two samples of $Ge_{89.5\%}Sn_{10.5\%}$ ($Ge_{91\%}Sn_{9\%}$) having a direct (indirect) bandgap under a compressive strain of ε=-0.4 % (ε=-0.5 %) were investigate for this project. The impact of the excitation power and the temperature on the emitted photoluminescence were studied first, to identify the origin of the measured optical transitions, then to determine the physical characteristics of the material. For the $Ge_{89.5\%}Sn_{10.5\%}$ alloy, the two peaks observed were associated with heavy and light holes respectively. An exponent that defines the relationship between the intensity of the emitted PL and the power applied to the sample S=1.2 ± 0.1 was found. An activation energy corresponding to a non-radiative recombination mechanism of 7 ± 2 meV has been identified. Varshni parameters of

E_0=534 ± 1 meV, α=0,7 ± 0,2 meV/K and β=405 ± 123 K, as well as E_0=570 ± 2 meV, α =0,8 ± 0,3 meV/K et β=347 ± 158 K have been determined for the transitions involving the heavy and light holes respectively. For the $Ge_{91\%}Sn_{9\%}$ alloy, emission from both the indirect (L) and direct (Γ) bandgap was measured. It was possible to distinguish the emission coming from the L and Γ valley of the conduction band since the photoluminescence coming from the Γ point (located at higher energy) is not observable at low temperatures (≈7 K). An *S* coefficient of 1.8 ± 0.5 was determined for the indirect bandgap transition. With the help of a theoretical model, it was concluded that the difference in photoluminescence efficiency between the two alloys is attributable to the nature of the bandgap (direct vs indirect).

A theoretical simulation of the physical processes involved in the time-resolved photoluminescence has been developed. It considers the spin of the carriers, which makes it possible to model the degree of polarization of the emitted photoluminescence. Those simulations will be relevant for the rest of the project to associate measured carrier lifetimes with fundamental physical constants of GeSn alloys.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS III

RÉSUMÉ IV

ABSTRACT VI

TABLE DES MATIÈRES VIII

LISTE DES TABLEAUX X

LISTE DES FIGURES XI

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS XV

LISTE DES ANNEXES XVII

CHAPITRE 1 INTRODUCTION 1

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE 4

2.1 Concepts théoriques 4

2.1.1 Semiconducteurs 4

2.1.2 Photoluminescence 5

2.1.3 Polarisation de la photoluminescence 7

2.1.4 Magnéto-photoluminescence 8

2.1.5 Facteur g 10

2.1.6 Mécanismes de relaxation de spin 12

2.2 GeSn 14

2.2.1 Structure de bande 15

2.2.2 Croissance des alliages de GeSn 17

2.3 Mesures optiques 19

2.3.1 Mesures de photoluminescence en régime continu 20

2.3.2 Mesure photoluminescence en régime temporel 21

2.3.3 Mesures de magnéto-photoluminescence 25

CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE 31

3.1 Conception de la tête de microscope 31

3.2 Montage expérimental 35

3.3 Calibration du montage 37

3.4 Choix des échantillons 40

CHAPITRE 4 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX 42

4.1 Échantillon à bande interdite directe : $Ge_{89,5\%}Sn_{10,5\%}$ 42

4.1.1 Mesures en fonction de la puissance d'excitation 42

4.1.2 Mesures en fonction de la température 48

4.1.3 Analyse 51

4.2 Échantillon à bande interdite indirecte: $Ge_{91\%}Sn_{9\%}$ 55

4.2.1 Mesures en fonction de la puissance d'excitation 56

4.2.2 Mesures en fonction de la température 59

4.2.3 Analyse du coefficient *S* 63

CHAPITRE 5 PHOTOLUMINESCENCE EN RÉGIME TEMPOREL 69

5.1 Contexte 69

5.2 Modèle théorique 69

5.3 Résultats 71

CHAPITRE 6 CONCLUSION ET TRAVAUX FUTURS 76

6.1 Synthèse des travaux 76

6.2 Travaux futurs 77

RÉFÉRENCES 79

ANNEXE 85

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 4.1 Comparaison des paramètres de Varshni des données expérimentales et théoriques pour les trous lourds et légers de l'échantillon de $Ge_{89,5\%}Sn_{10,5\%}$. 55

Tableau 4.2 Constantes physiques utilisées pour la simulation de la PL en fonction de la puissance pour un semiconducteur de $Ge_{89,5\%}Sn_{10,5\%}$ et $Ge_{91\%}Sn_{9\%}$.....67

Tableau 5.1 Paramètres physiques utilisés pour les simulations en régime temporel pour un semiconducteur à bande interdite directe. 72

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 Schéma du diagramme à bandes d'un semiconducteur à BI a) directe et b) indirecte. ...5

Figure 2.2 Phénomènes physiques impliqués dans le processus de photoluminescence pour un semiconducteur à bande interdite a) directe et b) indirecte. 6

Figure 2.3 Règles de sélection et intensités relatives des transitions optiques entre la BC et la BV d'un semiconducteur. 8

Figure 2.4 a) Schéma de la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie associés aux différents spins causée par l'effet Zeeman lors de l'application d'un champ magnétique. b) Dédoublement de la raie d'émission des trous lourds causé par l'effet Zeeman. 10

Figure 2.5 Diagrammes à bande dans la première zone de Brillouin a) du silicium, b) du germanium et c) de l'étain. Reproduite avec la permission de [8]. 15

Figure 2.6 Différence d'énergie entre les points L et Γ de la BC en fonction de la concentration d'étain dans l'alliage. Adaptée avec la permission de [8]. 17

Figure 2.7 a) Différents modes de croissance par épitaxie d'une couche de GeSn. b) Impact de la contrainte sur la concentration d'étain nécessaire pour que la BI d'un alliage de GeSn soit directe. Reproduite avec la permission de [8]. 18

Figure 2.8 Empilement des différentes couches permettant de minimiser la contrainte. 19

Figure 2.9 a) Spectre de photoluminescence d'alliages de GeSn ayant une BI indirecte. Adaptée avec la permission de [8]. b) Spectre de Photoluminescence pour des alliages de GeSn ayant une BI directe. Adaptée avec la permission de [45]. 20

Figure 2.10 a) Intensité de la photoluminescence en fonction du temps pour des puissances d'excitation de 2,5 mW, 10 mW et 30 mW. b) Temps de vie des porteurs en fonction de la température obtenus avec une puissance d'excitation de 10 mW. Reproduite avec la permission de [10]. 22

Figure 2.11 a) Intensité de la photoluminescence en fonction du temps pour la polarisation σ^+ (courbe rouge) et σ^- (courbe bleue). b) Degré de polarisation en fonction du temps pour des puissances d'excitation de 2,5 mW, 10 mW et 30 mW. En médaillon, le temps de relaxation

de spin T_1 en fonction de la puissance. c) Temps de relaxation de spin T_1 en fonction de la température. Reproduite avec la permission de [10]. 23

Figure 2.12 Mesure de temps de vie d'un échantillon de $Ge_{87,5\%}Sn_{12,5\%}$ en utilisant un module de conversion ascendante de photons. La courbe en rouge représente la PL de l'échantillon et la courbe en noire représente la réponse du détecteur. Reproduit avec la permission de [48]. . 25

Figure 2.13 a) Degré de polarisation en fonction du temps lorsque l'alliage de GeSn est soumis à un champ magnétique. b) Fréquence de précession de Larmor des spins des électrons de la BC en fonction du champ magnétique. c) Temps de déphasage des spins inhomogènes $T2*$ en fonction du champ magnétique. Reproduite avec la permission de [10]. 26

Figure 2.14 a) Degré de polarisation en fonction du champ magnétique appliqué à l'échantillon en configuration Voigt. En médaillon, la variation du paramètre Π en fonction de la concentration d'étain dans l'alliage. b) Temps de vie des électrons de la bande de conduction en fonction de la concentration d'étain dans l'alliage de GeSn. Reproduite avec la permission de [51]. 28

Figure 3.1 Schéma de la tête de microscope 33

Figure 3.2 Schéma du montage optique utilisé pour effectuer des mesures de magnéto-PL. 35

Figure 3.3 Photoluminescence des trois alliages utilisés pour aligner le montage expérimental. a) Échantillon d'alignement 1 (AlGaAs), b) échantillon d'alignement 2 (InGaAs) et c) échantillon d'alignement 3 (InGaAs). 38

Figure 3.4 Effet du laser sur le signal mesuré au détecteur. 39

Figure 3.5 Empilements des différentes couches pour l'échantillon de GeSn ayant a) 10,5 % et b) 9 % d'étain. 41

Figure 4.1 Photoluminescence d'un semiconducteur de $Ge_{89,5\%}Sn_{10,5\%}$ obtenue à 7 K avec une puissance d'excitation de 99 mW. 43

Figure 4.2 Niveaux d'énergie d'un alliage de $Ge_{89,5\%}Sn_{10,5\%}$ à 7 K obtenus à l'aide d'un modèle de type $k{\cdot}p$. 45

Figure 4.3 Mesures de photoluminescence d'un semiconducteur de $Ge_{89,5\%}Sn_{10,5\%}$ en fonction de différentes puissances d'excitation à une température de 7 K. 46

Figure 4.4 a) Intensité intégrée de la raie 1 et 2 et b) largeur à mi-hauteur de la raie 1 en fonction de la puissance d'excitation pour l'alliage de $Ge_{89,5\%}Sn_{10,5\%}$ à une température de 7 K. 47

Figure 4.5 Mesures de photoluminescence d'un alliage de $Ge_{89,5\%}Sn_{10,5\%}$ en fonction de différentes températures pour une puissance d'excitation de 110 mW. 49

Figure 4.6 a) Intensité intégrée de la raie 1 et 2 et b) ratio entre l'intensité intégrée de la raie 1 et 2 en fonction de la température pour un semiconducteur de $Ge_{89,5\%}Sn_{10,5\%}$. 50

Figure 4.7 Énergies d'émission de la raie 1 et 2 en fonction de la température pour un alliage de $Ge_{89,5\%}Sn_{10,5\%}$. 54

Figure 4.8 Niveaux d'énergie d'un alliage de $Ge_{91\%}Sn_{9\%}$ à 7 K obtenus à l'aide d'un modèle de type $k{\cdot}p$. 56

Figure 4.9 Photoluminescence d'un semiconducteur de $Ge_{91\%}Sn_{9\%}$ obtenue à 7 K avec une puissance d'excitation de 149 mW.....57

Figure 4.10 Mesures de photoluminescence d'un alliage de $Ge_{91\%}Sn_{9\%}$ en fonction de différentes puissances d'excitation à une température de 7 K. 58

Figure 4.11 a) Intensité intégrée et b) largeur à mi-hauteur de la photoluminescence en fonction de la puissance laser pour l'échantillon de $Ge_{91\%}Sn_{9\%}$ à une température de 7 K. 59

Figure 4.12 Mesures de photoluminescence d'un alliage de $Ge_{91\%}Sn_{9\%}$ en fonction de différentes températures pour une puissance d'excitation de 110 mW. 60

Figure 4.13 a) Intensité intégrée et b) largeur à mi-hauteur de la photoluminescence en fonction de la température pour un alliage de $Ge_{91\%}Sn_{9\%}$. 61

Figure 4.14 Photoluminescence d'un alliage de $Ge_{91\%}Sn_{9\%}$ obtenue à une température de a) 7 K, b) 36 K, c) 53 K et d) 62 K pour une puissance d'excitation de 110 mW. 62

Figure 4.15 Mécanismes physiques impliqués dans l'émission de PL pour un alliage de a) $Ge_{89,5\%}Sn_{10,5\%}$ et b) $Ge_{91\%}Sn_{9\%}$. 64

Figure 4.16 Intensité de la PL en fonction du taux de génération de porteurs pour un alliage de $Ge_{89,5\%}Sn_{10,5\%}$ et $Ge_{91\%}Sn_{9\%}$ calculée à partir d'un modèle théorique. 68

Figure 5.1 Mécanismes physiques impliqués dans l'émission de PL pour un semiconducteur ayant une bande interdite directe. 70

Figure 5.2 Intensité de la PL émise ayant une polarisation circulaire plus (σ^+) et moins (σ^-) en fonction du temps. 72

Figure 5.3 Degré de polarisation en fonction du temps pour différents taux de relaxation de spin où les courbes bleue, orange, verte et pourpre sont associées respectivement à un taux de relaxation de spin de 1×10^8 s^{-1}, 5×10^8 s^{-1}, 1×10^9 s^{-1} et 5×10^9 s^{-1}. 74

Figure A.1 Agrandissement de la partie inférieure de la tête de microscope.....85

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

BC	Bande de conduction
BI	Bande interdite
BL	Couche inférieure (*Bottom layer)*
BV	Bande de valence
CW	Excitation continue (*Continuous wave*)
DOP	Degré de polarisation
EY	Elliott-Yafet
FWHM	Largeur à mi-hauteur
Ge	Germanium
GeSn	Alliage germanium étain
Ge-VS	Substrat virtuel de germanium
HH	Trous lourds (*Heavy holes*)
JDOS	Densité d'état conjointe (*Joint density of state*)
LH	Trous légers (Light holes)
Magnéto-PL	Magnéto-photoluminescence
ML	Couche du milieu (*Middle layer*)
PL	Photoluminescence
PPNL	Non linéaire à polarisation périodique
SC	Semiconducteur
SFRS	*Spin flip Raman spectroscopy*
Si	Silicium
SNR	Ratio signal sur bruit
SO	Spin-orbite

SRH	Shockley-Read-Hall
TL	Couche supérieure (*Top layer*)
UC	Conversion ascendante
XRD	Diffraction des rayons X

LISTE DES ANNEXES

Annexe A Composants de la tête de microscope 85

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Les technologies quantiques de calcul ou de communication permettent de lever les contraintes (temps de calcul, consommation d'énergie) associées à l'informatique classique tout en permettant la résolution de nouveaux types de problèmes [1]. Les qubits sont les unités de base pour développer ces systèmes quantiques. Il est possible d'exploiter plusieurs processus physiques pour obtenir des qubits par exemple : pièges à ions, supraconducteurs, photons, etc. [2] Les spins des porteurs de charges dans les semiconducteurs sont particulièrement intéressants puisqu'ils sont associés à des dispositifs de faibles tailles qui peuvent être fabriqués à grande échelle [3]. L'orientation du spin des trous ou des électrons peut notamment être contrôlée à l'aide du couplage spin-orbite (SO) [4].

Les semiconducteurs (SC) du groupe IV (germanium et silicium) sont d'excellents candidats pour développer l'infrastructure de communication quantique puisqu'ils possèdent une faible interaction hyperfine ce qui permet d'avoir un plus grand temps de cohérence (isotope stable sans spin nucléaire) [5]. De plus, l'interaction SO de Rashba est dominante et permet une manipulation rapide des qubits à l'aide d'un champ électrique (*Electron Dipole Spin Resonance*) [4]. Ce type de matériau est compatible avec le silicium (Si) et pourrait donc bénéficier des standards de fabrication de l'industrie [6]. En revanche, les SC comme le silicium et le germanium n'interagissent pas efficacement avec la lumière puisqu'ils ont une bande interdite (BI) indirecte. Ainsi, ils ne peuvent pas être utilisés pour développer les interfaces photon-spin qui sont cruciaux pour la distribution de l'intrication quantique (du qubit volant au processeur statique à base de spin) [7]. Une solution considérée est de développer un alliage SC du groupe IV qui émet et détecte efficacement les photons.

Il a été proposé pour la première fois en 1982, d'incorporer de l'étain (Sn) dans le germanium (Ge) de façon à obtenir un SC de GeSn ayant une BI directe [6]. Il faut savoir que la différence d'énergie entre la BI indirecte et directe du germanium est faible soit 0,148 eV. L'étain pour sa part est un semi-métal à BI directe appartenant également au groupe IV [8]. En incorporant du Sn dans le Ge, la BI de ce dernier diminue. Cette diminution se produit à des rythmes différents dans la structure de bande, notamment la BI directe décroît plus rapidement en énergie que la BI indirecte. Ainsi, en incorporant suffisamment d'étain, l'énergie de la BI directe devient inférieure à l'énergie de la

BI indirecte et donc l'alliage émet des photons de façon plus efficace. Il est important de savoir que la solubilité de l'étain dans le germanium est seulement de 1 %, alors que la concentration d'étain nécessaire pour que l'alliage de GeSn possède une BI directe est d'environ 9 % [8]. Ainsi, afin de concevoir des alliages de GeSn pouvant émettre efficacement la lumière, des méthodes de croissance hors équilibre ont été développées [9]. D'autres avantages de cet alliage sont que le GeSn possède un fort couplage SO et une grande mobilité de trous [4].

Les alliages de GeSn sont également pertinents dans le cadre de la photonique intégrée. Une limitation importante des circuits intégrés est la perte d'énergie générée par le transport des électrons [8]. Afin d'améliorer l'efficacité de ces dispositifs, il a été proposé d'utiliser des photons plutôt que des électrons pour transmettre l'information à courte distance (puce à puce ou intrapuce), car ceux-ci ne génèrent pas d'effet Joule. Pour cela, il faut développer des matériaux qui sont utilisés comme sources et détecteurs de photons sur une puce de silicium. Pour l'instant les alliages SC du groupe III-V sont utilisés puisqu'ils interagissent efficacement avec les photons, mais ils ne sont pas compatibles avec le silicium ce qui empêche leur intégration à faibles coûts et à grande échelle.

Comme la recherche sur les alliages de GeSn est relativement récente, leurs propriétés sont encore peu connues [6]. Un cycle d'optimisation s'opère lors du développement de nouveaux matériaux. L'alliage semiconducteur est d'abord conçu, puis des mesures expérimentales sont réalisées sur ce dernier, afin de mieux comprendre le matériau et déterminer ses propriétés. Ces informations sont ensuite utilisées pour améliorer le processus de fabrication et valider des modèles théoriques. Ce cycle est ensuite répété jusqu'à l'obtention d'un matériau de qualité pouvant être utilisé pour une technologie donnée.

À ce jour, le facteur g des alliages de GeSn ayant une BI directe n'a pas encore été déterminé expérimentalement [10]. De plus, aucune étude portant sur l'impact de la contrainte à la couche et la concentration d'étain sur le facteur g n'a été réalisée. Le facteur g est un tenseur adimensionnel de rang 2 qui relie le moment angulaire des porteurs de charge avec son moment magnétique. Il s'agit d'une propriété fondamentale du matériau puisqu'il dicte l'interaction d'un spin avec un champ magnétique externe. La connaissance du facteur g est primordiale dans un contexte de magnéto-optique, magnéto-transport, information quantique, etc. [11] En effet, en contrôlant la tension de la couche, le confinement des porteurs et la concentration d'étain, il est possible

d'effectuer de l'ingénierie du facteur g. Cela est utile pour les dispositifs exploitant les spins des porteurs pour transmettre l'information (spintronique) [12].

La méthode considérée dans ce projet pour déterminer le facteur g repose sur des mesures de magnéto-photoluminescence (magnéto-PL). Il faut savoir que le champ magnétique modifie les bandes d'énergie d'un SC. Par exemple, il lève la dégénérescence des deux états de spin des électrons de la bande de conduction (BC) et des trous de la bande de valence (BV) (effet Zeeman). Cela a comme conséquence qu'il y a une augmentation du nombre de transitions optiques observables. Il est possible de déterminer le facteur g en utilisant la différence d'énergie entre deux raies générées par l'effet Zeeman [13].

Le premier objectif de ce mémoire est de concevoir un montage expérimental de magnéto-PL qui est efficace pour des longueurs d'onde allant de 2 à 2,5 µm. Le deuxième objectif est de réaliser des mesures de photoluminescence (PL) sur des alliages de GeSn. Le montage expérimental pourra être utilisé dans la suite du projet pour déterminer le facteur g et autres propriétés magnétiques des alliages de GeSn.

Voici une brève présentation des différentes sections de ce mémoire. D'abord, dans le chapitre 2 est présentée une revue de littérature qui permet de situer l'avancée de la science sur les propriétés magnéto-optiques des alliages de GeSn. Ensuite, dans le chapitre 3, est détaillée la conception d'un montage de magnéto-PL spécialement adapté pour les alliages de GeSn. Puis, dans le chapitre 4, les résultats expérimentaux sont présentés et analysés. Il s'agit de mesures portant sur l'impact de la puissance et de la température sur l'émission de PL pour deux échantillons de GeSn ayant respectivement une BI directe ($Ge_{89,5\%}Sn_{10,5\%}$) et indirecte ($Ge_{91\%}Sn_{9\%}$). Enfin, dans le chapitre 5 est développé un modèle théorique portant sur l'émission de PL des alliages de GeSn en régime temporel. Ce modèle sera pertinent dans la suite du projet pour analyser adéquatement les mesures de temps de vie. Pour finir, dans le chapitre 6, une synthèse des résultats importants est faite et les travaux futurs de ce projet sont abordés.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

Ce chapitre présente l'état de l'art des propriétés magnéto-optiques des semiconducteurs de GeSn. La revue de littérature est divisée en trois sections, la première porte sur les concepts théoriques clés nécessaires à la compréhension des mesures de magnéto-photoluminescence. La deuxième section aborde le processus de conception des alliages de GeSn. Pour finir, la troisième section présente les propriétés optiques des alliages de GeSn.

2.1 Concepts théoriques

Cette sous-section porte sur les notions physiques importantes pour la compréhension de ce projet. Les concepts abordés sont les matériaux SC, les processus physiques impliqués dans l'émission et la relaxation des porteurs, ainsi que des phénomènes de photoluminescence et de magnéto-PL.

2.1.1 Semiconducteurs

Deux bandes d'énergie dictent les propriétés optiques et électroniques d'un SC soit la bande de valence et la bande de conduction. Ce sont les bandes les plus importantes puisque leur différence d'énergie correspond à l'énergie d'un photon ayant une longueur d'onde dans le visible, l'infrarouge ou l'ultraviolet. La BC représente les états de plus faibles énergies non occupées à 0 K. La BC est dégénérée deux fois dues aux deux états de spin des électrons. La BV, quant à elle, comporte les états de plus hautes énergies occupées par des électrons. Cette dernière est composée de six bandes, trois bandes qui sont dégénérées deux fois. Ces bandes se nomment les trous lourds (HH), les trous légers (LH) ainsi que la bande *split off* [14]. La bande *split off* est située à des énergies beaucoup plus faibles que les deux autres, ainsi elle est souvent ignorée dans l'analyse de la photoluminescence. Les termes trous lourds et trous légers réfèrent à la masse effective des trous qui est reliée à la courbure de la bande. La dégénérescence des trous peut être levée en appliquant une contrainte uniaxiale à l'échantillon. Si la contrainte appliquée est négative (compression), la bande des trous lourds est à plus haute énergie et si la contrainte appliquée est positive (tension), l'inverse se produit, les trous légers sont à plus hautes énergies que les trous lourds [15].

La différence d'énergie entre la BC et la BV se nomme la bande interdite. La position du niveau de Fermi par rapport aux bandes de valence et de conduction détermine la nature du matériau [15]. Si l'énergie de Fermi est située dans une bande, le matériau est un métal, alors que si l'énergie de

Fermi est dans la BI, il s'agit d'un semiconducteur ou d'un isolant. La seule différence entre ces deux classes de matériaux est la taille de la bande interdite par rapport à l'énergie thermique. Typiquement, à température pièce, si la BI est plus petite que 5 eV il s'agit d'un SC, alors que pour les isolants la BI est plus grande que 5 eV [15].

Il existe deux types de semiconducteurs, ceux à BI directe et ceux BI indirecte. Il est possible d'observer sur la figure 2.1 que pour un SC à BI directe, le minimum de la BC est aligné avec le maximum de la BV dans l'espace réciproque, alors que ce n'est pas le cas pour un SC à BI indirecte [15].

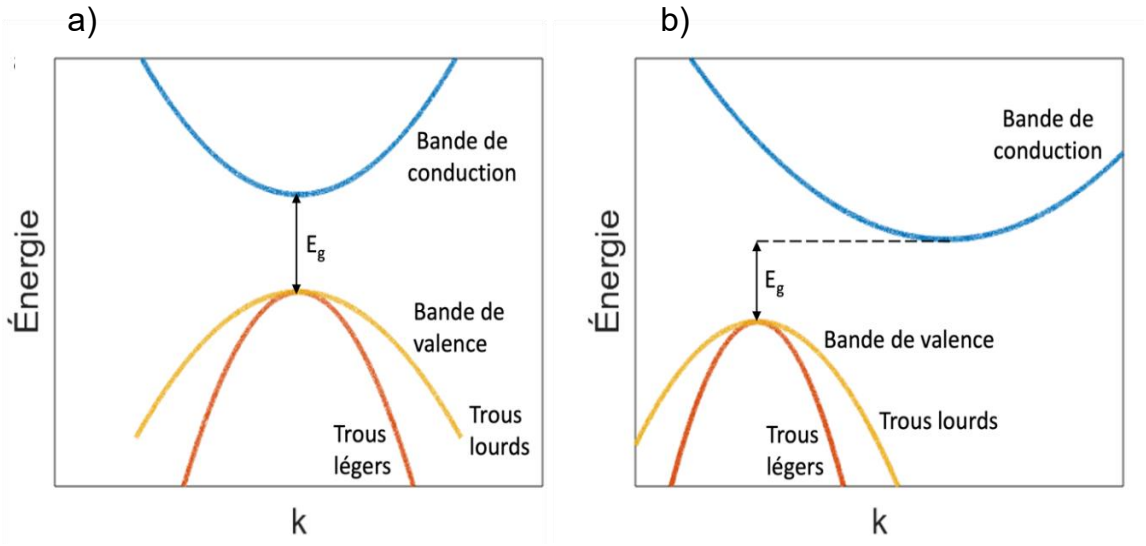

Figure 2.1 Schéma du diagramme à bandes d'un semiconducteur à BI a) directe et b) indirecte.

2.1.2 Photoluminescence

Le processus par lequel le SC émet de la lumière se nomme luminescence. Si l'excitation du SC se produit via l'absorption d'un photon, il s'agit alors de photoluminescence [16].

Les phénomènes physiques impliqués dans l'émission de lumière diffèrent selon le type de SC [15]. Les mécanismes présents lors de l'émission de PL d'un SC à BI directe sont présentés à la figure 2.2a. Un photon (flèche verte) ayant une énergie plus grande ou égale à la BI est absorbé ce qui génère un électron dans la BC et un trou dans la BV. Les transitions radiatives (absorption et émission) respectent le principe de conservation d'énergie, ainsi l'énergie du photon absorbé est égale à l'énergie du trou et de l'électron créés dans la BV et la BC respectivement. Si le photon absorbé possède une énergie supérieure à la BI, les porteurs acquièrent une énergie cinétique ce

qui signifie qu'ils ne se trouvent pas aux extrémums de leur bande respective [16]. Ensuite, il y a thermalisation de porteurs via le réseau cristallin (phonon), cela signifie que les électrons (trous) qui ont acquis une énergie plus grande que la BI vont vers le minimum (maximum) de la BC (BV). Il faut noter que le processus de thermalisation est généralement très rapide par rapport à la dynamique d'émission étudiée [16]. Pour finir, les porteurs se recombinent en émettant un photon (flèche rouge). Ainsi, l'énergie d'émission et d'excitation dans une expérience de PL peut être différente, puisque les porteurs migrent vers les extremums de leur bande respective.

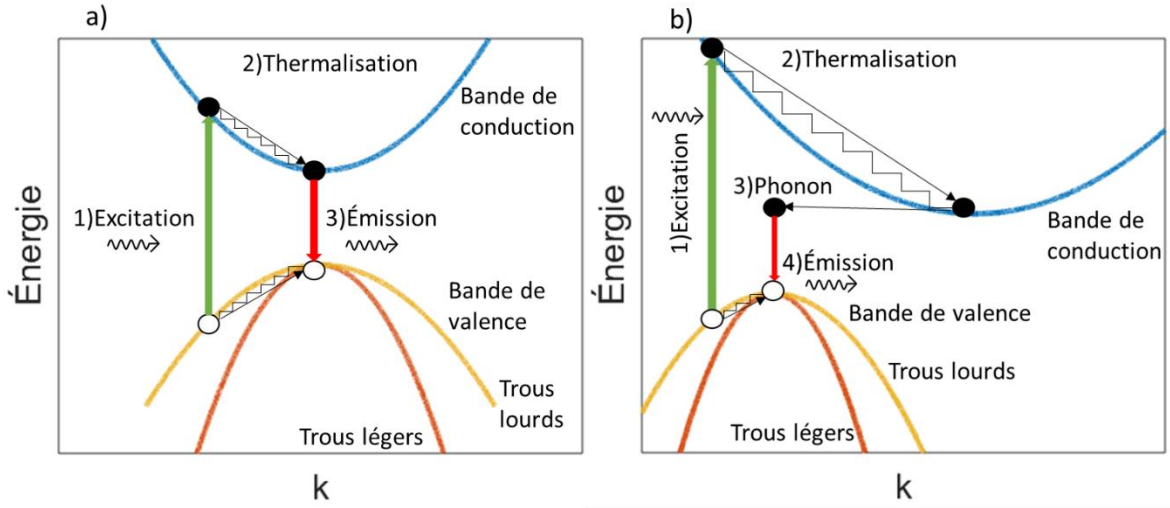

Figure 2.2 Phénomènes physiques impliqués dans le processus de photoluminescence pour un semiconducteur à bande interdite a) directe et b) indirecte.

Dans le cas d'un semiconducteur à bande interdite indirecte (voir figure 2.2b). Le processus est similaire c'est-à-dire excitation, thermalisation et émission. L'électron et le trou créés dans la BC et la BV vont faire un processus de thermalisation vers l'extrémum de leur bande respective, puis vont se recombiner. Les transitions radiatives doivent également respecter la conservation du nombre d'onde **k** qui est similaire à la conservation de la quantité de mouvement. Le vecteur d'onde du photon est négligeable par rapport à celui de l'électron c'est pourquoi on considère les transitions optiques comme étant verticales. Il doit donc avoir un échange de quantité de mouvement avec un phonon pour que l'électron possède le même vecteur d'onde que le trou et puisse se recombiner pour émettre de la PL. Les phonons contrairement aux photons possèdent une grande quantité de mouvement et une faible énergie [15]. L'implication d'un phonon rend le processus d'émission de lumière moins efficace [17]. Ainsi, il peut être difficile de mesurer la PL émise par un SC à BI indirecte.

Il est important de noter que lorsqu'une paire électron-trou est photogénérée à la suite de l'absorption d'un photon, plusieurs phénomènes se produisent en même temps dans le matériau. Il peut y avoir de la recombinaison radiative, Auger, Shockley-Read-Hall (SRH), etc. [16] Ces processus sont en compétition lors de l'émission de la PL. Plus les phénomènes de recombinaison non radiative sont efficaces, moins le matériau possède de bonnes propriétés optiques.

La PL peut être étudiée en régime stationnaire avec une excitation continue (CW) ou en régime temporel avec une impulsion laser. Pour les mesures en régime continu, il est possible de déterminer l'intensité de la lumière émise en fonction de la longueur d'onde à l'aide d'un spectromètre et d'un détecteur. Ce type de mesures permet de déterminer, notamment, l'énergie d'émission, le type de BI, la présence d'impuretés, etc. [16] Il est également possible de réaliser des mesures dans le domaine temporel, pour obtenir des informations sur la dynamique des porteurs lors du processus d'émission de la PL. Pour ce faire, un laser pulsé, ayant une largeur de pulse plus petite que l'échelle de temps sur laquelle se produit l'émission de la PL, est utilisé pour exciter le SC. L'intensité de la PL est mesurée en fonction du temps à l'aide d'un détecteur. Ce type de mesure permet de déterminer le temps de vie des porteurs, le temps de relaxation de spin, etc.

Maintenant que les processus impliqués dans l'émission de la PL ont été expliqués, les règles de sélection vont être introduites. Il faut savoir que ce ne sont pas toutes les transitions optiques qui sont permises, il y a des règles de symétrie à respecter entre les deux états d'énergie impliqués dans le processus de PL. En effet, l'élément de matrice ($\langle \Psi_i | \hat{\mu} | \Psi_f \rangle$) correspondant à l'opérateur d'interaction avec la lumière et la fonction d'onde des états initial et final doit être non-nulle [18]. Les transitions impliquant deux niveaux d'énergie ne respectant pas les règles de sélection sont appelées transitions interdites. La théorie des groupes permet d'utiliser la symétrie des états impliqués, ainsi que celle de l'opérateur dipolaire électrique afin de déterminer les transitions possibles [19].

2.1.3 Polarisation de la photoluminescence

La polarisation de la lumière absorbée et émise par l'échantillon permet de récolter de l'information sur le matériau. La polarisation représente la variation de l'orientation du champ électrique lorsque l'onde se déplace. Les trois types de polarisation sont linéaire, circulaire et elliptique. Il est possible d'utiliser des lames d'onde et un polariseur pour contrôler la polarisation d'un faisceau [20].

Il a été mentionné précédemment que pour une transition optique l'énergie et la quantité de mouvement sont conservées, une autre loi fondamentale est la conservation du moment angulaire *J*. Les photons possèdent un spin au même titre que les électrons, mais la valeur du spin est de 1 (J=1) plutôt que de 1/2 (en unité de $\hbar$) [21]. Le nombre quantique m_J associé au photon dicte la polarisation de ce dernier. Une polarisation circulaire plus (moins) est associée à m_J=1(-1) [14]. La figure 2.3 présente les transitions permises entre la bande de conduction et les bandes des trous lourds et légers, ainsi que leurs intensités relatives. Il est à noter que les transitions π sont des transitions impliquant de la lumière polarisée linéairement, alors que σ^+ et σ^- sont associé à une polarisation circulaire plus et moins respectivement[14].

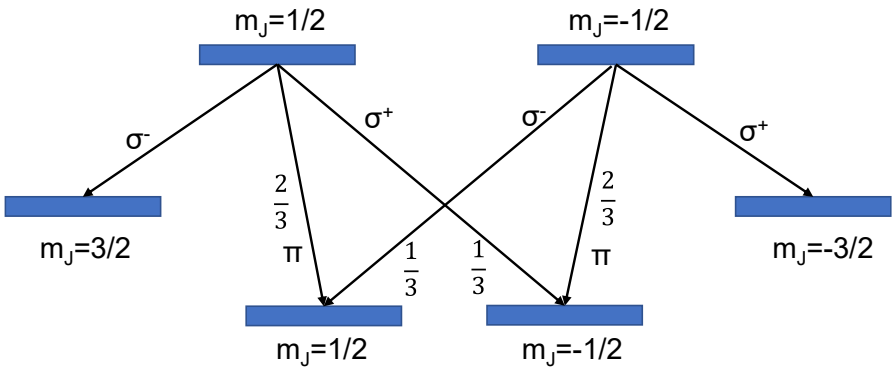

Figure 2.3 Règles de sélection et intensités relatives des transitions optiques entre la BC et la BV d'un semiconducteur.

Il y a deux transitions observables entre la bande de conduction et les trous lourds (m_J=±3/2). Il est possible de discriminer ces deux transitions à l'aide de la polarisation de la PL émise. En ce qui concerne les transitions avec les trous légers (m_J=±1/2), il y a 4 transitions possibles, soit deux transitions impliquant des polarisations circulaires et deux ayant des polarisations linéaires. Les transitions π sont deux fois plus probables, que les transitions σ.

2.1.4 Magnéto-photoluminescence

Maintenant que les principes de base de la PL ont été présentés, les concepts nécessaires à la compréhension de la magnéto-PL seront abordés. Tout d'abord, la magnéto-PL est le processus d'émission de PL lorsqu'un SC est soumis à un champ magnétique externe. Il y a typiquement deux configurations qui sont utilisées expérimentalement soit celle de Voigt et celle de Faraday [22]. Dans la configuration de Voigt le champ magnétique est appliqué perpendiculairement à la

direction de propagation de la lumière incidente. Pour la configuration Faraday le champ est appliqué parallèlement à la direction de propagation de la lumière [10]. L'application d'un champ magnétique vient modifier les bandes d'énergie ce qui affecte les raies d'émission [23]. L'énergie (ΔE_{Zeeman}) associée à l'interaction entre le dipôle des électrons $\boldsymbol{\mu}$ et le champ magnétique externe $\boldsymbol{B}$ peut être déterminée grâce à l'équation [24]

$$\Delta E_{Zeeman} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{B} = g_J \frac{\mu_B}{\hbar} \boldsymbol{J} \cdot \boldsymbol{B} \ , \tag{2.1}$$

où g_J est le facteur g, μ_B est le magnéton de Bohr, ħ est la constante de Planck réduite et $\boldsymbol{J}$ est le moment angulaire de l'électron.

L'interaction dépend du produit $\boldsymbol{J} \cdot \boldsymbol{B}$, ainsi l'orientation des spins par rapport au champ magnétique affecte l'énergie de Zeeman. Ce faisant, deux états ayant des spins opposés n'auront pas la même énergie sous l'effet d'un champ magnétique. La levée de dégénérescence des états de spin a comme conséquence qu'il y a de nouvelles transitions optiques observables [25]. En effet, il est possible de remarquer à la figure 2.4a qu'en absence de champ magnétique, il y a seulement deux transitions optiques mesurables. En appliquant un champ magnétique, la raie des trous lourds (flèche rouge) se sépare en deux raies ayant une énergie d'émission distincte. La raie des trous légers (flèche verte) se divise en quatre raies ayant chacune une énergie d'émission différente. La figure 2.4b illustre un exemple de l'effet Zeeman sur la raie d'émission impliquant les trous lourds. La courbe noire représente une transition optique qui est mesurable sans champ magnétique. Les deux autres raies représentent un dédoublement de la raie causé par la levée de dégénérescence lors de l'application d'un champ magnétique.

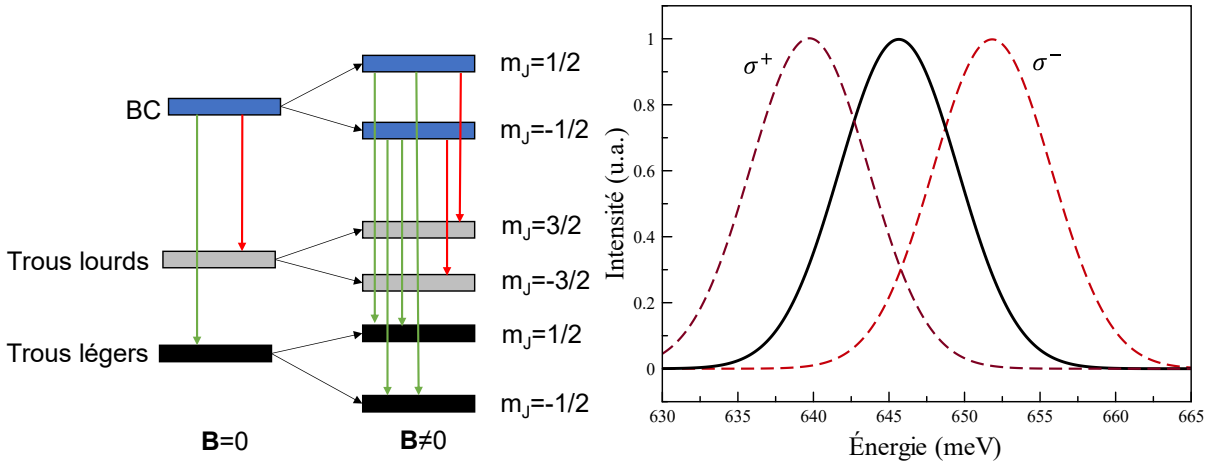

Figure 2.4 a) Schéma de la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie associés aux différents spins causée par l'effet Zeeman lors de l'application d'un champ magnétique. b) Dédoublement de la raie d'émission des trous lourds causé par l'effet Zeeman.

Il est possible de déterminer le facteur g_J d'un SC grâce au dédoublement de pic causé par l'effet Zeeman. Pour ce faire, il faut mesurer la différence d'énergie entre les deux pics non dégénérés, puis utiliser l'équation 2.1 [13, 24]. Un aspect important de ce type de mesures est qu'il faut résoudre spectralement les différentes raies de sorte à mesurer adéquatement leur différence d'énergie. Il est possible d'utiliser la polarisation de la PL (σ^+ et σ^-) pour discriminer les raies. À titre comparatif, l'ordre de grandeur de la séparation entre deux raies générées par l'effet Zeeman est de quelques meV à 7 T [20, 22].

2.1.5 Facteur g

Avant de poursuivre, il est important de définir le facteur g (voir équations 2.2, 2.3 et 2.4). Il s'agit de la quantité physique qui relie le moment angulaire au moment magnétique. En d'autres mots, le facteur g est un tenseur de rang 2 adimensionnel qui relie le moment magnétique μ d'un électron avec son moment angulaire. Lorsqu'un dipôle est soumis à un champ magnétique externe, il subit un couple [26]. Le moment magnétique dicte avec quelle intensité le dipôle va interagir avec un champ $\boldsymbol{B}$. Ainsi, le facteur g est un paramètre physique important à connaître pour les technologies exploitant les propriétés magnétiques d'un matériau, notamment dans des dispositifs de spintronique ou d'informations quantiques. Il existe trois facteurs g: g_e dans le cas du spin, g_L pour

le moment angulaire orbital et g_J est le facteur g total. Le facteur g_J est appelé le facteur de Landé lorsque la particule considérée est un électron [27].

$$\boldsymbol{\mu_S} = g_e \frac{\mu_B}{\hbar} \boldsymbol{S} \tag{2.2}$$

$$\boldsymbol{\mu_L} = g_L \frac{\mu_B}{\hbar} \boldsymbol{L} \tag{2.3}$$

$$\boldsymbol{\mu_J} = g_J \frac{\mu_B}{\hbar} \boldsymbol{J} \tag{2.4}$$

Ici $\boldsymbol{S}$ et $\boldsymbol{L}$ sont les moments angulaires associés respectivement au spin et à l'orbitale, $\boldsymbol{J}$ est le moment angulaire total, μ_B est le magnéton de Bohr, ħ est la constante de Planck réduite et $\boldsymbol{\mu_i}$ est le moment magnétique associé au nombre quantique i (i=S, L, J).

L'accent sera mis sur le facteur g total g_J, puisque c'est ce dernier qui permet de déterminer le moment magnétique total de l'électron. Le facteur g est une quantité qui varie selon l'orbitale dans laquelle se situe un électron (voir équation 2.5), ainsi les électrons d'un même atome, n'ont pas tous le même facteur g [28].

$$g_J = g_L \frac{\big(J(J+1) - S(S+1) + L(L+1)\big)}{2J(J+1)} + g_s \frac{\big(J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)\big)}{2J(J+1)} \tag{2.5}$$

Pour un atome isolé, $g_L = 1$ et $g_s = 2.002319$ et ainsi il est possible de déterminer le facteur de Landé de l'électron [28]. Il est à noter que le moment magnétique produit par le spin est environ deux fois plus grand que celui produit par le moment orbital.

On pourrait se demander pourquoi mesurer le facteur de Landé, s'il existe une formule permettant de le calculer analytiquement. Il faut savoir que l'équation 2.5 est obtenue en appliquant la théorie des perturbations à l'hamiltonien. Cette dernière est donc uniquement valable pour un atome isolé soumis à un faible champ [28, 29]. Dans un SC, de nombreux phénomènes interviennent pour modifier le comportement des électrons sous l'effet d'un champ $\boldsymbol{B}$, notamment l'interaction spin-orbite, le décalage des bandes d'énergies, le confinement, etc. [30]. La différence entre le facteur g d'un atome isolé et celui dans un solide se nomme décalage du facteur g. À titre comparatif le facteur g des électrons de la BC au point L est de 1,9 pour le germanium [31]. De plus, dans un SC, le facteur g est un tenseur dont les propriétés dépendent du réseau cristallin [20, 32]. La

symétrie du cristal permet de déterminer la structure du tenseur (éléments nuls, éléments égaux, etc.).

2.1.6 Mécanismes de relaxation de spin

Lorsqu'un échantillon possède une contrainte uniaxiale en compression, il est possible de créer un débalancement dans la population de spins en utilisant un laser polarisé qui vient générer des électrons et des trous avec un spin défini. Plusieurs mécanismes de relaxation de spin se produisent dans le SC ce qui détruit la polarisation des spins dans l'échantillon. Si le temps de relaxation des spins est plus grand que le temps de vie des porteurs, la PL émise sera polarisée [33]. Dans le cas contraire, les spins vont relaxer et être distribués aléatoirement dans les deux états de spins. Ainsi, la PL émise ne préservera pas sa polarisation initiale. Le degré de polarisation (DOP) (défini à l'équation 2.6) est la quantité physique quantifiant la polarisation de la PL émise par un SC [10],

$$\rho = \frac{(I^+ - I^-)}{I^+ + I^-} = \rho_0(1 + \frac{\tau}{T_1}) \tag{2.6}$$

où I^+et I^- sont associés respectivement à l'intensité de la PL ayant une polarisation circulaire plus et moins, ρ_0 représente le DOP en absence de mécanisme de relaxation, τ est le temps de vie des porteurs et T_1 est le temps de relaxation des spins longitudinal.

À cause du couplage SO, les trous relaxent plus rapidement que les électrons. De plus, le temps de relaxation des trous est beaucoup plus petit que le temps de vie des porteurs [10]. Ainsi, lorsqu'un électron se recombine avec un trou pour émettre de la PL, seul le spin de l'électron dicte la polarisation de la lumière émise. À titre comparatif, τ et T_1 sont de l'ordre de la dizaine de nanosecondes pour le GeSn [10].

Un mécanisme de relaxation de spin peut être vu comme étant n'importe quel phénomène qui tend à répartir de façon aléatoire l'état des spins dans un SC [14]. La relaxation des spins détruit donc la polarisation des porteurs et fait tendre le DOP vers 0. Tous les phénomènes partent du même principe, c'est-à-dire que le champ magnétique effectif perçu par un spin varie dans le temps. Ce changement du champ magnétique local mène à une rotation du spin autour d'un axe aléatoire ce qui ultimement vient modifier l'état du spin [14]. Après un certain temps, le spin est orienté aléatoirement, il n'a plus aucun souvenir de son état initial. Ce qui différencie les mécanismes est la cause de la fluctuation du champ magnétique effectif. Deux paramètres sont importants à

considérer pour le champ magnétique local, soit τ_c le temps caractéristique durant lequel l'orientation du champ magnétique ne varie pas et ω_s la fréquence d'oscillation du spin autour du champ magnétique effectif. L'angle de rotation du spin est défini comme étant $\theta = \omega_s \tau_c$ [14]. À titre comparatif, τ_c est de l'ordre de 1 ps [34, 35] et ω_s est de l'ordre de 1 GHz [10].

Lorsqu'un champ magnétique externe est appliqué à un ensemble de spins, il existe deux temps de relaxation T_1 et T_2. Le nom donné à T_1 est *spin-lattice relaxation time* et il est associé au temps de relaxation des spins dans la direction longitudinale du champ magnétique. Alors que T_2 est le *spin-spin relaxation time* et est associé à la composante transverse au champ magnétique (perpendiculaire au champ). T_1 est associé à une diminution de l'aimantation dans le temps, alors que T_2 est associé au déphasage d'un ensemble de spins [14].

2.1.6.1 Elliott-Yafet

Le premier phénomène de relaxation de spin considéré est le mécanisme d'Elliott-Yafet (EY). Lorsqu'un électron entre en contact avec une impureté, le champ magnétique local est modulé dû au champ électrique de cette dernière. Ainsi, à chaque fois qu'un électron entre en collision, il y a une certaine probabilité que le spin change d'état. Le phénomène de relaxation de spin se produit lors des collisions. Le spin ne varie pas entre les collisions, ainsi le temps caractéristique τ_c pour lequel le champ magnétique est constant est le temps moyen entre deux collisions. L'équation 2.7 montre la dépendance en température du temps de relaxation de spin pour le mécanisme EY [35]

$$\frac{1}{T_{1EY}} = A\alpha^2 \left(\frac{k_b T}{E_G}\right)^2 * \frac{1}{\tau_c}. \tag{2.7}$$

Avec A un paramètre qui tient compte du type de collision, α un paramètre qui dépend du couplage SO, k_b est la constante de Boltzmann, T est la température, E_G est l'énergie de la BI du SC et τ_c est le temps moyen entre les collisions.

Ce phénomène devient important pour les matériaux possédant une petite BI. De plus, le temps de relaxation de spin est grand pour des SC ayant peu d'impuretés, puisque le temps moyen entre les collisions est plus grand [35].

2.1.6.2 Dyakonov-Perel

Dans les matériaux non centrosymétriques (la maille ne possède pas de centre d'inversion), l'hamiltonien contient un terme qui dépend du spin. Le couplage SO favorise un état de spin par rapport à l'autre, ainsi pour tout ***k***≠0, la dégénérescence entre l'état spin vers le haut et vers le bas est levée. Cette différence d'énergie entre les deux états de spin peut être représentée comme un champ magnétique effectif ***B(k)*** qui varie selon ***k***. Le champ effectif appliqué à chaque électron est différent puisque ces derniers ont des vecteurs d'onde ***k*** différents. Les électrons vont donc précesser à une fréquence différente autour du champ magnétique effectif et vont se déphaser les uns par rapport aux autres [36]. Comme expliqué pour le mécanisme EY, il arrive que les électrons entrent en collision avec des impuretés (ou des phonons) dans le matériau. Ces collisions ont comme effet de faire varier aléatoirement le vecteur d'onde ***k***. Ainsi, après une collision, les spins des électrons tournent autour d'un autre champ magnétique, puisque leur vecteur d'onde est différent. La différence avec le mécanisme EY est que, pour le mécanisme DP, les spins relaxent entre les collisions, plutôt que pendant la collision. Alors, plus il y a d'impuretés, plus le temps de relaxation associé au mécanisme DP est grand (voir équation 2.8) [35].

$$\frac{1}{T_{1DP}} = Q_d \beta^2 \frac{(k_b T)^3}{\hbar E_G} \tau_c \tag{2.8}$$

Avec Q_d, une constante qui varie entre 0,1 et 3, β un paramètre qui dépend de la masse effective, k_b est la constante de Boltzmann, T est la température, ħ est la constante de Planck réduite, E_G est l'énergie de la BI et τ_c est le temps moyen entre les collisions.

La dépendance en température est différente pour les deux mécanismes, $\frac{1}{\tau_{sEY}}$ varie en T^2, alors que $\frac{1}{\tau_{sDP}}$ varie en T^3. Cela signifie qu'il est possible d'utiliser cette différence de comportement afin d'identifier le mécanisme de relaxation dominant.

2.2 GeSn

Maintenant que les concepts physiques généraux nécessaires à la compréhension de ce projet ont été présentés, la prochaine section sera consacrée aux propriétés du GeSn spécifiquement. Cette section comporte un résumé et une analyse critique des articles présents dans la littérature sur les

alliages de GeSn. Le premier concept abordé est la structure de bande du GeSn. Ensuite, les principaux défis rencontrés lors de la déposition des couches de cet alliage sont expliqués.

2.2.1 Structure de bande

Les matériaux étudiés sont des alliages de germanium étain (GeSn). Le germanium et l'étain sont deux semiconducteurs appartenant au groupe IV [8]. Les éléments de ce groupe sont intéressants d'un point de vue technologique puisqu'ils font partie du même groupe que le silicium. Le silicium et le germanium sont utiles pour les dispositifs utilisant de la lumière infrarouge puisque la BI du Si et du Ge est de 1,2 eV (1033 nm) et 0,7 eV (1771 nm) respectivement [8]. La figure 2.5a, b et c, montre le diagramme à bande du silicium, du germanium et de l'étain respectivement. La différence d'énergie entre la bande de conduction au point X (BI indirecte) et Γ (BI directe) du silicium est de 2,1 eV [8]. Il y a donc une grande différence d'énergie entre la BI directe et celle indirecte. En contrepartie, pour le germanium, la différence d'énergie de la bande de conduction entre le point L (BI indirecte) et Γ (BI directe) est beaucoup plus faible soit de 0,148 eV [8]. L'étain quant à lui, est un semi-métal ce qui signifie que la bande de conduction possède une énergie légèrement plus faible que celle de la bande de valence. La BI de l'étain est directe avec une énergie négative de -0,408 eV à 0 K [8].

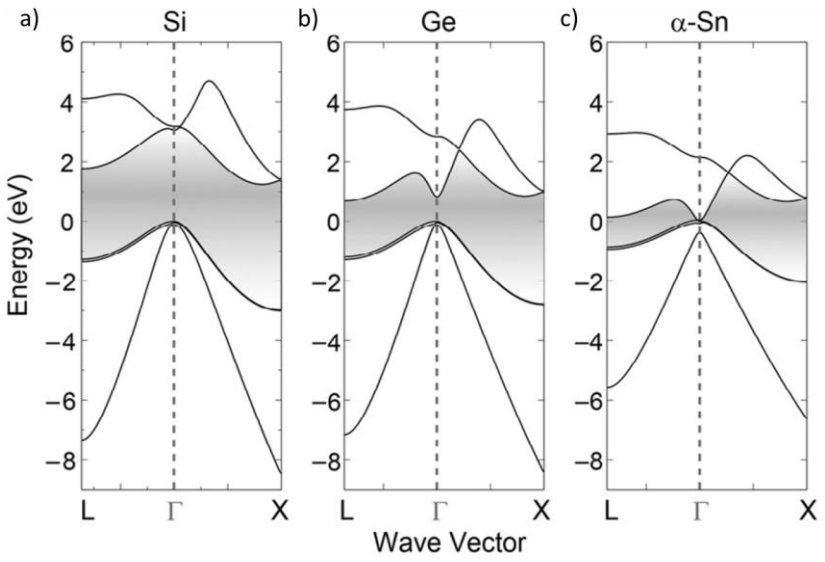

Figure 2.5 Diagrammes à bande dans la première zone de Brillouin a) du silicium, b) du germanium et c) de l'étain. Reproduite avec la permission de [8].

L'idée derrière la fabrication d'alliages GeSn est d'incorporer de l'étain dans le germanium pour que la BI de ce dernier devienne directe. Ainsi, le processus d'émission de la PL est plus efficace. Comme l'étain a une BI inférieure à celle du germanium, en incorporant de l'étain dans l'alliage, la BI de ce dernier diminue selon l'équation [37]

$$E_i^{GeSn}(x) = E_i^{Ge}(1-x) + E_i^{Sn}x + b_i^{GeSn}x(1-x)\,, \tag{2.9}$$

où E_i^y est la différence d'énergie entre la BC et la BV au point i de l'élément y, *x* est le pourcentage d'étain et b_i^{GeSn} représente le *bowing parameter* qui est un paramètre d'ajustement qui tient compte de la déviation de l'interpolation linéaire des deux éléments composant l'alliage.

Il faut cependant noter que la bande de conduction ne diminue pas de la même façon en tous points. En effet, la BC diminue plus rapidement au point Γ qui correspond à la BI directe qu'au point L (BI indirecte) [8]. Cela signifie que pour une certaine concentration d'étain, l'énergie de la bande de conduction au point Γ sera inférieure à celle au point L. L'alliage de GeSn devient alors à BI directe. Initialement, plusieurs simulations ont été effectuées par différents groupes pour déterminer le pourcentage d'étain nécessaire à l'obtention d'une BI directe. Il n'y avait pas de consensus d'un groupe à l'autre. Il faut savoir que l'énergie de la BI du GeSn diffère fortement de l'approximation linéaire et le *bowing parameter* (voir équation 2,9) est difficile à déterminer théoriquement [8, 38]. Ainsi, des mesures expérimentales ont été nécessaires pour déterminer la concentration d'étain requise pour que le GeSn subisse une transition de BI indirecte à directe. Des mesures de PL en fonction de la température ont été effectuées pour quatre échantillons ayant une concentration d'étain de 8,0 %, 9,6 %, 11,1 % et 12,6 % [39]. Il est possible à partir des mesures de l'intensité de la PL en fonction de la température et d'un modèle de *joint density of state* (JDOS) de déterminer la différence d'énergie entre les points L et Γ de la BC. La figure 2.6 montre la différence d'énergie entre la BI indirecte et directe en fonction de la composition d'étain. Les données expérimentales (marqueurs rouges) sont comparées avec un modèle théorique (ligne pleine). De plus, comme la contrainte ε affecte la BI, une extrapolation a été effectuée pour un alliage de GeSn sans contrainte (marqueurs bleus). Il est possible de conclure avec ces données que la concentration d'étain nécessaire pour obtenir une BI directe est d'environ 9 % [39].

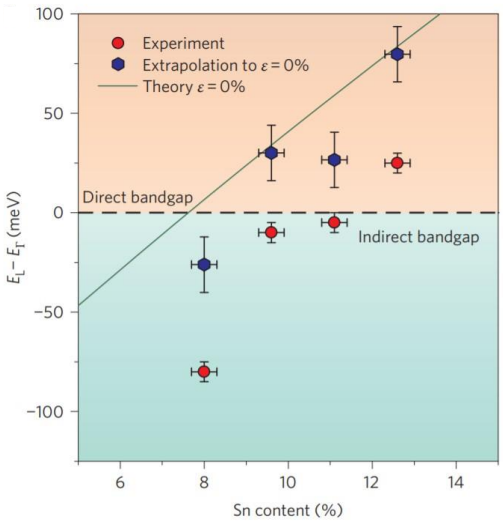

Figure 2.6 Différence d'énergie entre les points L et Γ de la BC en fonction de la concentration d'étain dans l'alliage. Adaptée avec la permission de [8].

Bien que le silicium soit largement utilisé dans l'électronique moderne, il est plus facile de concevoir des alliages de GeSn que de SiSn, puisqu'il faut incorporer moins d'étain dans le germanium que dans le silicium pour obtenir un alliage SC à BI directe. En effet comme mentionné précédemment, la différence d'énergie entre la BI indirecte et directe est de 0,148 eV contre 2,1 eV respectivement [8].

2.2.2 Croissance des alliages de GeSn

Un des grands problèmes dans la croissance de GeSn est que la différence de taille des atomes de Ge et de Sn est assez importante (14,7 %) [40]. En effet, le rayon d'une liaison covalente est de 1,225 Å pour le Ge contre 1,405 Å pour le Sn [8].

Cette différence importante de taille amène certains défis lors de la conception des alliages de GeSn. Par exemple, la solubilité de l'étain dans le germanium à l'équilibre est de seulement 1 %, ce qui est en dessous du pourcentage d'étain nécessaire pour que la BI soit directe (9 %) [40]. Pour contourner ce problème et créer des couches de GeSn ayant une concentration d'étain suffisante, des techniques de croissance hors équilibre ont été développées [41]. Ce type de croissance permet d'éviter de former une couche où il y a une séparation de phase (Ge-*rich* et Sn-*rich*) plutôt qu'une seule phase de GeSn [9].

Comme il est possible d'observer à la figure 2.7a, la croissance peut se faire de façon pseudomorphique, c'est-à-dire en créant des contraintes dans la couche de GeSn. La croissance peut également se faire en créant des dislocations qui permettent de relaxer la tension dans la couche [8, 42]. Une couche pseudomorphique (sans dislocation) est possible si la couche de GeSn possède une épaisseur plus faible que l'épaisseur critique. Dans le cas contraire, il devient énergétiquement plus avantageux pour le matériau de créer des dislocations qui viennent relâcher la tension dans le GeSn [43]. L'étain possède un plus gros paramètre de maille que le germanium, ainsi le paramètre de maille du GeSn est plus gros que celui du substrat. La contrainte de la couche de GeSn est donc en compression [42].

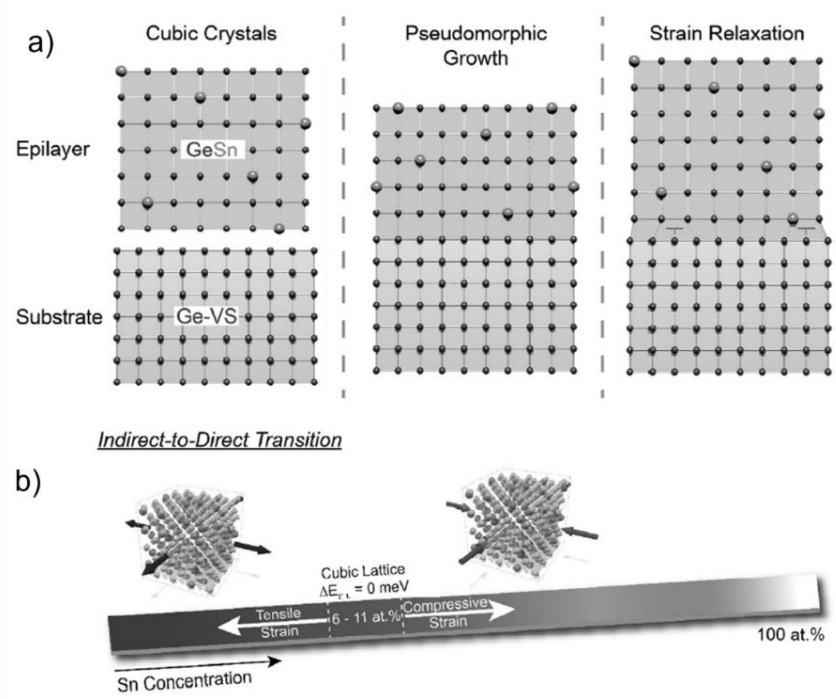

Figure 2.7 a) Différents modes de croissance par épitaxie d'une couche de GeSn. b) Impact de la contrainte sur la concentration d'étain nécessaire pour que la BI d'un alliage de GeSn soit directe. Reproduite avec la permission de [8].

La contrainte d'un matériau a un impact sur la position de ses bandes d'énergie. Il est donc important de la contrôler pour qu'elle soit uniforme dans la couche et qu'elle ne soit pas trop élevée. Comme il est possible d'observer à la figure 2.7b, la contrainte dans la couche de GeSn à un impact sur la concentration nécessaire pour que le GeSn possède une BI directe [8]. En effet, plus la contrainte en compression est élevée, plus le pourcentage d'étain requis pour que le GeSn possède

une BI directe est grand [8]. Alors que la contrainte en tension diminue la concentration nécessaire pour que la BI devienne directe.

Si aucun stratagème n'est utilisé pour minimiser la contrainte en compression, les alliages sont plus difficiles à réaliser expérimentalement puisqu'ils requièrent un plus grand pourcentage d'étain pour que la BI soit directe. De plus, une grande contrainte en compression affecte négativement les propriétés optiques du matériau [44]. Ainsi, une méthode utilisée pour minimiser les contraintes dans la couche est de déposer une première couche de germanium sur le silicium qui se nomme substrat virtuel de germanium (Ge-VS) [45]. Le germanium possède un paramètre de maille plus proche du GeSn que le silicium ce qui diminue la contrainte [8]. La couche de Ge-VS est suffisamment épaisse de sorte à avoir une interface de qualité avec le GeSn [42]. Ensuite, trois couches de GeSn ayant un pourcentage d'étain croissant (*bottom layer* (BL), *middle layer* (ML) et *top layer* (TL)) sont superposées (voir figure 2.8). En procédant de cette façon, la contrainte dans la couche TL est minimisée, puisque le paramètre de maille des couches inférieures se rapproche graduellement du paramètre de maille de la couche TL.

Figure 2.8 Empilement des différentes couches permettant de minimiser la contrainte.

2.3 Mesures optiques

Les mesures expérimentales permettent de déterminer les propriétés physiques du matériau. Ces mesures sont ensuite utilisées pour améliorer les processus de fabrication du GeSn ou pour valider les modèles théoriques. Pour le reste de ce chapitre, l'emphase sera mise sur les mesures de PL et de magnéto-PL présentées dans la littérature. Une partie importante de ce projet est de concevoir un montage permettant de réaliser des mesures de magnéto-PL sur des échantillons de GeSn. Ainsi,

une attention particulière est accordée aux méthodes utilisées dans la littérature pour réaliser ce type de mesures.

2.3.1 Mesures de photoluminescence en régime continu

La figure 2.9a présente des mesures de PL obtenues à température pièce pour des alliages ayant une concentration d'étain inférieure à 9 % (BI indirecte). En médaillon dans la figure 2.9a, le diagramme à bande des alliages de GeSn met en évidence la transition impliquant la BI directe (E_0) et celle impliquant la BI indirecte (E_{ind}) [46]. La figure 2.9b présente, quant à elle, une comparaison de la PL émise à température pièce pour des alliages de GeSn possédant une concentration d'étain supérieure à 10,5 % (BI directe) [45]. Il est important de noter que dans la figure 2.9a, les courbes ont été normalisées par rapport à l'intensité maximale de la PL de l'alliage à 9,1 %, alors que pour la figure 2.9b, chaque courbe a été normalisée par rapport à son propre maximum.

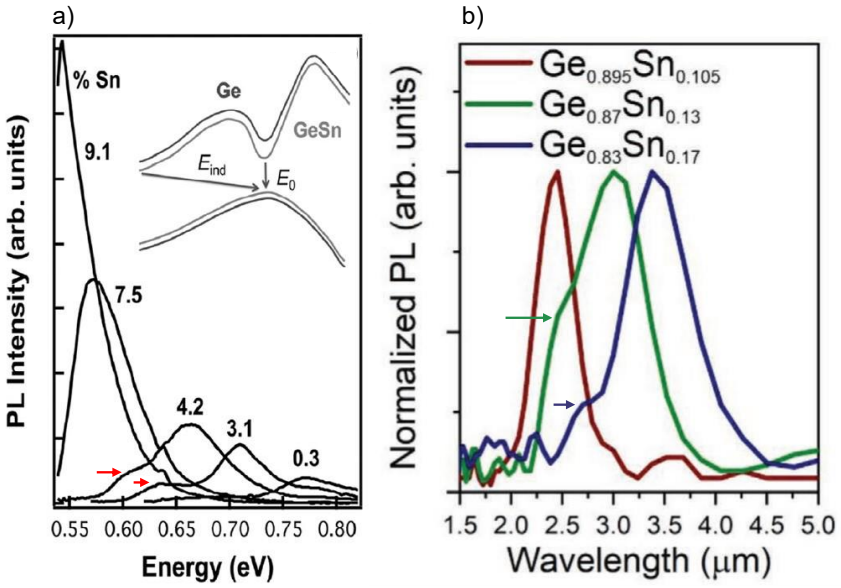

Figure 2.9 a) Spectre de photoluminescence d'alliages de GeSn ayant une BI indirecte. Adaptée avec la permission de [8]. b) Spectre de Photoluminescence pour des alliages de GeSn ayant une BI directe. Adaptée avec la permission de [45].

En observant la figure 2.9a et b, il est possible de remarquer que conformément aux attentes l'énergie d'émission de la PL des alliages de GeSn se décale vers les faibles énergies lorsque la concentration d'étain augmente (équation 2.9).

Lorsqu'une raie est mesurée, il est important de connaître les mécanismes impliqués dans l'émission de PL. Par exemple, pour les SC ayant une BI indirecte, la PL peut provenir du point L ou Γ de la BC. En observant les courbes de la figure 2.9a pour les alliages ayant 3,1 % et 4,2 % il est possible d'observer la présence de deux raies. En effet, il y a la raie principale accompagnée d'un épaulement à plus faible énergie (identifié par une flèche rouge). Les auteurs attribuent la raie de plus haute énergie à l'émission provenant de la BI directe et la raie de plus faible énergie à la BI indirecte [8]. En augmentant la concentration d'étain (7,5 % et 9 %), ces raies se rapprochent en énergie de sorte qu'elles ne sont plus discernables.

Il est également possible de remarquer à la figure 2.9a que l'intensité de la PL augmente avec la composition d'étain. Ce comportement s'explique par le fait que la BI des SC subie une transition progressive d'indirecte à directe ce qui résulte en une meilleure efficacité d'émission.

La transition observée à la figure 2.9b est associée à l'émission de la BI directe. Il est possible d'observer que la largeur à mi-hauteur est plus grande pour les courbes verte et bleue. Ceci s'explique par le fait que pour la courbe rouge, seule une transition est mesurée, alors que pour les deux autres, il y a la présence d'un épaulement à plus faible énergie (identifié par une flèche verte et bleue respectivement). Les auteurs attribuent, dans les deux cas, cet épaulement à l'émission de PL provenant de la couche inférieure [45]. Comme expliqué précédemment, les alliages de GeSn sont constitués d'un empilement de couches (voir figure 2.8). Ainsi, il est possible de générer de la lumière provenant de la couche inférieure (ML), lorsque des mesures de PL sont effectuées à la couche supérieure (TL).

2.3.2 Mesure photoluminescence en régime temporel

Le groupe de De Cesari et *al.* ont déterminé le temps de vie des porteurs d'un alliage de $Ge_{95\%}Sn_{5\%}$ ayant une contrainte de ε=-0,8 % en réalisant des mesures de PL dans le domaine du temps [10]. Pour ce faire, une impulsion laser a été utilisée pour exciter le SC, puis, la décroissance de la PL provenant de la BI indirecte a été mesurée en fonction du temps. Le résultat de cette expérience est présenté à la figure 2.10a pour des puissances d'excitations de 2,5 mW, 10 mW et 30 mW.

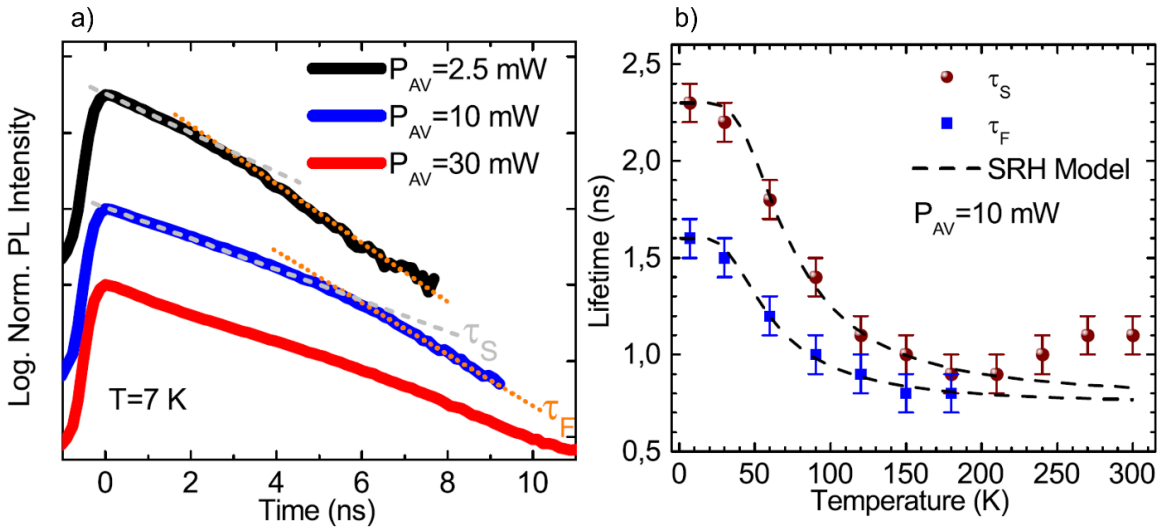

Figure 2.10 a) Intensité de la photoluminescence en fonction du temps pour des puissances d'excitation de 2,5 mW, 10 mW et 30 mW. b) Temps de vie des porteurs en fonction de la température obtenus avec une puissance d'excitation de 10 mW. Reproduite avec la permission de [10].

Les auteurs notent une décroissance biexponentielle de la PL, qui correspond à deux mécanismes distincts ayant différents temps de vie. Le changement de pente subtil et est mis en évidence par les lignes pointillées grise et orange. La première partie de la courbe est dominée par le temps de vie lent (τ_s) alors que la deuxième partie du signal est dominée par le temps de vie rapide (τ_F). Ces deux temps de vies sont présentés en fonction de la température sur la figure 2.10b. Il est possible de constater que le temps de vie des porteurs est de l'ordre des nanosecondes ce qui est faible par rapport au temps de vie radiatif attendu pour un matériau à BI indirecte (centaines de nanosecondes) [47]. Ceci indique que la PL mesurée est dominée par un mécanisme de recombinaison non radiatif. La décroissance en fonction de la température suit un modèle de type SRH (courbes pointillées sur la figure 2.10b). Selon les auteurs, les deux temps de vie sont associés à deux mécanismes non radiatifs impliquant un niveau de piège dans la BI. Les temps de vie rapide et lent sont associés respectivement à un niveau de piège situé à une énergie de 13 meV et 17 meV au-dessus du niveau de Fermi [10].

Le groupe de De Cesari et *al.* ont également réalisé des mesures du temps de relaxation des spins T_1 sur le même alliage [10]. Pour déterminer le temps de relaxation des spins, l'intensité de la PL dans le temps est mesurée, mais cette fois-ci en utilisant un laser ayant une polarisation σ^+ [14].

Sur la figure 2.11a, les courbes rouge et bleue sont associées respectivement à la PL ayant une polarisation σ^+ et σ^-. L'intensité de la PL est différente pour les deux polarisations, ce qui signifie que lorsque les porteurs se recombinent, un certain degré de polarisation est transmis à la lumière émise [18]. Il est donc possible de conclure que le temps de relaxation de spin est plus long que le temps de vie des porteurs [33].

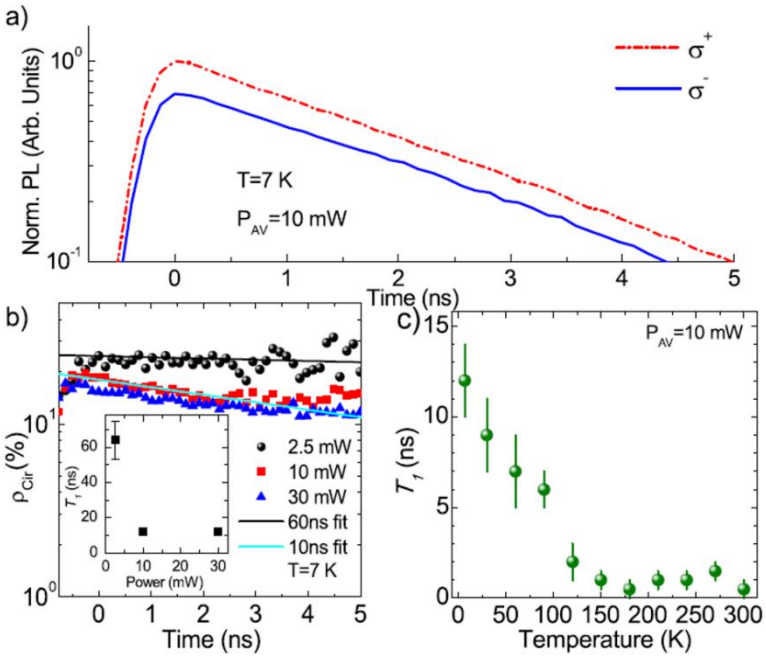

Figure 2.11 a) Intensité de la photoluminescence en fonction du temps pour la polarisation σ^+ (courbe rouge) et σ^- (courbe bleue). b) Degré de polarisation en fonction du temps pour des puissances d'excitation de 2,5 mW, 10 mW et 30 mW. En médaillon, le temps de relaxation de spin T_1 en fonction de la puissance. c) Temps de relaxation de spin T_1 en fonction de la température. Reproduite avec la permission de [10].

La figure 2.11b montre le DOP de la PL en fonction du temps pour différentes puissances d'excitation. Les courbes avec des marqueurs noirs, rouges et bleus sont associées à des puissances d'excitation de 2,5 mW, 10 mW et 30 mW respectivement. Les courbes en trait plein représentent l'ajustement des données en utilisant l'équation 2.6. En médaillon est présenté le temps de relaxation des spins en fonction de la puissance. Les auteurs attribuent la décroissance de T_1 en fonction de la puissance d'excitation au fait qu'un mécanisme de relaxation de spin est activé optiquement. L'interaction d'échange entre les trous et les électrons polarisés peut expliquer ce phénomène [10].

La figure 2.11c montre le temps de relaxation des spins T_1 en fonction de la température. Le temps de relaxation de spins obtenu est de l'ordre 10 ns. Il est possible d'observer que le temps de relaxation diminue en fonction de la température jusqu'à une température d'environ 200 K. Pour les températures supérieures à 200 K, le temps de vie reste constant. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que pour des températures plus élevées, que 200 K, un mécanisme de recombinaison non radiatif est activé ce qui a pour effet de diminuer le temps de relaxation des spins [10]. Les auteurs attribuent ce canal non radiatif aux niveaux de piège présentés précédemment (figure 2.10b).

Les mesures de PL en fonction du temps présentées ci-haut ont été effectuées pour un échantillon à faible concentration d'étain. À ma connaissance, il y a seulement un article portant sur des mesures de temps de vie impliquant des alliages de GeSn ayant une BI directe dans la littérature [48]. Ceci s'explique par le fait que la PL de ces alliages possède une longueur d'onde de plus de 2,5 µm ce qui rend difficile les mesures expérimentales de temps de vie. En effet, il n'y a pas de détecteur efficace à ces longueurs d'onde qui possède une résolution temporelle suffisante (de l'ordre de 1 ns)[48]. Pour contourner ce problème, le groupe de Julsgaard *et al.* utilise un processus de conversion ascendante de photons (*upper conversion* UC) [48]. À l'aide d'un processus non linéaire, deux photons sont convertis en un photon de plus faible énergie selon l'équation 2.10. Le processus UC est un phénomène physique impliquant trois raies qui se produit dans un cristal non linéaire à polarisation périodique de niobate de lithium (PPNL). Les trois ondes impliquées dans le phénomène de UC sont : la PL émise par le GeSn λ_{PL}, un laser intracavité (λ_L) et le photon de conversion ascendante (λ_{uc}).

$$\frac{1}{\lambda_{uc}} = \frac{1}{\lambda_{PL}} + \frac{1}{\lambda_L} \tag{2.10}$$

L'idée derrière cette méthode est de choisir judicieusement la longueur d'onde du laser intracavité afin de convertir la PL émise par le GeSn de l'infrarouge vers le visible. En procédant ainsi, il est possible d'utiliser des détecteurs dans le visible ou le proche infrarouge, qui sont plus efficaces que les détecteurs dans l'infrarouge moyen.

En utilisant ce stratagème, le groupe de Julsgaard et *al.* ont réalisé des mesures de temps de vie sur un alliage de GeSn à BI directe ayant 12,5 % d'étain et une contrainte biaxiale ε=-0,55 %. Une impulsion laser ayant une largeur de 3 ps et un taux de répétition de 5 kHz a été utilisée pour exciter

l'alliage de GeSn. La figure 2.12 présente en rouge le signal de PL en fonction du temps, alors que la courbe noire présente la réponse du détecteur.

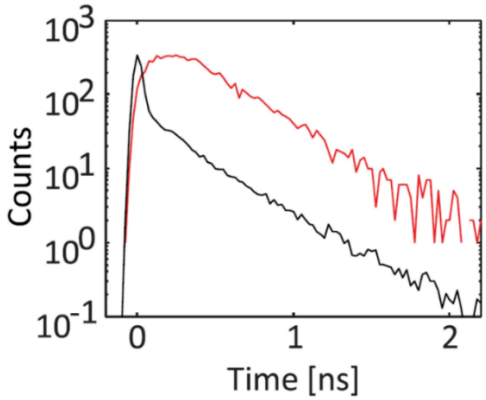

Figure 2.12 Mesure de temps de vie d'un échantillon de $Ge_{87,5\%}Sn_{12,5\%}$ en utilisant un module de conversion ascendante de photons. La courbe en rouge représente la PL de l'échantillon et la courbe en noire représente la réponse du détecteur. Reproduit avec la permission de [48].

Le temps de vie des porteurs mesuré pour cet échantillon est de 217±15 ps ce qui est rapide. À titre comparatif, il est du même ordre de grandeur que le temps de vie radiatif des alliages du groupe III-V comme le GaAs qui sont des matériaux plus efficaces pour émettre de la PL [49]. Or, le temps de vie mesuré est la somme du temps de vie radiatif et non radiatif. Ainsi, il est possible de conclure que le temps de vie des porteurs est petit puisque des mécanismes de recombinaisons non radiatifs sont activés lors de la relaxation des porteurs.

2.3.3 Mesures de magnéto-photoluminescence

Le dernier type de mesures optiques abordées dans cette section sont les mesures de magnéto-PL. Celles-ci permettent de déterminer le facteur g, le temps de relaxation des spins et autres propriétés magnétiques des alliages de GeSn.

De Cesari et *al*. ont réalisé des mesures de magnéto-PL sur un alliage de $Ge_{95\%}Sn_{5\%}$ ayant une contrainte en compression de ε=-0,8 %. Ils ont pu déterminer le facteur de Landé effectif (g^*) ainsi que le temps de déphasage (T_2^*) des électrons de la bande de conduction au point L [10]. Pour ce faire, une impulsion laser polarisée σ^+ est utilisée pour générer de la PL d'un alliage de GeSn qui est soumis à un champ magnétique en configuration Voigt. Ensuite, le DOP (ρ_{circ}) de la PL émise est mesuré en fonction du temps. Il est possible d'observer à la figure 2.13a que le DOP oscille

dans le temps [10]. Pour expliquer ces oscillations, il faut considérer l'orientation du champ magnétique par rapport à la lumière incidente. Ici, comme les mesures ont été réalisées en configuration Voigt, le champ magnétique est appliqué selon l'axe x, alors que la lumière incidente se propage selon l'axe z dans le référentiel du laboratoire. Ainsi, les états propres du système sont $|1\rangle_x$ et $|-1\rangle_x$. Ces derniers ne sont pas à la même énergie puisque la dégénérescence des deux états de spin est levée par le champ magnétique. L'impulsion laser génère un état $|-1\rangle_z$ qui est une superposition des états $|1\rangle_x$ et $|-1\rangle_x$. Comme l'état créé par le laser est une superposition des deux états propres et que ces derniers ne sont pas à la même énergie, les spins vont osciller dans le temps, ce qui se traduit par une oscillation du DOP selon l'axe z [18]. La fréquence à laquelle les spins précessent est appelée la fréquence de Larmor. Cette fréquence dépend du champ magnétique appliqué B et du facteur g^* des électrons selon l'équation ci-dessous

$$\hbar\omega = g^* \mu_B B \ , \tag{2.11}$$

où $\hbar$ est la constante de Planck réduite, ω est la fréquence d'oscillation et μ_B est le magnéton de Bohr. Il est important de noter que le facteur g^* effectif est considéré, car il est associé à un ensemble d'électrons dans un solide plutôt qu'un électron dans un atome isolé.

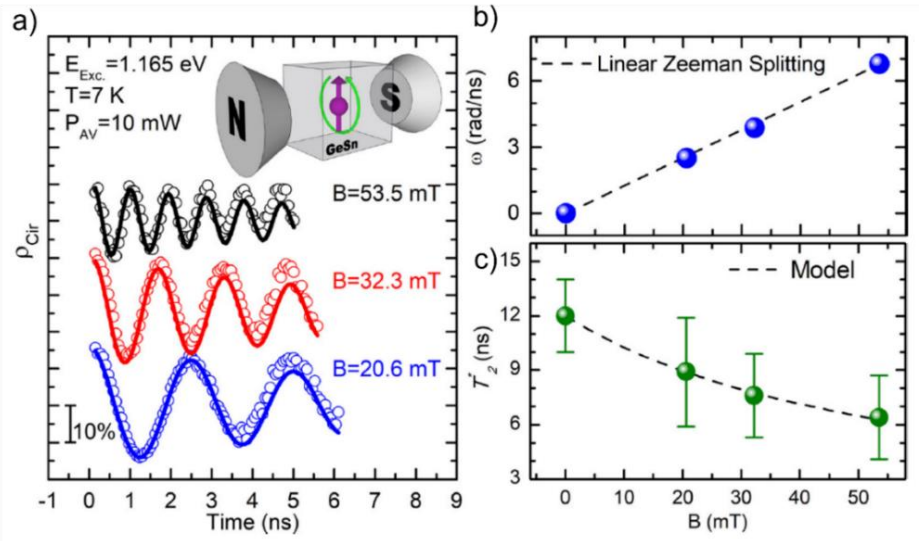

Figure 2.13 a) Degré de polarisation en fonction du temps lorsque l'alliage de GeSn est soumis à un champ magnétique. b) Fréquence de précession de Larmor des spins des électrons de la BC en fonction du champ magnétique. c) Temps de déphasage des spins inhomogènes T_2^* en fonction du champ magnétique. Reproduite avec la permission de [10].

La figure 2.13b montre la dépendance de la fréquence de Larmor en fonction du champ magnétique appliqué (équation 2.11). Ces mesures permettent de déterminer le facteur g^* des électrons de la bande de conduction qui est de 1,48. À ma connaissance, De Cesari et *al*. est le seul groupe à avoir déterminé expérimentalement le facteur g des alliages de GeSn. Ces mesures ont été effectuées seulement sur un alliage ayant une BI indirecte ($Ge_{95\%}Sn_{5\%}$). La méthode utilisée par ce groupe pour déterminer le facteur g est de mesurer la variation du DOP dans le temps. Cette méthode comporte certains inconvénients. Premièrement, comme mentionné précédemment, il n'existe pas présentement de détecteurs ayant une résolution temporelle permettant de réaliser des mesures de temps de vie de l'ordre de la nanoseconde pour des longueurs d'onde supérieures à 2,5 µm. Ainsi, il n'est pas possible d'utiliser cette méthode pour déterminer le facteur g des alliages de GeSn ayant une BI directe. La méthode utilisant la conversion ascendante de photon peut être utilisée, pour convertir un photon de l'infrarouge au visible, ce qui permet d'utiliser des détecteurs ayant une résolution temporelle adéquate. Deuxièmement, comme le temps de relaxation du spin des trous est plus petit que le temps de recombinaison des porteurs, il n'y a pas de polarisation provenant des trous qui est transmise à la PL. Ainsi, il est impossible de déterminer le facteur g des trous avec cette méthode [10].

Il existe d'autres méthodes qui permettent de déterminer le facteur g des alliages de GeSn. Entre autres, celle présentée à la section 2.1.4, c'est-à-dire, utiliser la différence d'énergie entre deux raies générées par l'effet Zeeman. En procédant ainsi, cela permet de contourner les inconvénients de la méthode utilisée par De Cesari et *al.* puisque les mesures s'effectuent en régime continu. De ce fait, la résolution temporelle des détecteurs utilisés n'est pas limitante. Il faut en contrepartie avoir une bonne résolution spectrale pour être capable de distinguer les deux raies générées par l'effet Zeeman. De plus, comme il y a une levée de dégénérescence des états de spin à la fois pour les électrons et les trous, il est possible de déterminer le facteur g des électrons et des trous.

Un autre paramètre physique qu'il est possible de déterminer à partir de la variation du DOP (figure 2.13a) est le temps de déphasage des spins T_2^*. Après un certain temps, les spins sont déphasés les uns par rapport aux autres. Ainsi, les oscillations du DOP ne sont plus observables puisque les spins n'oscillent plus en phase. Donc, le temps d'amortissement des oscillations du DOP est déterminé par T_2^*. Les valeurs du temps de déphasage des spins obtenues par De Cesari et *al*. sont présentées à la figure 2.13c. Pour cet alliage, T_2^* est d'environ 10 ns.

Lors de la thermalisation des électrons, plusieurs mécanismes viennent modifier leur champ magnétique local. Par exemple, la contrainte ou la concentration d'étain peut varier dans la couche ce qui provoque un changement du champ local. Cette variation de champ entraîne un élargissement du facteur g (Δg) qui modifie la précession des spins [50]. L'élargissement du facteur g affecte le temps de relaxation des spins selon l'équation 2.12. L'ajustement des données à la figure 2.13c a permis de déterminer un élargissement du facteur g de 0.021 [10].

$$\frac{1}{T_2^*(B)} = \frac{1}{T_2^*(0)} + \frac{\Delta g \mu_B B}{\hbar} \tag{2.12}$$

Des mesures de magnéto-PL ont été réalisées sur des échantillons de GeSn en utilisant l'effet Hanle [33]. Un laser continu polarisé est utilisé pour exciter un SC de GeSn, auquel un champ magnétique est appliqué en configuration Voigt. Le DOP (ρ_{circ}) de la PL émise est mesuré en faisant varier l'amplitude du champ magnétique. L'effet Hanle est la diminution du DOP de la PL émise lorsqu'un champ magnétique est appliqué à l'échantillon [18]. La figure 2.14a présente les données pour des alliages de GeSn ayant une concentration de Sn allant de 2 % à 10 % [51].

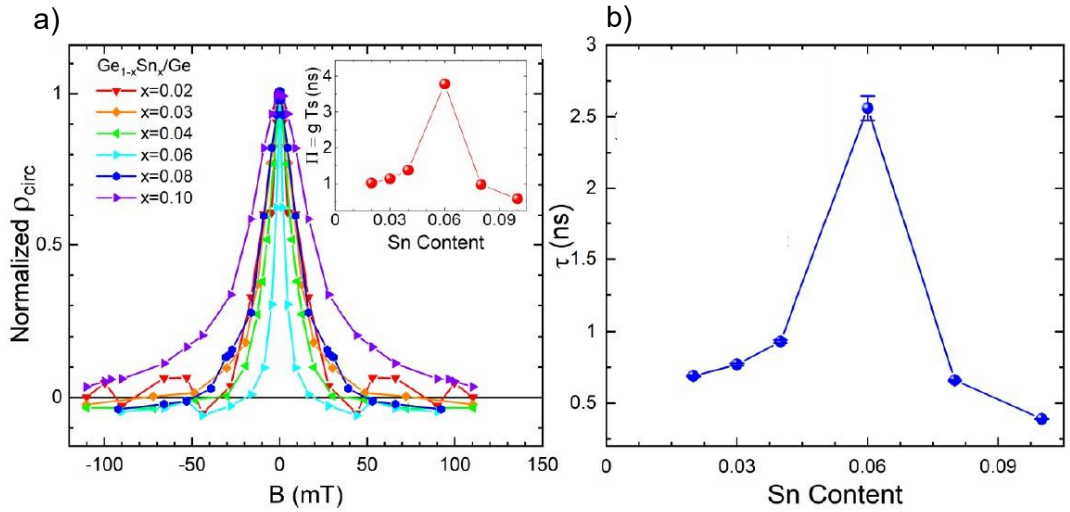

Figure 2.14 a) Degré de polarisation en fonction du champ magnétique appliqué à l'échantillon en configuration Voigt. En médaillon, la variation du paramètre Π en fonction de la concentration d'étain dans l'alliage. b) Temps de vie des électrons de la bande de conduction en fonction de la concentration d'étain dans l'alliage de GeSn. Reproduite avec la permission de [51].

Il est possible d'observer à la figure 2.14a que le DOP est maximal en l'absence de champ magnétique, puis diminue lorsque l'amplitude du champ transverse augmente. Ce phénomène

s'explique par le fait qu'en absence de champ magnétique, des porteurs polarisés sont générés dans le SC ce qui induit un DOP à la PL émise. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué en configuration Voigt, les spins précessent autour du champ externe (axe x). Ceci réduit la projection des spins selon l'axe z, ce qui ultimement réduit le DOP selon cet axe [18]. Un champ magnétique transverse de quelques dizaines de mT est suffisant pour détruire la polarisation de la PL émise (DOP=0). Il est possible de modéliser la largeur à mi-hauteur (ΔB) de la courbe présentée à la figure 2.14a, à l'aide de l'équation 2.13 [51]:

$$\Delta B = \frac{2\hbar}{\mu_B g T_s} = \frac{2\hbar}{\mu_B \Pi} \tag{2.13}$$

Où ħ est la constante de Planck réduite, μ_B est le magnéton de Bohr, g est le facteur g des électrons de la BC, T_s est le temps de vie des spins. Le paramètre Π est le produit entre le temps de vie des spins et le facteur g.

Le médaillon présenté à la figure 2.14a présente la variation d'allure gaussienne du paramètre Π en fonction de la composition en étain de l'alliage. Or, le paramètre Π n'a pas de signification physique en soi, c'est pourquoi il est préférable de déterminer le temps de vie et le facteur de Landé individuellement. Pour ce faire, il faut connaître préalablement un des deux paramètres. Le facteur de Landé n'a pas été mesuré dans la littérature pour tous les échantillons utilisés. Ainsi, pour contourner ce problème Vitiello et *al.* ont fait l'hypothèse que le facteur g est strictement décroissant et varie peu lorsque le pourcentage d'étain augmente [51]. Ainsi, pour tous les alliages étudiés, ils ont utilisé le facteur g de 1,48 déterminé expérimentalement (associé aux mesures de la figure 2.10). Compte tenu de cette hypothèse, la forme de la courbe présentée dans le médaillon de la figure 2.14a est attribuable exclusivement au temps de vie. L'analyse de leurs données pourrait s'avérer inexacte si leur hypothèse venait à être réfutée expérimentalement.

En utilisant un facteur g de 1,48, il est possible de déterminer le temps de vie des spins en fonction de la composition de l'alliage. Le temps de vie des spins T_s est composé de deux termes associés au temps de vie des électrons de la bande de conduction τ et au temps de relaxation des spins T_1 comme il est montré à l'équation 2.14 [33]

$$\frac{1}{T_s} = \frac{1}{\tau} + \frac{1}{T_1}. \tag{2.14}$$

Il est possible d'atteindre un DOP de 12 % dans l'échantillon ce qui suggère que le temps de relaxation des spins est plus grand que le temps de vie des porteurs [10]. Cette hypothèse est corroborée par les mesures expérimentales puisque le temps de relaxation des spins et le temps de vie des porteurs est d'environ 10 ns et 2 ns respectivement [10, 48, 51]. Ainsi, il est raisonnable de poser que $T_s \approx \tau$. La figure 2.14b montre le temps de vie des porteurs τ en fonction de la composition d'étain. Ces temps de vie sont cohérents avec ceux de la figure 2.10b, donc les résultats obtenus à l'aide de la méthode de Hanle sont en accord avec les résultats obtenus précédemment dans la littérature [10].

Cette méthode permet donc de déterminer le plus petit temps entre le temps de vie des porteurs et le temps de relaxation de spin en régime continu ce qui est très avantageux. Le désavantage de cette méthode est que pour déterminer le temps de vie, il faut connaître au préalable le facteur g du matériau pour chaque alliage mesuré, ce qui n'est généralement pas le cas.

CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

Le premier objectif de ce projet est de développer un montage de magnéto-PL qui sera utilisé dans le futur pour déterminer le facteur g des alliages de GeSn. La méthode choisie repose sur l'effet Zeeman. Comme expliqué précédemment, un champ magnétique lève la dégénérescence des deux états de spin causant une augmentation du nombre de transitions optiques mesurables. La différence d'énergie entre deux raies observables sous l'effet d'un champ magnétique dépend du facteur g. Pour ce type de mesures, un champ magnétique est appliqué en configuration Faraday, c'est-à-dire que le champ magnétique est parallèle au sens de propagation de la lumière. Il est à noter que pour déterminer les différents éléments du tenseur du facteur g, il faut changer l'orientation de l'échantillon (axes cristallographiques) par rapport au champ magnétique appliqué.

Dans cette section est présentée, la conception du montage expérimental, ainsi que les mesures réalisées pour s'assurer que le montage fonctionne adéquatement.

3.1 Conception de la tête de microscope

Les éléments essentiels d'un montage expérimental permettant de réaliser des mesures de magnéto-PL sont : un aimant pour appliquer un champ magnétique et des composants optiques afin de mesurer la PL émise. Les composants situés sur une table optique permettent d'exciter un échantillon à l'aide d'un laser et de transmettre la PL vers un détecteur.

L'utilisation d'un cryostat permet de refroidir les SC de sorte que ces derniers émettent plus efficacement de la PL [52]. De plus, un cryostat permet l'étude des propriétés du SC en fonction de la température. Il existe plusieurs types de cryostats, certains peuvent être incorporés directement sur la table optique alors que d'autres, plus volumineux, sont situés à l'extérieur de cette dernière. Le cryostat mis à ma disposition fait partie de la deuxième catégorie. Ainsi, il faut un dispositif qui permet d'insérer les échantillons dans le cryostat tout en permettant d'acheminer la PL émise par ces derniers vers le détecteur. Le dispositif faisant le lien entre les composants optiques (section 3.2) et le cryostat se nomme la tête de microscope (voir figure 3.1).

Le montage optique disponible en laboratoire a été conçu pour mesurer la PL autour de 450 nm (2755 meV). Ainsi, tous les éléments optiques ont été choisis de sorte à avoir des propriétés optimales à cette longueur d'onde. Il était donc impossible d'utiliser les mêmes composants optiques pour mesurer la PL des alliages de GeSn qui se situe autour de 2,3 µm (539 meV). Il a été

décidé qu'une seconde tête de microscope serait construite pour les mesures dans l'infrarouge. Il est ainsi possible d'avoir plusieurs montages sur la même table optique, chacun étant efficace à différentes longueurs d'onde. Il suffit de changer la tête de microscope selon la longueur d'onde d'émission de l'échantillon étudié. En procédant ainsi, des mesures sur une grande plage de longueurs d'onde peuvent être réalisées.

Le premier objectif de ce projet consistait donc en la conception d'un montage optique incluant une tête de microscope (figure 3.1) permettant de mesurer la PL des alliages de GeSn. La tête de microscope est une colonne de 110 cm insérée dans un cryostat de la compagnie *Cryomech* qui permet de refroidir les échantillons à une température de 4 K. La tête est entourée, à sa base, par un aimant supraconducteur de la marque *American Magnetics* qui permet d'appliquer un champ de 7 T.

Avant de présenter les différents composants de la tête, il est important de connaître les contraintes à respecter lors de la conception de celle-ci. Tout d'abord, les composants choisis, doivent être non-magnétiques, puisqu'ils seront soumis à un champ magnétique de 7 T. Ensuite, la tête doit pouvoir supporter de grands écarts de température, car lors d'un cycle de refroidissement la température passe de la température pièce (≈300 K) à 4 K. La tête doit être bien droite pour que l'alignement optique soit efficace. Le centre de la tête doit être vide pour que la lumière soit transmise à l'échantillon. La tête possède également des dimensions fixes à respecter, car elle doit être insérée dans un cryostat de 1,75 pouce (44,5 mm) de diamètre. Les échantillons doivent être placés au centre de l'aimant pour que le champ magnétique soit uniforme. Il faut que la tête soit robuste mécaniquement, car elle doit pouvoir être déplacée sans problème. Finalement, la tête est mise dans un environnement sous vide d'environ 18 kPa.

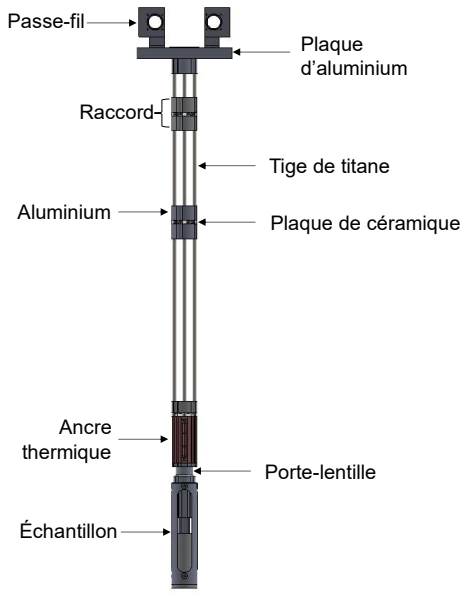

Figure 3.1 Schéma de la tête de microscope

Afin d'avoir une tête non magnétique, les matériaux utilisés pour les divers composants du microscope sont l'aluminium, le titane, le laiton et la céramique. Ces matériaux peuvent être soumis à un champ magnétique important sans générer de déplacement indésirable. À titre comparatif, la susceptibilité magnétique de l'aluminium, du titane, du laiton et de la céramique est respectivement de $2{,}11 \times 10^{-5}$, $1{,}81 \times 10^{-4}$, $3{,}38 \times 10^{-5}$ et $-5{,}00 \times 10^{-6}$ en comparaison avec celle de l'acier inoxydable qui est de 6.86×10^{-3} [53-56].

La tête de microscope est constituée de plusieurs sections qui permettent de répondre aux différentes contraintes mentionnées précédemment. Au centre de la plaque d'aluminium du haut, il y a une fenêtre de CaF qui permet de transmettre le laser vers l'échantillon. Cette dernière, possède une bonne transmission (≥95 %) à la longueur d'onde d'excitation et à la longueur d'onde de la PL. Sous la plaque d'aluminium, il y a trois sections qui contiennent chacune quatre tiges en titane ainsi qu'un raccord. Le titane a été choisi comme matériau pour les tiges puisqu'il possède une faible conductivité thermique ce qui permet de diminuer le transfert thermique entre le haut et le bas de la tête. À titre comparatif, la conductivité thermique de l'acier inoxydable, du titane, de l'aluminium, du cuivre est respectivement de $15 Wm^{-1}K^{-1}$, $25 Wm^{-1}K^{-1}$, $200 Wm^{-1}K^{-1}$, $400 Wm^{-1}K^{-1}$ [57, 58]. De plus, le titane possède de bonnes propriétés mécaniques, ce qui solidifie la structure de la tête. En effet, il est préférable d'utiliser du titane que de l'aluminium pour les tiges, car le module d'Young du titane (120 GPa) [59] est supérieur à celui de l'aluminium (70 GPa) [60].

Les raccords servent de connecteurs pour relier les différentes sections de tiges. Un raccord est constitué d'un empilement de trois disques. Le disque du centre est en céramique, alors que les autres sont en aluminium. La céramique est également un matériau qui possède une faible conductivité thermique (1,5 $Wm^{-1}K^{-1}$) [61], ce qui diminue le transfert thermique entre chaque section de tiges. Le dernier raccord est connecté à l'ancre thermique, un gros bloc de cuivre qui agit comme masse thermique. Il est important de savoir qu'il y a des fils de cuivre qui servent de connexion électrique qui partent de l'extérieur du cryostat (300 K) jusqu'au bas de la tête où sont placés les échantillons (4 K). Ces fils de cuivre sont enroulés plusieurs fois autour de l'ancre thermique pour favoriser l'échange de chaleur. Ce faisant, ils peuvent thermaliser et rester à basse température.

Sous l'ancre thermique, il y a une pièce d'aluminium dans laquelle est fixé une lentille ou un objectif (voir figure A.1 annexe A). Cet élément optique permet d'abord de focaliser le laser sur le GeSn puis, une fois l'échantillon excité, il permet de collimater la PL (émise par le GeSn) et de la transmettre vers le détecteur. Dans un montage optique idéal, il est préférable d'utiliser un objectif plutôt qu'une lentille juste au-dessus des échantillons. Un objectif est une collection d'éléments optiques ayant des indices de réfraction et une géométrie permettant de minimiser les aberrations pour une application donnée. L'objectif permet donc d'avoir une longueur focale presque identique sur une grande plage de longueurs d'onde ce qui est très avantageux. Toutefois, il y a peu d'objectifs qui sont performants pour les longueurs d'onde autour de 2,3 μm. De plus, pour ce montage expérimental, il faut un objectif qui soit compatible avec un fort champ magnétique (7 T) et les faibles températures (300 K à 4 K). Ce type d'objectif n'existe pas puisque les différentes couches de verres ont des coefficients d'expansion thermique différents, donc lorsque l'objectif est refroidi, elles vont se fracturer. Pour cette raison, il faut utiliser une lentille asphérique composée d'une seule couche de verre qui permet de résister aux cycles de contraction et d'expansion thermique subis lors des grands changements de température.

Une particularité de ce montage est que l'énergie du laser est loin de l'énergie d'émission de la PL. En effet, l'énergie du laser est de 2331 meV (532 nm) alors que celle de la PL se situe autour de 539 meV (2,3 μm). Comme mentionné précédemment, les propriétés des composants optiques, comme la longueur focale des lentilles et le coefficient de transmission, varient en fonction de la longueur d'onde (aberration chromatique). Ainsi, lorsque les échantillons sont placés à la distance focale de la lentille pour la PL, nécessairement les échantillons ne sont pas à la focale du laser. Ce

dernier n'est pas focalisé donc l'aire d'excitation n'est pas égale à l'aire de détection ce qui résulte en une diminution de l'efficacité du montage.

Finalement, sous la lentille, les alliages de GeSn sont déposés sur un bloc de cuivre qui est lui-même déposé sur des piézoélectriques. Ces derniers, nous permettent d'ajuster la position des échantillons pour qu'ils soient à la distance focale de la PL émise.

3.2 Montage expérimental

Le montage permettant d'effectuer les mesures de magnéto-PL est présenté à la figure 3.2. Le laser utilisé pour exciter les SC de GeSn possède une puissance maximale de 10 W. La longueur d'onde du laser choisi est de 532 nm, car ce type de laser permet d'atteindre de grandes puissances. De plus, comme il faut effectuer un alignement dans la tête de microscope située dans le cryostat, il est impossible d'utiliser une carte d'alignement infrarouge. Pour cette raison, il est préférable de travailler avec un laser visible. Le spectromètre est un *Princeton SP2500* avec un réseau ayant 300 traits par millimètre et un profil en dents de scie (*blaze*) qui possède une efficacité maximale à 2 µm. Le détecteur est un semiconducteur d'InSb qui est refroidi à l'azote liquide (77 K). Le préamplificateur de la compagnie *Femto* est conçu pour minimiser le bruit. Pour terminer, le *lock-in* utilisé est le SR830 de la compagnie *Stanford Research.*

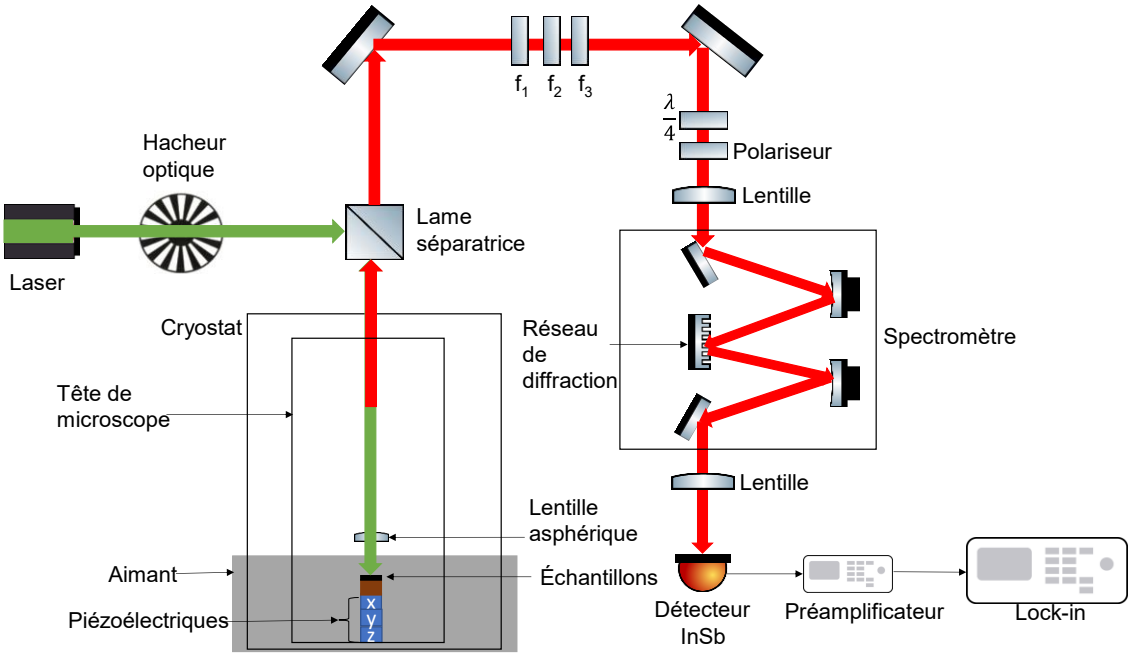

Figure 3.2 Schéma du montage optique utilisé pour effectuer des mesures de magnéto-PL.

Un laser (flèche verte) à 532 nm est dirigé vers une lame séparatrice, qui reflète 5 % du laser dans la tête du microscope jusqu'à atteindre la lentille asphérique (située juste au-dessus de l'échantillon) qui focalise le laser sur l'échantillon. L'échantillon émet ensuite de la PL (flèche rouge) qui est collimatée par la lentille asphérique (détection à angle normale) vers la lame semi-réfléchissante. La lame transmet 95 % de la PL vers le spectromètre. Il est à noter que le laser d'excitation et la PL se déplace en *free space*. Plutôt que d'utiliser une lame séparatrice 95/5 (95 % de transmission et 5 % de réflexion), il est possible d'utiliser un élément optique qui transmet de façon efficace à 2,3 µm et qui possède un coefficient de réflexion élevé à 532 nm. Ce faisant, une grande puissance laser parvient à l'échantillon et la PL est transmise de façon efficace vers le détecteur. Ainsi, le fait que la longueur d'onde du laser diffère fortement de celle de la PL devient avantageux. En effet, si la longueur d'onde du laser coïncide avec celle de la PL, il faut faire un compromis puisqu'un matériau ne peut transmettre et réfléchir efficacement à la même longueur d'onde. Normalement une lame 50/50 peut être utilisée puisque cela permet d'obtenir une bonne puissance laser à l'échantillon et une bonne transmission de la PL. Alors que, dans le cas présenté ci-haut, il est possible théoriquement d'avoir presque 100 % de transmission de la PL et 100 % de réflexion du laser. Les miroirs dichroïques sont parfaits pour ce genre d'application, cependant ils ne peuvent être utilisés dans cette expérience puisqu'aucun miroir dichroïque ne possède une bonne transmission autour de 2,3 µm. De plus, la transmission de ces miroirs varie fortement en fonction de la polarisation de la lumière ce qui complexifie l'analyse des résultats. En utilisant une lame séparatrice plutôt qu'un miroir dichroïque, cela permet de rendre le montage plus versatile. Par exemple, il est possible de l'utiliser pour mesurer la PL des alliages de GeSn ayant de plus grandes concentrations d'étain puisque la lame est efficace jusqu'à 10 µm. Pour ces raisons, une lame séparatrice a été choisie. La lame sélectionnée est une 95/5 plutôt qu'une 50/50, puisque le laser utilisé possède une grande puissance. Ainsi, il est possible de maximiser la transmission de la PL tout en ayant une bonne puissance laser à l'échantillon même si le montage n'est pas optimal à la longueur d'onde du laser.

Avant d'atteindre le spectromètre, la PL passe par trois filtres passe-long (f_1, f_2 et f_3) qui absorbent le laser d'excitation (532 nm) et transmettent la PL (2,3 µm). Ces filtres permettent de réduire le signal généré par le laser au détecteur (voir section 3.3). Ensuite, une lame quart-d'onde $\left(\frac{\lambda}{4}\right)$ et un polariseur permettent de filtrer les deux polarisations (σ^+ et σ^-) de la PL émise. Puis, le spectromètre sépare spectralement la PL et l'envoie sur un détecteur InSb. Une difficulté des mesures optiques

sur les alliages de GeSn est que ces derniers émettent peu de lumière. De plus, le bruit est élevé puisque la longueur d'onde de la PL est dans l'infrarouge, ainsi plusieurs photons parasites provenant d'objets autour du détecteur parviennent à ce dernier (émission corps noir). Pour contourner ce problème et permettre la mesure de faibles signaux, un préamplificateur et un *lock-in* sont utilisés pour traiter le signal électrique provenant du détecteur.

Le détecteur est une photodiode qui convertit le signal optique en signal électrique, puis le transmet vers un préamplificateur. Intuitivement, on pourrait se dire que comme le signal est faible il suffit de l'amplifier et il sera détectable. Or, le bruit est lui aussi amplifié par le préamplificateur. Ainsi, afin d'augmenter le ratio signal sur bruit (SNR) de la PL, le signal électrique du préamplificateur est transmis à un *lock-in*.

Dans une détection de type *lock-in*, un hacheur optique est utilisé pour moduler temporellement le laser d'excitation ce qui résulte en la modulation de la PL émise par le GeSn. Cette dernière, oscille à une fréquence $f_h \approx 500$ Hz dictée par le hacheur optique. Le signal au détecteur est donc composé de la PL d'un alliage de GeSn qui varie selon une fréquence définie et du bruit qui est présent à toutes les fréquences. L'astuce du *lock-in* est de filtrer le signal provenant du préamplificateur qui n'oscille pas à la fréquence de référence. Comme la mesure s'effectue sur une plage de fréquences étroite autour de f_h, l'intensité de la PL est supérieure au bruit sur cet intervalle. Pour filtrer le signal, le *lock-in* fait le produit du signal transmis par le préamplificateur et celui de référence. Ensuite, un filtre passe-bas est appliqué pour conserver uniquement le signal qui ne varie pas dans le temps (DC). La pente du filtre peut être ajustée afin d'enlever une plus grande portion du signal aux fréquences non désirées, mais cela requiert plus de temps.

3.3 Calibration du montage

Une fois le montage assemblé, il faut vérifier qu'il fonctionne adéquatement. La première étape est d'aligner le montage. Pour cela, il faut optimiser la position et l'angle des éléments optiques pour que l'intensité de la PL émise par l'échantillon, soit maximale au détecteur. La grande différence d'énergie entre le laser d'excitation et la PL rend l'alignement du montage plus ardu. En effet, ce n'est pas parce que le laser est bien aligné au détecteur que l'alignement de la PL est adéquat. De plus, il est difficile d'effectuer l'alignement du montage sur un échantillon de GeSn, car l'intensité de la PL émise par ces alliages est relativement faible [6]. Ainsi, il est plus avantageux d'utiliser

des échantillons d'alignement qui émettent davantage de lumière comme des alliages du groupe III-V. La stratégie adoptée est d'utiliser plusieurs échantillons d'alignements qui ont une énergie d'émission décroissante qui s'approche progressivement de celle des alliages de GeSn. En procédant ainsi, il est plus facile d'ajuster graduellement la position des éléments optiques de façon à s'approcher de la position optimale pour l'énergie de la PL du GeSn. La figure 3.3 présente le spectre de PL de trois échantillons d'alignements obtenus avec le montage expérimental. La résolution spectrale du montage expérimental est de 1,3 meV dictée par la taille des fentes du spectromètre. Il est possible d'obtenir une meilleure résolution spectrale en diminuant la taille des fentes. Il faut cependant noter que des fentes plus étroites réduisent l'intensité de la PL qui parvient jusqu'au détecteur.

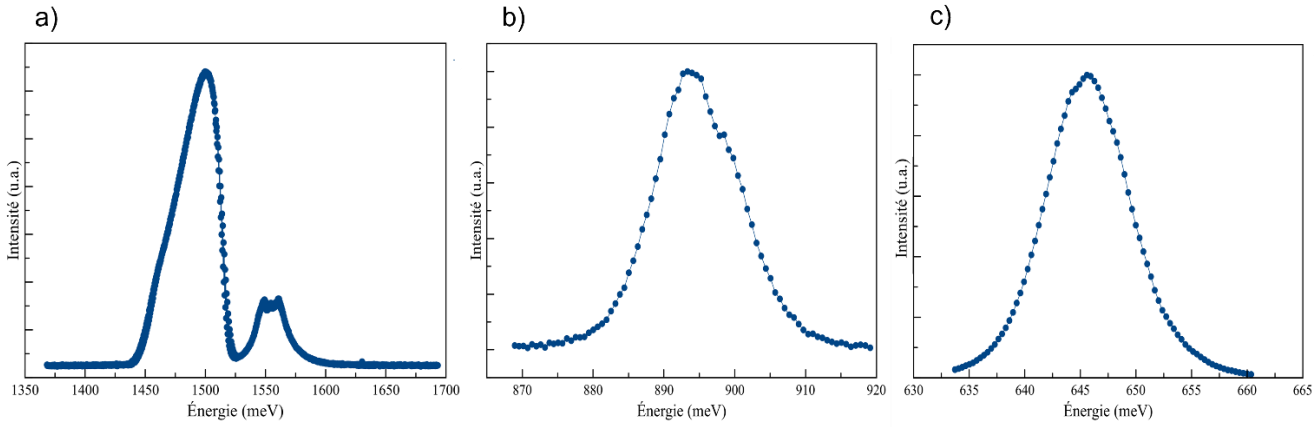

Figure 3.3 Photoluminescence des trois alliages utilisés pour aligner le montage expérimental. a) Échantillon d'alignement 1 (AlGaAs), b) échantillon d'alignement 2 (InGaAs) et c) échantillon d'alignement 3 (InGaAs).

Les échantillons utilisés pour effectuer l'alignement sont trois alliages du groupe III-V. Le premier (figure 3.3a) est un alliage d'AlGaAs émettant à 1492 meV (raie la plus intense). En observant la figure 3.3a, il est possible d'observer la présence de deux raies qui sont associées à la transition des trous lourds et des trous légers respectivement. Les deux autres échantillons d'alignement sont des alliages de InGaAs ayant des caractéristiques différentes ce qui affecte leur raie d'émission. La figure 3.3b présente la PL de l'échantillon d'alignement 2 émettant à 895 meV avec une largeur à mi-hauteur de 15 meV. Pour finir, l'échantillon d'alignement 3 émet à 646 meV avec une largeur à mi-hauteur de 9 meV. En observant la figure 3.3, il est possible de remarquer que pour les trois

échantillons d'alignement le SNR est grand. En effet, le niveau de bruit est faible par rapport au maximum de la raie d'émission.

Une des particularités des alliages de GeSn est qu'il faut une grande puissance d'excitation afin de mesurer la PL émise par ces derniers. En utilisant un laser d'excitation puissant, l'intensité de la PL augmente, mais il devient plus difficile de filtrer le laser. Ainsi, il peut y avoir un signal parasite provenant du laser qui atteint le détecteur rendant la détection de la PL plus ardue. De plus, un laser puissant peut également générer un phénomène d'émission de PL d'un composant optique situé sur le montage. Cette PL peut également agir comme signal parasite ce qui peut compromettre la détection de la PL du GeSn. Pour remédier à ce problème, trois filtres passe-long qui absorbent le laser et transmettent la PL provenant du GeSn sont utilisés devant le spectromètre (voir figure 3.2). Des expériences ont été réalisées afin de déterminer l'impact du laser d'excitation sur les données mesurées. La figure 3.4 présente le signal au détecteur en l'absence de PL provenant d'un SC. La courbe bleue est associée à une mesure où le laser d'excitation n'est pas allumé. Il s'agit d'une mesure de bruit qui inclut entre autres, le bruit thermique, les photons parasites environnants, etc. Les courbes orange et verte représentent deux mesures avec le laser allumé. Le laser est positionné de sorte à ne pas exciter d'échantillon. Les mesures ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales et dans un court intervalle de temps. De cette façon, il est possible de comparer leur niveau de bruit moyen.

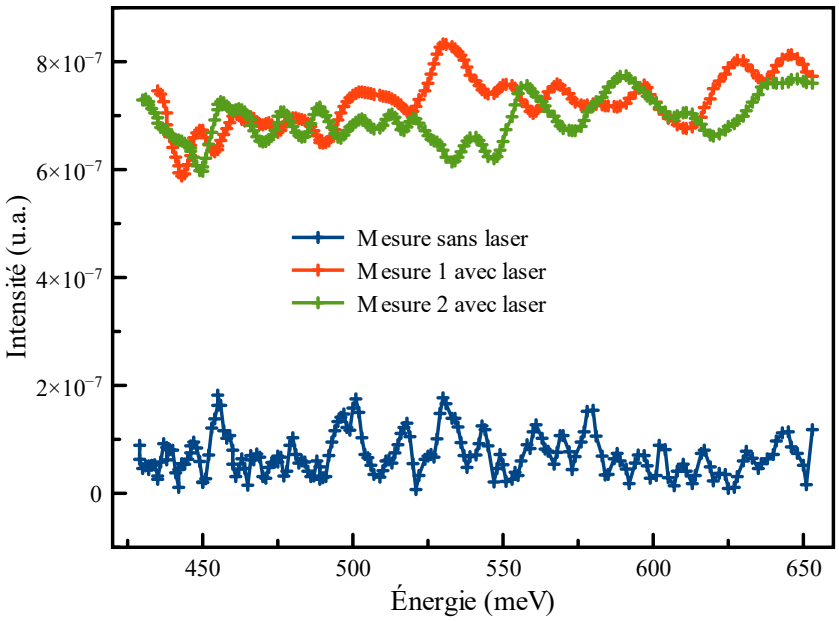

Figure 3.4 Effet du laser sur le signal mesuré au détecteur.

En observant la figure 3.4, il est possible de constater que le laser a un impact sur le signal au détecteur. En effet, le signal mesuré sans laser est d'environ 1×10^{-7}, alors que lorsque le laser est allumé le signal est de 7×10^{-7}. Ainsi, il est possible de conclure que malgré les trois filtres passe-long, le laser génère un signal parasite au détecteur. Il peut être attrayant de simplement ajouter des filtres jusqu'à ce que le signal parasite provenant du laser disparaisse. Il faut cependant considérer que l'efficacité des filtres dans l'infrarouge moyen est faible (60 % à 2,3 µm). Alors, en augmentant le nombre de filtres, l'intensité de la PL au détecteur diminue elle aussi. Il a donc été déterminé que trois filtres est le nombre optimal pour maximiser le SNR de la PL.

Une autre information qu'il est possible de tirer de la figure 3.4 est que le signal parasite au détecteur prend la forme d'oscillations. En d'autres mots, le signal parasite ne varie pas aléatoirement à haute fréquence autour d'une valeur moyenne, il présente plutôt une variation sinusoïdale. Ces oscillations sont observables avec et sans laser d'excitation. En comparant les courbes orange et verte, il est possible de conclure que les oscillations sont un signal aléatoire de basse fréquence. En effet, une raie semble apparente, pour la courbe orange, autour de 530 meV, alors qu'elle n'est pas présente pour la courbe verte. Or, s'il s'agissait d'une raie associée à une énergie donnée, elle serait observable sur les deux courbes obtenues avec le laser d'excitation. L'origine exacte de ces oscillations n'est pas connue. Il est cependant possible que ces dernières soient causées par des phénomènes de fluctuations (optiques ou électriques) qui se produisent sur une échelle de temps plus grande que le temps caractéristique du *lock-in* (30 s).

3.4 Choix des échantillons

La dernière étape avant de procéder à des mesures de magnéto-PL sur des alliages de GeSn est de choisir les échantillons adéquats. Il est préférable de mesurer des SC à BI directe, puisque ces derniers émettent la PL plus efficacement que les SC à BI indirecte [15]. Un alliage de GeSn possède une BI directe si sa composition d'étain est supérieure à 9 % [8]. Évidemment, il s'agit d'une estimation puisqu'il faut également tenir compte de la contrainte qui a un impact sur les bandes d'énergie du GeSn (voir sections 2.1.1 et 2.2.2). Lorsque la concentration d'étain augmente, la BI diminue, alors la PL se décale vers les faibles énergies. Comme expliqué précédemment, les composants optiques ne sont pas efficaces pour toutes les énergies du spectre électromagnétique. Ainsi, le montage optique possède une énergie en deçà de laquelle, il n'est plus efficace. Pour le montage présenté à la figure 3.2, l'énergie minimale est de 486 meV (2,55 µm). Le composant

optique limitant est la lentille asphérique située au-dessus des échantillons dans la tête de microscope.

Les alliages ayant un pourcentage d'étain supérieur à 10,5 % possèdent une énergie d'émission trop faible pour être mesurée adéquatement à l'aide du montage expérimental. Ainsi, les deux échantillons qui respectent le mieux les critères du montage (efficacité d'émission et énergie d'émission) sont des alliages ayant une concentration d'étain de 10,5 % et 9 %. Les empilements des différentes couches constituant ces échantillons sont présentés à la figure 3.5. À des fins de simplification, pour la suite, les échantillons de 10,5 % et 9 % d'étain seront appelés échantillons 1 et 2 respectivement.

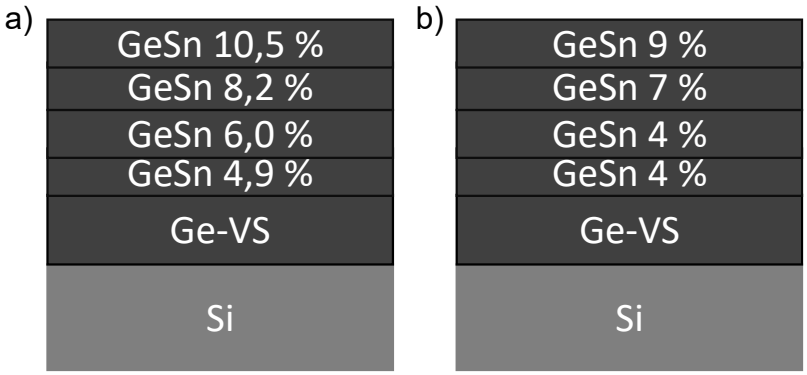

Figure 3.5 Empilements des différentes couches pour l'échantillon de GeSn ayant a) 10,5 % et b) 9 % d'étain.

L'empilement est constitué d'un substrat de silicium (Si) sur lequel est déposé un substrat virtuel de germanium (Ge-VS), puis quatre couches de GeSn qui ont un pourcentage d'étain croissant de sorte à minimiser la contrainte dans le matériau [62]. Il est possible d'estimer la contrainte en compression (ε) à la couche supérieure à l'aide de mesures de diffraction des rayons X (XRD). Pour l'échantillon de 10,5 % (échantillon 1), ε=-0,4 % et pour l'échantillon de 9 % (échantillon 2), ε=-0,5 %.

CHAPITRE 4 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux récoltés à l'aide du montage et de la tête de microscope qui ont été introduits au chapitre 3. La PL émise par l'échantillon 1 et 2 a été mesurée en variant la puissance d'excitation et la température.

4.1 Échantillon à bande interdite directe : $Ge_{89,5\%}Sn_{10,5\%}$

L'échantillon 1 a été choisi pour effectuer les premières mesures de PL sur des alliages de GeSn puisque ce dernier possède une BI directe et son énergie d'émission est de 530 meV (environ 2,3 µm) ce qui est dans la plage de fréquence des composants optiques [39].

Il y a plusieurs caractéristiques qui influencent la PL d'un semiconducteur, notamment la puissance d'excitation et la température du matériau [63]. Dans cette section sont présentées l'énergie d'émission, la largeur à mi-hauteur, et l'intensité intégrée en fonction de la puissance et de la température pour l'échantillon 1.

4.1.1 Mesures en fonction de la puissance d'excitation

La figure 4.1 présente un spectre de PL de l'échantillon 1 obtenu à 7 K avec une puissance d'excitation à l'échantillon de 99 mW. La constante de temps du *lock-in* utilisée pour cette mesure est de 30 secondes. En observant la figure 4.1, il est possible de remarquer la présence de signal parasite qui prend la forme d'oscillations superposées au signal de PL (voir figure 3.4). Le signal mesuré est donc composé du signal de PL émis par l'échantillon (signal désiré) plus un signal parasite oscillant de façon non périodique (signal non désiré). Comme la période d'oscillation n'est pas constante, il est difficile de le retirer sans compromettre les données. Ces oscillations ajoutent une petite incertitude aux données, mais comme ils sont d'amplitude largement plus faible que la taille de la raie, cela n'affectera pas l'analyse de manière significative. Il est important de noter que toutes les données de PL qui sont présentées dans ce chapitre contiennent ce signal parasite. Il est à noter que l'incertitude sur les données a été obtenue en considérant la précision de l'appareil de mesure (bruit généré par le détecteur, préamplificateur et le *lock-in*).

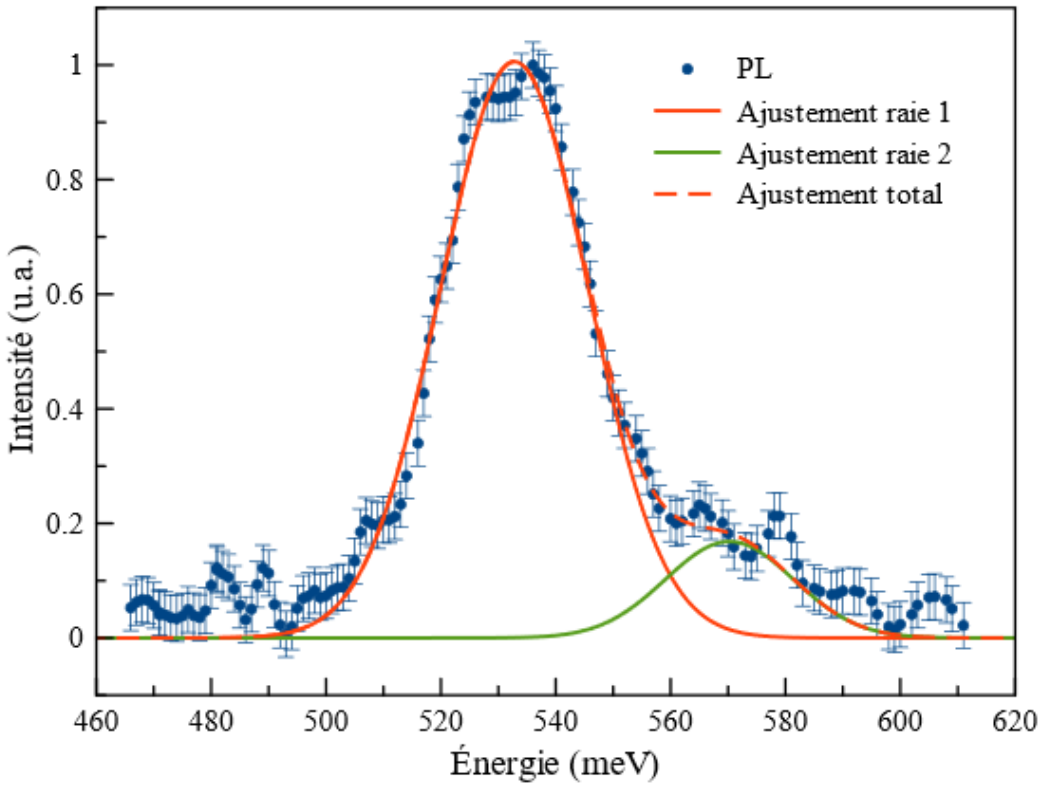

Figure 4.1 Photoluminescence d'un semiconducteur de $Ge_{89,5\%}Sn_{10,5\%}$ obtenue à 7 K avec une puissance d'excitation de 99 mW.

Comme les alliages de GeSn sont des matériaux relativement nouveaux, leurs propriétés ne sont pas encore optimisées [8]. Par exemple, ils émettent moins de photons qu'un alliage du groupe III-V pour une même puissance d'excitation [6]. Les signaux présentés dans cette section sont à la limite de la sensibilité de l'instrumentation. Pour cette raison, il faut être d'autant plus prudent lors de la prise de mesure et l'analyse des données. Il faut d'abord s'assurer que la raie mesurée provient bien de l'échantillon étudié. Pour ce faire, une série de mesure a été effectuée dans différentes conditions de façon à éliminer les sources potentielles d'erreurs. La première étape est de vérifier que la raie provient du montage optique et non de photons parasites provenant d'objets extérieurs. Ainsi, des mesures avec et sans laser d'excitation sont réalisées afin de s'assurer que la raie est seulement présente lorsque le laser est incident sur l'échantillon. Ensuite, les caractéristiques de la raie, comme la largeur à mi-hauteur ou l'énergie d'émission, permettent de discriminer des pics provenant du laser versus de la PL. Dans le cas présenté ci-haut, l'énergie d'émission attendue pour l'échantillon 1 est d'environ 530 meV ce qui est conforme à la raie mesurée. Finalement, pour confirmer que la raie provient du GeSn, des mesures ont été faites en déplaçant le laser d'excitation

pour qu'il ne soit plus sur l'échantillon 1. La raie présentée à la figure 4.1 est seulement mesurée lorsque le laser est incident sur l'échantillon 1. La dernière expérience qui peut être réalisée est de changer la température de l'échantillon et d'observer le changement de la raie mesurée (énergie, intensité et largeur à mi-hauteur). Ce type de mesure est présenté plus tard dans cette section.

En observant la figure 4.1, il est possible d'observer une asymétrie dans le spectre de PL pour les plus grandes énergies. Cette asymétrie suggère que dans la PL mesurée, deux transitions sont observées. Elles sont représentées par les courbes rouge et verte. L'ajustement des raies est gaussien puisqu'il y a un élargissement inhomogène associé à l'environnement des différentes paires électron-trou impliquées dans l'émission de PL. La raie 1 est centrée à 533 meV et possède une largeur à mi-hauteur de 28 meV, alors que la raie 2 est centrée à 570 meV et possède une largeur à mi-hauteur de 24 meV. La différence d'énergie d'émission entre les deux raies est de 37 meV. Les largeurs à mi-hauteur sont semblables pour les deux raies. Il est intéressant de comparer les largeurs obtenues avec des valeurs présentées dans la littérature. Stange et *al*. ont réalisé des mesures sur un alliage de $Ge_{88\%}Sn_{12\%}$ ayant une BI directe et ils ont obtenu une largeur à mi-hauteur de 24 meV ce qui est similaire aux largeurs des raies 1 et 2 [17]. Pour terminer, l'intensité de la raie 1 est environ 8 fois plus grande que l'intensité de la raie 2.

Une caractéristique importante à considérer afin de déterminer les processus impliqués dans l'émission de la PL mesurée est l'énergie de la raie. Il faut donc connaître la position des niveaux d'énergie de la BC et de la BV dans l'espace réciproque de l'échantillon 1. Pour ce faire, un modèle théorique utilisant la méthode de type $k{\cdot}p$ a été utilisé [17, 64]. Cette méthode est basée sur la théorie des perturbations de l'Hamiltonien d'un système. Ce modèle tient compte de la concentration d'étain, de la tension, de la température, etc. [64] La figure 4.2 illustre les niveaux d'énergie de l'échantillon 1 à 7 K. La différence d'énergie entre la BI directe et indirecte est de 38 meV. Il est à noter que la bande des trous lourds (HH) est située à plus haute énergie que la bande des trous légers (LH) puisque la contrainte de la couche est en compression.

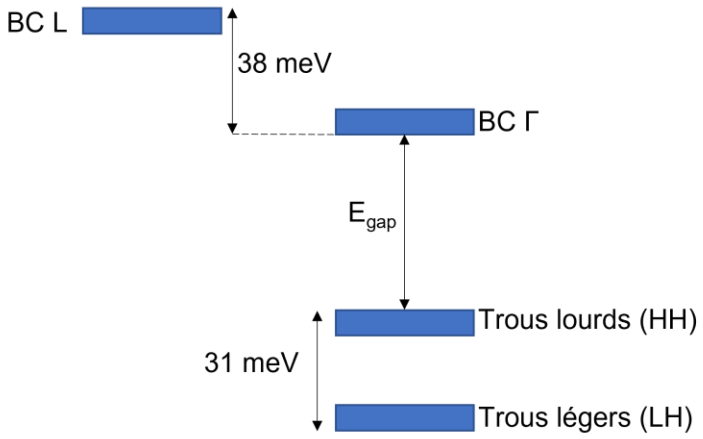

Figure 4.2 Niveaux d'énergie d'un alliage de $Ge_{89,5\%}Sn_{10,5\%}$ à 7 K obtenus à l'aide d'un modèle de type $k{\cdot}p$.

Afin d'analyser de manière exhaustive les données, il est important de connaître les transitions qu'il est possible d'observer. Comme il s'agit d'un matériau à bande interdite directe, les porteurs peuvent se recombiner au point Γ. Cette recombinaison peut se faire entre la BC et les bandes HH et LH respectivement [65, 66]. Il faut savoir qu'il y a plus de porteurs dans la bande des trous lourds que dans la bande des trous légers. Ce déséquilibre de population est causé par la différence d'énergie entre les deux bandes [15]. Cela signifie que la PL émise par la transition avec les trous lourds sera plus intense que celle mesurée avec les trous légers [10]. Il peut également y avoir une recombinaison entre les électrons de la BC au point L (BI indirecte) et les trous lourds. Ici, la transition de la BI au point L avec les trous légers n'est pas considérée puisqu'elle est moins efficace et l'énergie de la PL associée à ces niveaux ne correspond pas à l'énergie mesurée. Une autre possibilité est que les porteurs se recombinent à un niveau de défaut situé dans la BI. Pour finir, la PL mesurée peut provenir d'une couche inférieure ($Ge_{91,8\%}Sn_{8,2\%}$) (voir figure 3.5a). En mesurant la PL de la couche supérieure ($Ge_{89,5\%}Sn_{10,5\%}$) de l'échantillon 1, il est possible de générer de la PL de la couche inférieure ayant 8,2 % d'étain. Ainsi, deux transitions sont mesurées expérimentalement et il y a 5 mécanismes différents possibles pour expliquer ces dernières. Comme le SC étudié possède une BI directe, il est possible de poser comme hypothèse que la raie 1 qui est la transition la plus intense est attribuée à la recombinaison de la BI directe avec les trous lourds ou à une recombinaison à un niveau de défaut. Alors que la PL de la raie 2, peut être attribuée à : la couche inférieure, la recombinaison au point Γ avec les trous légers ou la recombinaison au point L avec les trous lourds (BI indirecte). Il est important de remarquer qu'il n'est pas suffisant

d'utiliser l'argument de l'énergie d'émission pour distinguer ces trois mécanismes puisque leurs énergies d'émission prédites théoriquement sont proches les unes des autres. Afin de déterminer l'origine physique de ces transitions, il est nécessaire d'avoir d'autres informations, pour cette raison des mesures de PL en fonction de la puissance et de la température ont été réalisées.

Des mesures de PL à une température de 7 K en fonction de différentes puissances d'excitation sont présentées à la figure 4.3. Une superposition des différents spectres est représentée pour des puissances allant de 42 mW à 138 mW. Un décalage a été ajouté aux courbes à des fins de clarté. On remarque que la position de la gaussienne ne varie pas avec la puissance. Dans la plage de puissance utilisée, l'énergie d'émission ne dépend pas de la puissance d'excitation. Naturellement, l'intensité augmente avec la puissance laser.

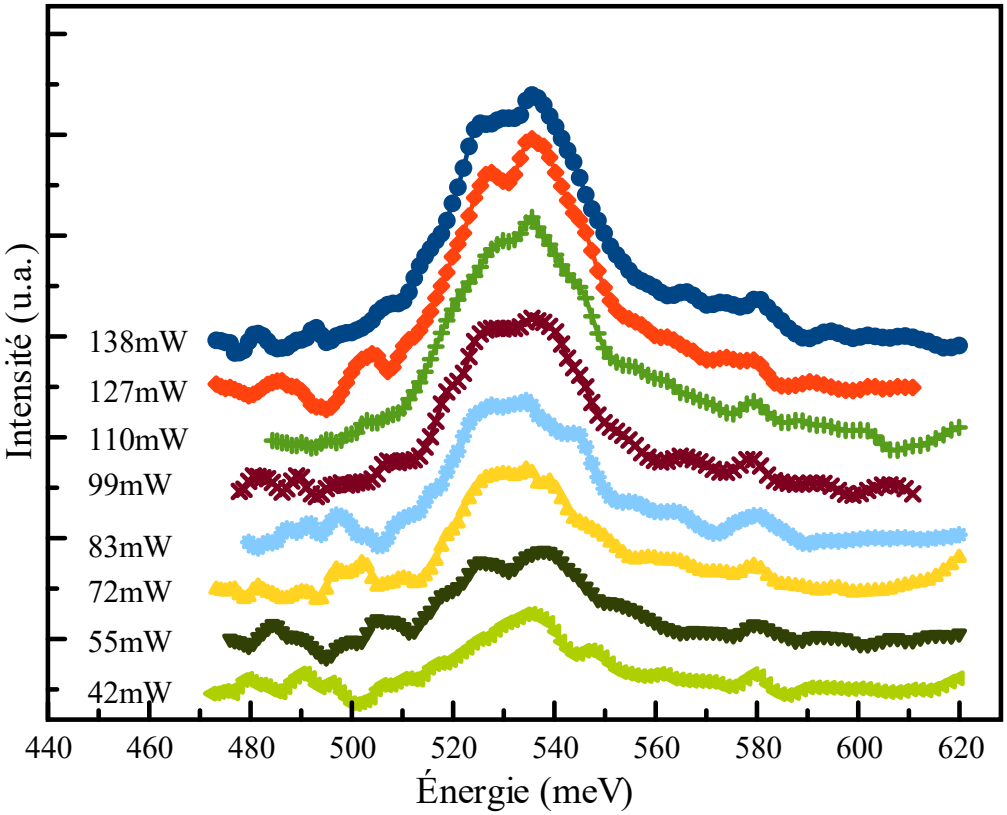

Figure 4.3 Mesures de photoluminescence d'un semiconducteur de $Ge_{89,5\%}Sn_{10,5\%}$ en fonction de différentes puissances d'excitation à une température de 7 K.

Il est intéressant de quantifier le comportement des différentes caractéristiques en fonction de la puissance. Tout d'abord, dans la figure 4.4a est présentée la variation de l'intensité intégrée en

fonction de la puissance laser en échelle logarithmique. Les courbes pourpre et verte sont associées aux raies 1 et 2 respectivement. Il à noter que l'incertitude des données présentés à la figure 4.4a et b a été obtenue en faisant la méthode des moindres carrées aux paramètres d'ajustement (intensité intégrée, largeur à mi-hauteur et énergie d'émission) de la gaussienne associée à chacune des raies d'émission présentées à la figure 4.3. L'incertitude est plus grande sur la courbe associée à la raie 2, puisque l'intensité de cette dernière est plus faible. Les deux courbes pointillées représentent quant à elles l'ajustement des données selon l'équation 4.1 [67]:

$$I = P^S \tag{4.1}$$

I est l'intensité intégrée, P est la puissance à l'échantillon et S est un exposant ajustable qui renseigne sur les mécanismes physiques impliqués dans l'émission de la PL.

En observant la figure 4.4a, il est possible de remarquer qu'en échelle logarithmique l'intensité intégrée varie linéairement en fonction de la puissance d'excitation. La pente de la courbe représente l'exposant S. Ce coefficient est de 1,2 ± 0,1 et 1,0 ± 0,4 respectivement pour la raie 1 et 2. Ces valeurs sont en accord avec le paramètre S présenté dans la littérature pour des alliages de GeSn ayant un pourcentage d'étain similaire (S=1,1) [62]. Un coefficient S de 1 est attendu pour un matériau à BI directe de bonne qualité. Ce résultat signifie que pour chaque porteur photogénéré, un photon est émis.

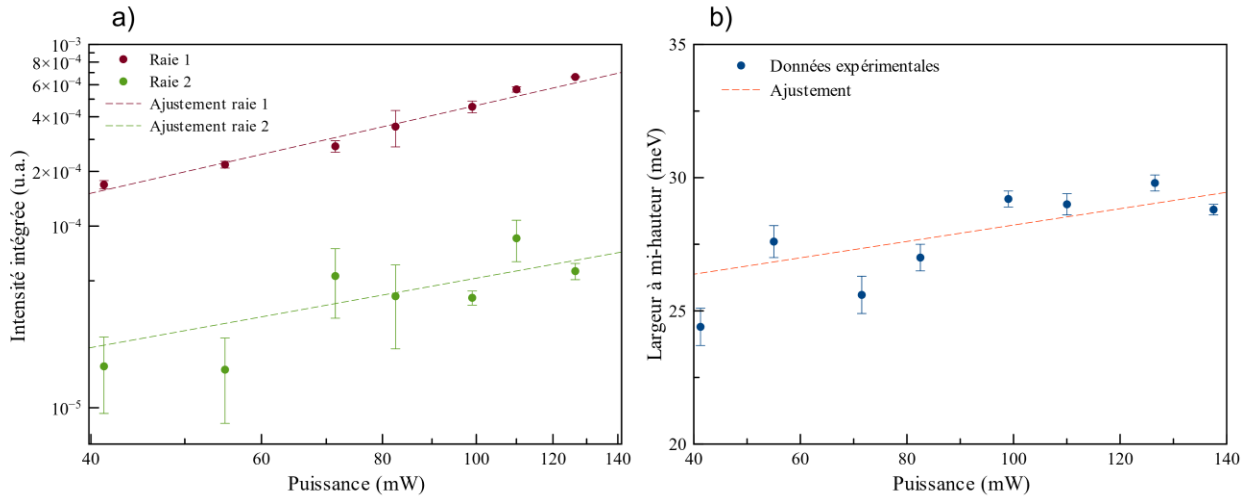

Figure 4.4 a) Intensité intégrée de la raie 1 et 2 et b) largeur à mi-hauteur de la raie 1 en fonction de la puissance d'excitation pour l'alliage de $Ge_{89,5\%}Sn_{10,5\%}$ à une température de 7 K.

En observant la figure 4.4b, on observe que la largeur à mi-hauteur de la PL de la raie 1 augmente légèrement avec la puissance laser. Il faut savoir que la PL mesurée provient d'un ensemble de paires électron-trou photogénérées par le laser d'excitation. Chaque paire possède un environnement différent ce qui modifie légèrement leur raie d'émission individuelle [16]. La disparité des raies d'émission des différentes paires électron-trou cause un élargissement inhomogène de la PL totale émise par le SC. Une plus grande puissance d'excitation implique un plus grand nombre de paires photogénérées dans le SC ce qui ultimement augmente l'élargissement inhomogène de la PL mesurée. Ainsi, les données présentées à la figure 4.4b sont conformes aux attentes.

Un autre mécanisme qui pourrait expliquer l'augmentation de la largeur à mi-hauteur est le chauffage de l'échantillon par le laser d'excitation. Or, il a été déterminé avec les mesures présentées à la section 4.1.2 que la largeur à mi-hauteur de la PL ne varie pas en fonction de la température. Ainsi il est possible de réfuter cette hypothèse.

4.1.2 Mesures en fonction de la température

Des mesures en fonction de la température ont été effectuées sur l'échantillon 1. La figure 4.5 montre la PL pour différentes températures allant de 17 à 126 K, pour une puissance d'excitation de 110 mW. Les mesures s'arrêtent à 126 K puisque pour des températures plus élevées, le SNR est trop faible. L'intensité diminue lorsque la température augmente, puisqu'en augmentant la température, des canaux de recombinaison non radiatifs sont activés. De plus, comme la BI du SC diminue avec la température, la raie mesurée se déplace vers les plus faibles énergies lorsque la température augmente.

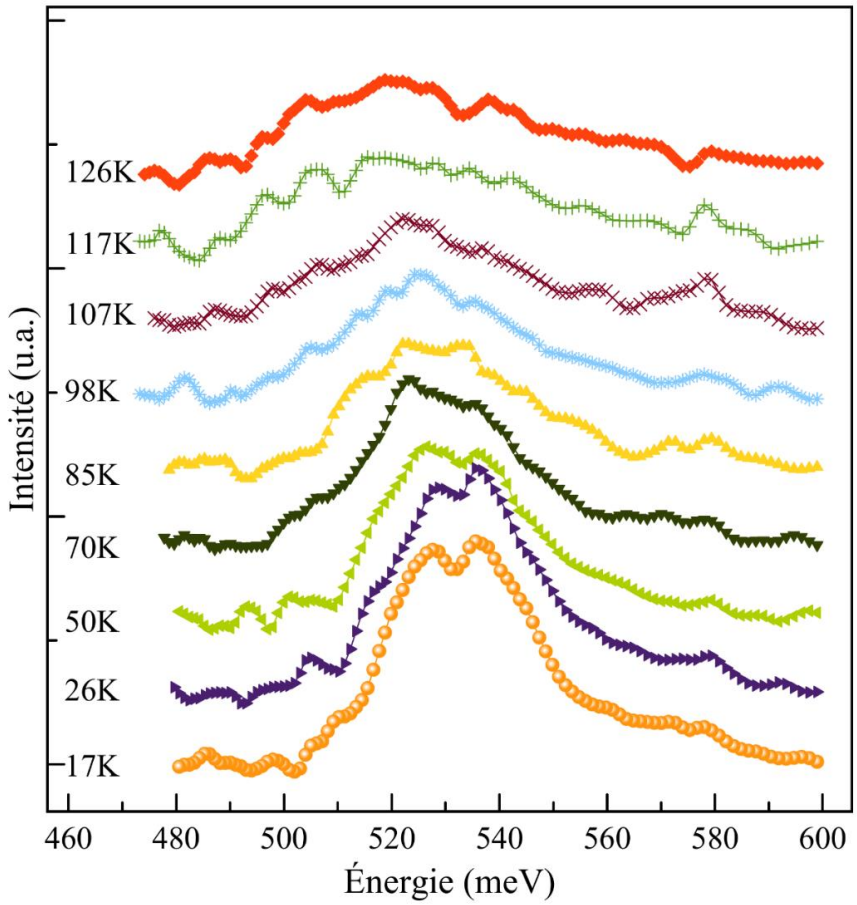

Figure 4.5 Mesures de photoluminescence d'un alliage de $Ge_{89,5\%}Sn_{10,5\%}$ en fonction de différentes températures pour une puissance d'excitation de 110 mW.

La figure 4.6a présente l'intensité intégrée de la raie 1 (bleue) et 2 (orange) en fonction de la température. Chaque courbe a été normalisée par rapport à son intensité maximale. La courbe pointillée bleue représente l'ajustement suivant l'équation 4.2 [68]:

$$\frac{I(T)}{I_0} = \frac{1}{1+Ce^{-\frac{E_{ac}}{kT}}}. \tag{4.2}$$

Ici E_{ac} est l'énergie d'activation d'un canal de recombinaison non radiatif, C est une constante, k est la constante de Boltzmann, T la température et I_0 est l'intensité maximale à température nulle.

L'équation 4.2 permet de déterminer l'énergie correspondant à une barrière qui active un canal de recombinaison non radiatif [69]. Ce mécanisme de recombinaison entre en compétition avec le processus d'émission radiatif ce qui diminue l'intensité de la PL. La raie 1 de l'échantillon 1 a une

énergie d'activation E_{ac} de 7 ± 2 meV. À titre de comparaison, dans la littérature, des énergies d'activation allant de 5 à 50 meV ont été rapportées [17, 70, 71]. Stange et *al*. ont mesuré une énergie d'activation similaire soit 9,8 meV pour un alliage ayant 12,5 % d'étain [17]. Une grande énergie d'activation est préférable puisque cela signifie que les canaux de recombinaison non radiatifs ont une plus grande barrière d'énergie et sont donc activés à plus haute température. Ce faisant, le SC est efficace pour émettre de la PL même à de plus hautes températures.

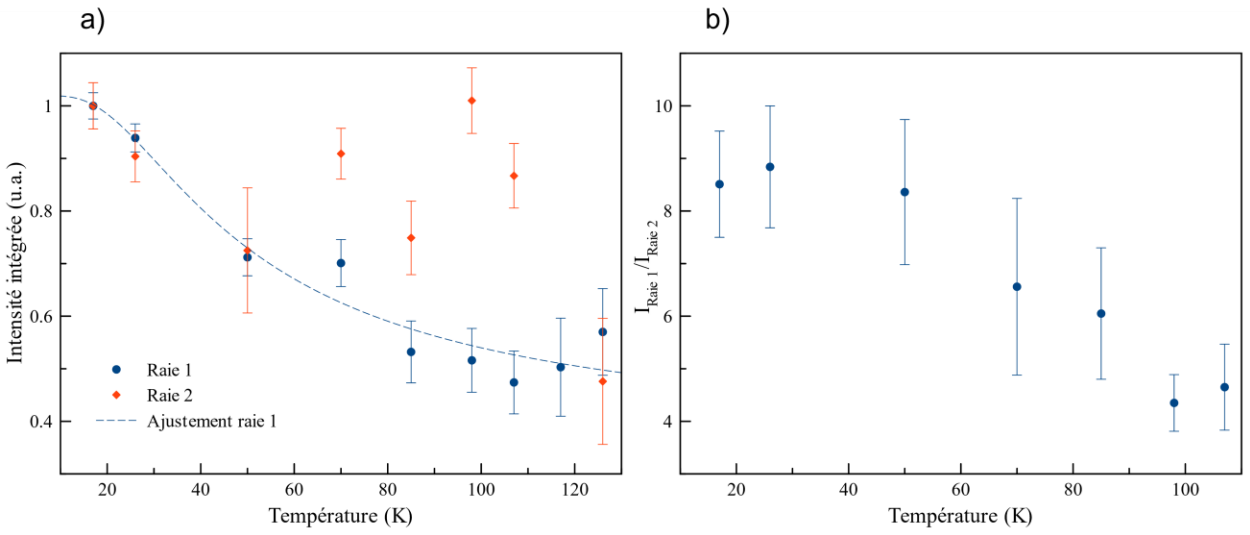

Figure 4.6 a) Intensité intégrée de la raie 1 et 2 et b) ratio entre l'intensité intégrée de la raie 1 et 2 en fonction de la température pour un semiconducteur de $Ge_{89,5\%}Sn_{10,5\%}$.

Il est difficile de déterminer l'énergie d'activation de la raie 2 puisque la courbe associée à l'équation 4.2 ne reproduit pas de façon adéquate les données. Il faut savoir que la formule 4.2 est valide uniquement pour modéliser l'intensité en fonction de la température lorsque l'émission est dominée par l'activation d'un seul canal non radiatif. L'écart entre l'équation et les données peut être expliqué par le fait que plusieurs processus se produisent simultanément lorsque la température augmente.

La figure 4.6b présente le ratio entre l'intensité intégrée de la raie 1 et celle de la raie 2 en fonction de la température. Le ratio décroît ce qui met en évidence le fait que l'intensité de la raie 1 diminue plus rapidement que l'intensité de la raie 2 en fonction de la température. Il est donc possible de conclure que le comportement en fonction de la température n'est pas le même pour les deux transitions.

4.1.3 Analyse

Aux vues des informations récoltées avec les données expérimentales présentées précédemment, il est possible d'identifier les transitions optiques associées à la PL mesurée. La raie 1 est la plus intense et son intensité croît linéairement (en échelle logarithmique) avec la puissance d'excitation (voir figure 4.4), et ce pour des puissances d'excitation allant jusqu'à 138 mW. Ceci suggère que la PL provient de la BI plutôt qu'un défaut puisque les défauts ont tendance à saturer lorsque la puissance est élevée [16]. Il est toutefois possible que même si la puissance utilisée est élevée, elle ne soit pas suffisante pour saturer le niveau de piège.

L'intensité de la raie 1 diminue en fonction de la température suivant un processus d'Arrhenius (voir figure 4.6a). Ce comportement est typique pour de la PL émise par une BI directe [17, 72], alors que les porteurs présents à un niveau de défaut vont être ionisés à la température correspondant à l'énergie de liaison. Cette ionisation se traduit par une période de transition où il y a un changement abrupt dans la forme et l'intensité de la PL [15, 16]. Dans le cas présent, il n'y a pas de changement marqué dans la forme de la raie ou l'intensité en fonction de la température. Une des limitations du montage expérimental est que pour des températures supérieures à 126 K, il n'est pas possible de mesurer la PL de l'échantillon 1. Ainsi, il est impossible d'avoir le portrait complet de la PL en fonction de la température. Par exemple, le niveau de piège pourrait seulement être ionisé pour des températures plus grandes que 126 K. À titre de comparaison, pour le germanium, l'énergie d'ionisation des impuretés est d'environ 10 meV (ce qui correspond à une température de 116 K) [16, 73]. Il est possible de poser comme hypothèse que l'énergie d'ionisation est semblable pour le GeSn. À ces énergies, l'ionisation des défauts est observable dans l'intervalle de température mesuré. Ainsi, aux vues des arguments énoncés précédemment, il est possible de conclure que la raie 1 ne provient pas d'un défaut et par conséquent qu'elle est associée à la BI directe.

En ce qui concerne la raie 2, la première hypothèse considérée est que la PL provient de la couche inférieure qui est un alliage de GeSn ayant 8,2 % d'étain (voir figure 3.4a). Tout d'abord, il faut savoir que le coefficient d'absorption du GeSn est d'environ $\alpha \approx 53\ \mu m^{-1}$ à 532 nm [17]. L'épaisseur de la couche supérieure ($Ge_{89,5\%}Sn_{10,5\%}$) est de 357nm, alors moins de 1 % des photons incidents parviennent à la couche inférieure. Dans ces conditions, l'excitation laser ne génère pas suffisamment de PL provenant de la couche inférieure pour être mesurée. Un autre mécanisme qui

peut générer de la PL provenant de la couche inférieure est la diffusion des porteurs. En effet, il est possible que des porteurs photogénérés dans la couche supérieure diffusent jusqu'à la couche inférieure. Une fois arrivé à la couche inférieure les porteurs se recombinent, ce qui génère de la PL. Il est possible de vérifier si l'hypothèse de la diffusion des porteurs est réaliste physiquement. La figure 4.6b montre que l'intensité de la raie 2 diminue moins rapidement que l'intensité de la PL associée à la BI directe en fonction de la température. Or selon les données présentées par Scajev et *al*., le coefficient de diffusion des alliages de GeSn diminue avec la température [74]. Sachant que leurs mesures ont été effectuées sur un alliage ayant 5 % d'étain, le coefficient de diffusion peut être différent, mais cela donne la tendance. Ainsi, en fonction de la température, il est attendu que l'intensité de la raie 2 diminue plus rapidement que l'intensité de la raie 1, puisqu'il y a de moins en moins de porteurs qui parviennent à l'alliage $Ge_{91,8\%}Sn_{8,2\%}$. De plus, la longueur de diffusion est de l'ordre de 400 nm ce qui est similaire à l'épaisseur de la couche supérieure. Or en utilisant l'équation de diffusion, on s'aperçoit que moins de 5 % des porteurs photogénérés dans la première couche parviennent jusqu'à la dernière couche [15]. Pour finir, selon un modèle de type $k{\cdot}p$ [64], l'alliage SC de la couche inférieure possède une BI indirecte, donc émet de façon peu efficace la PL [75]. Pour ces raisons, la raie 2 ne peut provenir de la couche inférieure.

Il faut donc départager entre l'émission au point Γ impliquant les trous légers et l'émission au point L (BI indirecte). Plusieurs groupes, dans la littérature, ont mesuré la transition associée au point L pour un alliage de GeSn possédant une BI indirecte. Par exemple, Harris et *al*. ont étudié la transition associée à la BI indirecte pour des alliages de GeSn ayant une concentration d'étain allant de 1 à 7 % [76]. À ma connaissance, il n'y a pas dans la littérature un groupe ayant observé la transition au point L pour un alliage de GeSn à BI directe. À titre d'exemple, pour le germanium, le temps de vie radiatif au point L est 1600 fois plus grand que le temps de vie radiatif au point Γ [77]. De plus, pour un SC à BI directe, les électrons vont s'accumuler au point Γ, il y aura donc une faible quantité de porteurs au point L de la BC. L'intensité de la PL dépend de la quantité de porteurs et du taux d'émission spontanée (β) comme il est possible d'observer à l'équation ci-dessous [67]

$$I = \beta np \ . \tag{4.3}$$

Ici n et p sont respectivement la concentration d'électrons et de trous aux niveaux d'énergie impliqués dans le processus de PL.

Au point L de la BC d'un alliage de GeSn ayant une BI directe, il y a une faible concentration d'électrons et le processus d'émission spontanée est peu efficace. Compte tenu de ces arguments, l'intensité de la PL impliquant le point L de la BC d'un SC ayant une BI directe est négligeable par rapport à la PL émise par la BI directe. Comme le ratio d'intensité entre la raie 1 et 2 est de 8 à 7 K, la raie 2 ne peut être attribuée à la PL impliquant la vallée L de la BC.

Il y a quelques articles dans la littérature qui mesurent la transition des trous légers pour des alliages ayant une BI directe. Par exemple, Stange et *al*. ont observé la transition associée aux trous lourds et légers respectivement pour un alliage ayant 12,5 % d'étain (BI directe) et une contrainte de ε=-0,5 % (semblable à la contrainte de l'échantillon 1) [17]. Ils ont mesuré un ratio d'intensité entre la raie associée aux trous lourds et légers d'environ 5 ce qui est similaire aux résultats expérimentaux de l'échantillon 1. Ainsi, il est possible de conclure que la raie 2 provient de la recombinaison des électrons de la BC au point Γ avec les trous légers.

Afin de venir supporter le fait que les deux transitions mesurées sont associées à la recombinaison de la vallée Γ de la BC avec les trous lourds et légers respectivement, l'énergie d'émission a été comparée avec un modèle théorique de type $k{\cdot}p$. La figure 4.7 montre l'énergie d'émission des trous lourds (courbe orange) et légers (courbe bleue) en fonction de la température. Les courbes pointillées sont des courbes d'ajustement qui ont été tracées à l'aide l'équation phénoménologique de Varshni [78] :

$$E(T) = E_0 - \frac{\alpha \cdot T^2}{T+\beta}, \tag{4.4}$$

où E_0 est l'énergie de la bande interdite à température nulle, T est la température et α et β sont des paramètres d'ajustement.

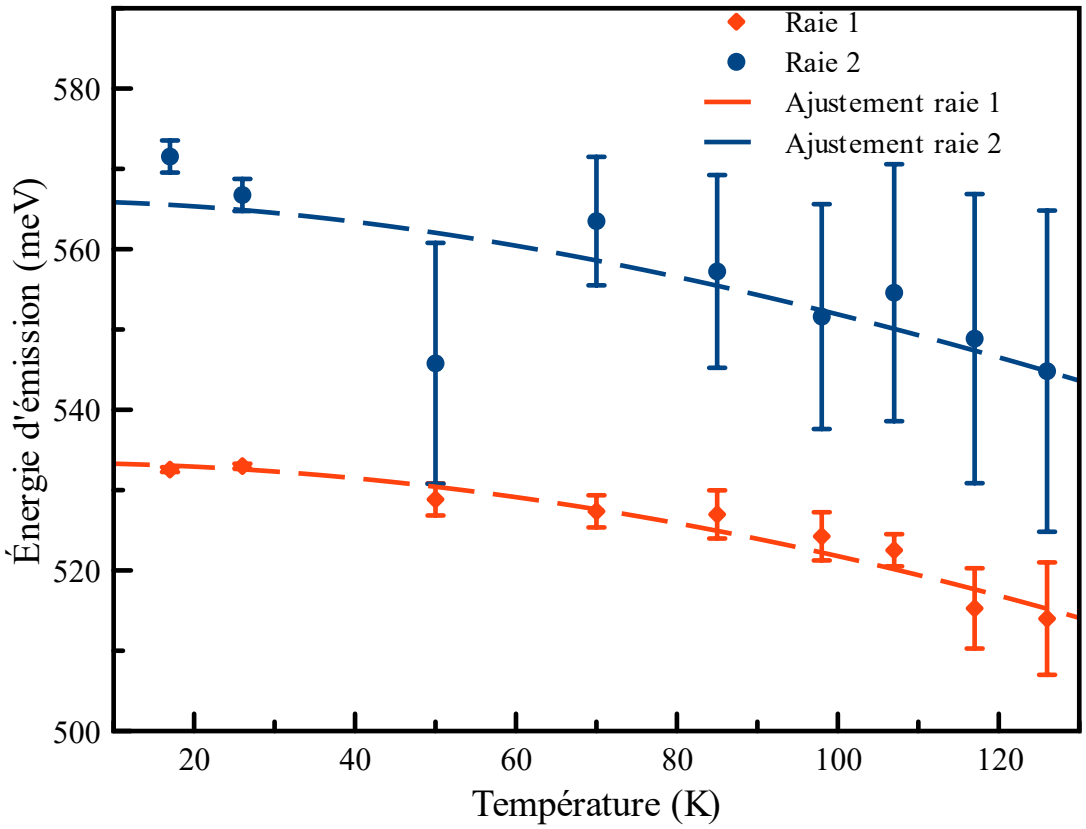

Figure 4.7 Énergies d'émission de la raie 1 et 2 en fonction de la température pour un alliage de $Ge_{89,5\%}Sn_{10,5\%}$.

En observant la figure 4.7, il est possible de remarquer que l'énergie d'émission de la PL des trous lourds et des trous légers décroit lorsque la température augmente. Ceci est attendu puisque la BI diminue lorsque la température du matériau augmente. L'ajustement des données expérimentales par l'équation 4.4 est bon, mais le modèle de Varshni n'a pas de signification physique. Il s'agit d'un modèle empirique qui reproduit de manière adéquate les données de la BI en fonction de la température. Le tableau 4.1 présente les coefficients d'ajustement de l'équation de Varshni pour les données expérimentales, ainsi que pour le modèle théorique. Pour obtenir les paramètres de Varshni théoriques, un modèle de type $k{\cdot}p$ a été utilisé pour déterminer l'énergie associée aux extremums de la BC, la bande des trous lourds et la bande des trous légers. De cette façon, il est possible de déterminer l'énergie d'émission théorique en fonction de la température pour les deux raies. Un ajustement à l'aide de l'équation 4.4 a ensuite été effectué.

Tableau 4.1 Comparaison des paramètres de Varshni des données expérimentales et théoriques pour les trous lourds et légers de l'échantillon de $Ge_{89,5\%}Sn_{10,5\%}$.

	Théorique		**Expérimental**	
	Raie 1	**Raie 2**	**Raie 1**	**Raie 2**
E_0 **(meV)**	568	605	534±1	570±2
α **(meV/K)**	0,6	0,6	0,7±0,2	0,8±0,3
β **(K)**	440	440	405±123	347±158

En observant le tableau 4.1, il est possible de remarquer que les paramètres α et β concordent entre les données expérimentales et théoriques. Ceci appui le fait que les deux transitions observées sont associées à l'émission de la BI directe avec les trous lourds et légers respectivement. L'incertitude des différents paramètres associés à la raie 2 est plus élevée que celle des paramètres de la raie 1. Ce comportement est attendu puisque l'intensité de la raie 2 est plus faible. Il y a un décalage d'environ 40 meV entre la valeur de E_0 théorique et les données expérimentales pour les deux raies. Cela s'explique par le fait qu'il y a un décalage entre les courbes théoriques et expérimentales. Plusieurs raisons peuvent expliquer ce décalage notamment le comportement non linéaire de la BI en fonction du pourcentage d'étain [8]. De plus, le *bowing parameter* b_i^{GeSn}varie grandement avec la température. Il faut également tenir compte de certaines approximations qui sont appliquées au modèle. Par exemple, l'énergie de la bande des trous lourds et des trous légers ne varie pas avec la température. Ce qui se traduit notamment par le fait que, pour les données théoriques, le paramètre α et β sont les mêmes pour les deux raies. L'accord entre le modèle théorique et les données expérimentales vient renforcer le fait que les raies 1 et 2 peuvent être attribuées à l'émission de la BI avec les trous lourds et légers respectivement de l'échantillon 1.

4.2 Échantillon à bande interdite indirecte: $Ge_{91\%}Sn_{9\%}$

Dans la deuxième partie de la section résultat, des mesures de PL sur l'échantillon 2 de $Ge_{91\%}Sn_{9\%}$ seront présentées. Le diagramme à bande de l'échantillon 2 obtenu à l'aide d'un modèle de type k·p, est présenté à la figure 4.8. Contrairement à l'échantillon 1, la BI de l'échantillon 2 est

indirecte. Il est important de noter que la différence d'énergie entre les vallées L et Γ de la bande de conduction est seulement de 3 meV. La différence d'énergie entre les deux types de trous est de 46 meV ce qui est supérieur à l'échantillon 1 (31 meV).

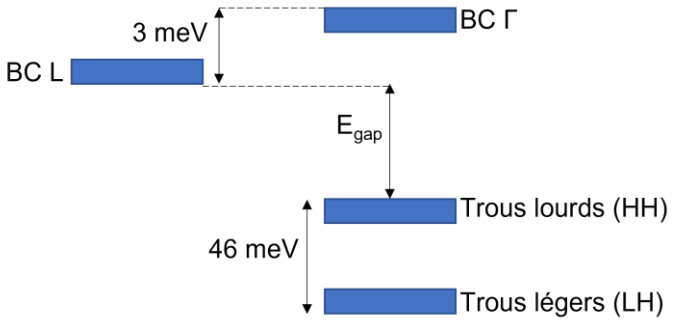

Figure 4.8 Niveaux d'énergie d'un alliage de $Ge_{91\%}Sn_{9\%}$ à 7 K obtenus à l'aide d'un modèle de type *k·p*.

4.2.1 Mesures en fonction de la puissance d'excitation

La figure 4.9 présente un spectre de PL de l'échantillon 2 pour une puissance d'excitation de 149 mW à 7 K. La courbe bleue représente les données expérimentales, alors que la courbe rouge représente l'ajustement gaussien. Comme pour l'échantillon 1, on note la présence du signal parasite en forme d'oscillations. Le SNR est inférieur à celui de l'échantillon 1 (d'un facteur d'environ 5). L'échantillon 2 possède un plus faible pourcentage d'étain et possède une BI indirecte, il est attendu qu'il émet de façon moins efficace la PL. Comme les mesures de PL de l'échantillon 2 sont à la limite de détection des appareils utilisés, il faut être d'autant plus prudent lors de la prise de mesure et lors de l'analyse des données. Les mêmes expériences décrites pour l'échantillon 1 (voir section 4.1.1) ont été effectuées afin de s'assurer que la raie mesurée provient de l'échantillon de $Ge_{91\%}Sn_{9\%}$.

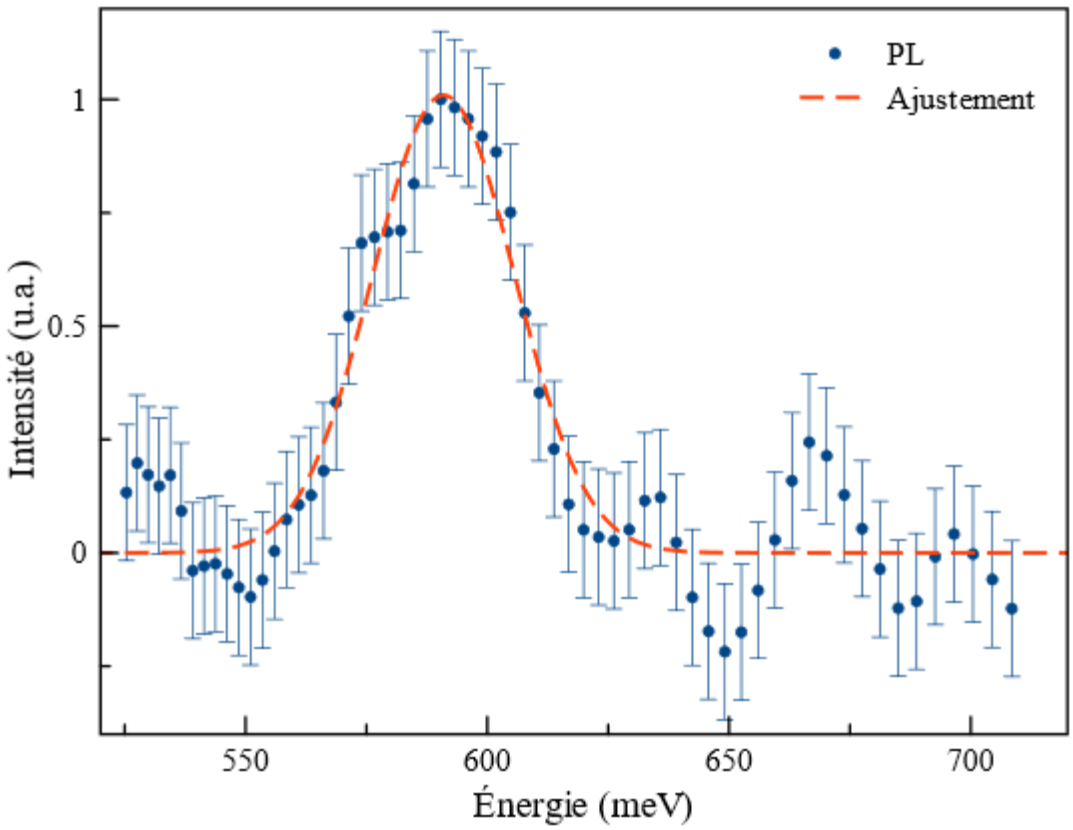

Figure 4.9 Photoluminescence d'un semiconducteur de $Ge_{91\%}Sn_{9\%}$ obtenue à 7 K avec une puissance d'excitation de 149 mW.

Une seule raie, identifiée par la courbe rouge, est mesurée pour la PL de l'échantillon 2. La raie est centrée à 591 meV et possède une largeur à mi-hauteur de 34 meV. L'énergie d'émission de l'échantillon 2 est donc décalée vers les hautes énergies de 61 meV par rapport à l'échantillon 1. Ce comportement est attendu puisque les deux échantillons ont une contrainte à la couche semblable ($\varepsilon \approx -0{,}5$ %), mais l'échantillon 2 possède un plus faible pourcentage d'étain, alors sa BI est plus grande. Comme pour l'échantillon 1, il faut déterminer les niveaux d'énergie impliqués dans la PL mesurée. La PL de l'échantillon 2 ne peut pas provenir de la couche inférieure puisque son énergie d'émission ne concorde pas avec l'énergie mesurée. Il faut départager si la PL provient de la bande interdite directe ou indirecte. L'argument de l'intensité de la PL ne peut être utilisé pour discriminer l'émission provenant du point L de la BC puisque l'échantillon 2 possède une BI indirecte. Il y a une concentration importante d'électrons qui vont s'accumuler à la vallée L de la BC, car elle est située à plus faible énergie. Alors, même si le taux d'émission spontanée au point L est faible, l'intensité de la PL provenant de la BI indirecte (point L) peut être semblable à

l'intensité de la PL provenant de la BI directe (point Γ). Plusieurs groupes ont mesuré une intensité similaire pour la PL provenant du point L et Γ pour des SC de GeSn ayant une BI indirecte [52, 75, 76, 79]. Afin de déterminer l'origine de la raie mesurée, des mesures de PL en fonction de la puissance et de la température ont été réalisées.

La figure 4.10 présente la PL en fonction de la puissance pour des puissances allant de 110 mW à 165 mW. Comme pour l'échantillon 1, ces spectres ont été obtenus à 7 K. La puissance maximale utilisée a été limitée à 165 mW pour ne pas endommager l'échantillon. En observant la figure 4.10, on remarque un comportement similaire à l'échantillon 1, c'est-à-dire que l'énergie d'émission est constante et l'intensité augmente avec la puissance.

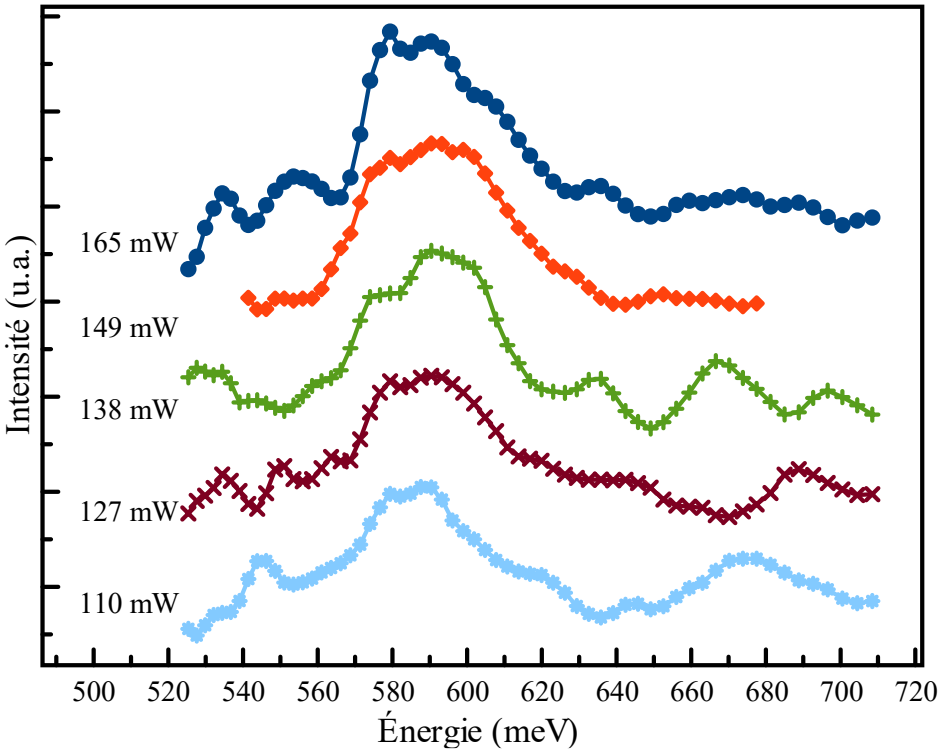

Figure 4.10 Mesures de photoluminescence d'un alliage de $Ge_{91\%}Sn_{9\%}$ en fonction de différentes puissances d'excitation à une température de 7 K.

La figure 4.11a montre l'intensité intégrée en fonction de la température en échelle logarithmique. La courbe rouge représente l'ajustement suivant l'équation 4.1 (équation I vs P). La valeur de l'exposant *S* est de 1,8 ± 0,5 pour l'échantillon 2 ce qui est supérieur à l'échantillon 1 (*S*=1,2 ± 0,1). Les résultats sont conformes aux attentes puisque pour l'alliage de $Ge_{89,5\%}Sn_{10,5\%}$ ayant une BI directe le coefficient *S* est proche de 1, alors que pour l'alliage de $Ge_{91\%}Sn_{9\%}$ ayant une BI

indirecte le coefficient *S* est proche de 2. Ceci indique que l'alliage de $Ge_{89,5\%}Sn_{10,5\%}$, est plus efficace pour émettre la PL que l'alliage de $Ge_{91\%}Sn_{9\%}$. L'écart entre les exposants *S* signifie que les mécanismes physiques impliqués dans l'émission de PL diffèrent entre les deux échantillons. Un modèle théorique est présenté à la section 4.2.3 afin d'expliquer la différence du coefficient *S*.

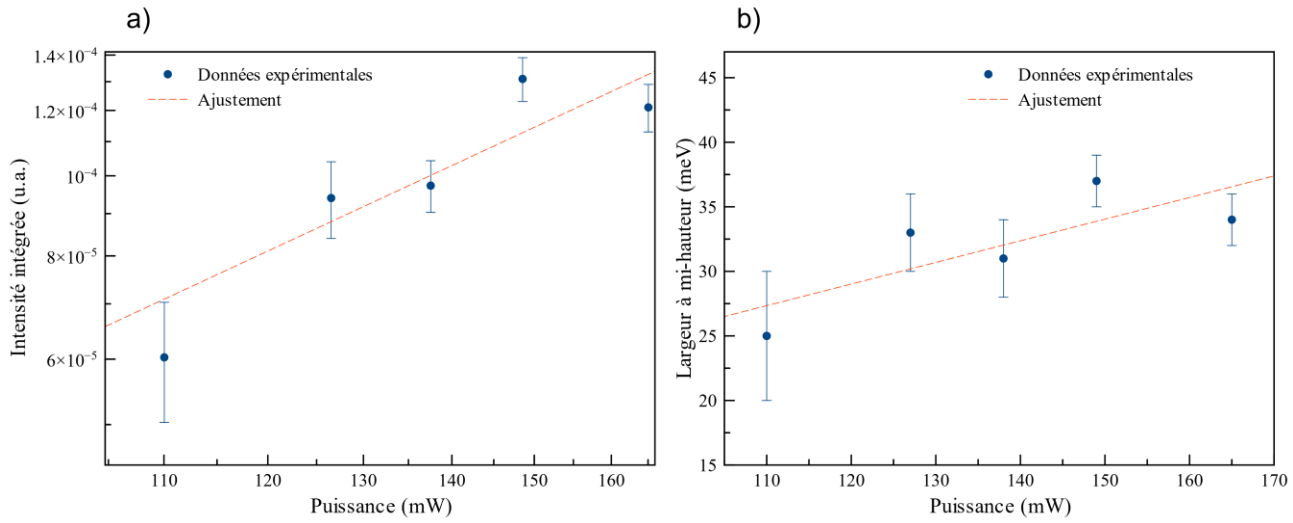

Figure 4.11 a) Intensité intégrée et b) largeur à mi-hauteur de la photoluminescence en fonction de la puissance laser pour l'échantillon de $Ge_{91\%}Sn_{9\%}$ à une température de 7 K.

La figure 4.11b présente la largeur à mi-hauteur en fonction de la puissance laser. Le nombre de points récoltés pour cet échantillon est restreint puisque pour de faibles puissances, le SNR est trop faible. Il est néanmoins possible d'observer que comme pour l'échantillon 1, la largeur à mi-hauteur augmente en fonction de la puissance. L'élargissement de la raie est dû au même phénomène d'élargissement inhomogène présenté à la section 4.1.1.

4.2.2 Mesures en fonction de la température

Dans cette sous-section, des mesures de PL en fonction de la température sont présentées pour l'échantillon 2. La figure 4.12 montre des spectres de PL superposés en faisant varier la température de 7 K à 71 K avec une puissance d'excitation de 110 mW. Les mesures ont été prises pour des températures inférieures à 71 K puisque, pour des températures plus élevées, le SNR était trop faible. Comme mentionné précédemment, le même signal parasite prenant la forme d'oscillations, est présent. Lorsque la température augmente, l'intensité de la PL diminue, ainsi ce bruit affecte davantage la qualité des données à haute température. Par exemple, on remarque que pour les

courbes pourpre et verte, correspondant à une température de 62 K et 71 K respectivement, la raie est difficile à discerner. Toutes les précautions nécessaires (voir section 4.1.1) ont été prises afin de s'assurer que la raie mesurée provient bien du GeSn, particulièrement à haute température.

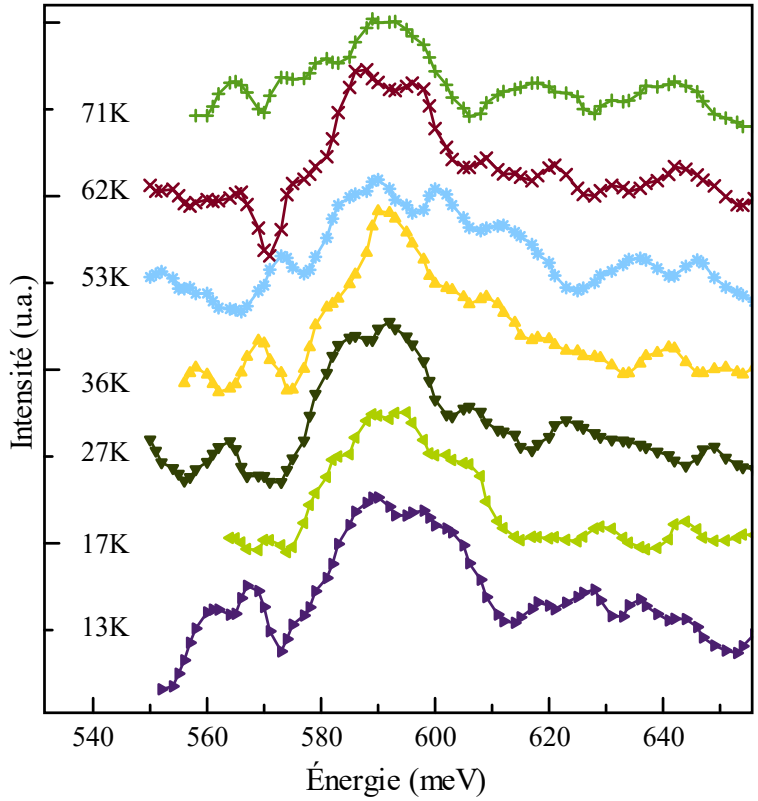

Figure 4.12 Mesures de photoluminescence d'un alliage de $Ge_{91\%}Sn_{9\%}$ en fonction de différentes températures pour une puissance d'excitation de 110 mW.

La figure 4.13a montre l'intensité intégrée des spectres de la figure 4.12 en fonction de la température. Les données ne sont pas modélisées adéquatement par l'équation 4.2, ce qui suggère que la PL n'est pas dominée par l'activation d'un seul canal non radiatif. En effet, l'intensité intégrée semble évoluer en deux temps. Pour les mesures obtenues à faible température, l'intensité semble être constante ou augmenter légèrement en fonction de la température. Alors que pour des températures supérieures à 36 K, l'intensité diminue. Il est cependant difficile de déterminer les phénomènes impliqués en utilisant seulement l'intensité.

La figure 4.13b présente la largeur à mi-hauteur en fonction de la température de l'échantillon 2. Il est possible d'observer que la largeur à mi-hauteur possède également un comportement en deux temps. La largeur augmente pour de faibles températures jusqu'à atteindre un maximum à 53 K,

puis diminue pour les plus hautes températures. Il faut trouver un argument physique justifiant ce comportement.

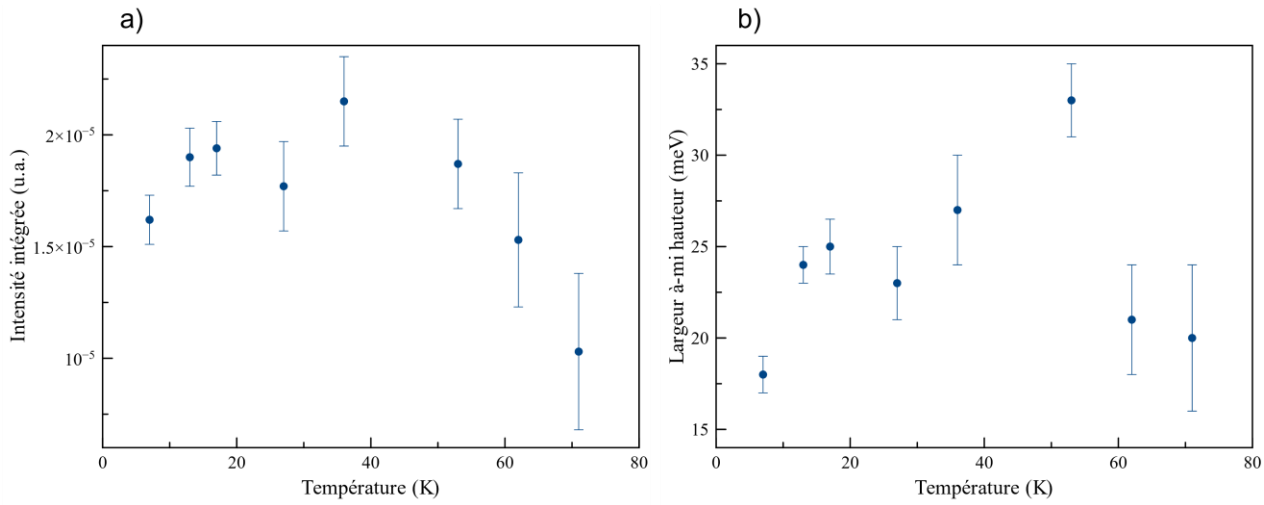

Figure 4.13 a) Intensité intégrée et b) largeur à mi-hauteur de la photoluminescence en fonction de la température pour un alliage de $Ge_{91\%}Sn_{9\%}$.

Il est à noter que les données présentées à la figure 4.13 ont été obtenues en modélisant la PL avec une seule gaussienne. L'augmentation suivie par une diminution de la largeur à mi-hauteur en fonction de la température suggère qu'il y a l'apparition d'une nouvelle transition qui n'est pas visible à faible température. Cette nouvelle transition semble disparaître autour de 60 K ce qui explique la diminution de la largeur à mi-hauteur. Considérant la faible différence d'énergie (3 meV) entre la BI directe et indirecte, il est possible qu'à une certaine température des porteurs soient excités thermiquement vers la BI directe. Une fois ces porteurs générés dans la BI directe, ils se recombinent et émettent de la PL. La température associée à une énergie de 3 meV est de 35 K ce qui correspond à la température avec laquelle un changement est observé. Ainsi, il est possible que la PL mesurée soit la somme de deux raies ayant une faible différence d'énergie (environ 3 meV). Ces deux raies correspondent à la BI indirecte et directe respectivement.

Afin de vérifier cette hypothèse, la figure 4.14a, b, c et d présente la PL provenant de l'échantillon 2 pour une température de 7 K, 36 K, 53 K et 62 K respectivement. La largeur à mi-hauteur (FWHM) indiquée sur chaque figure correspond à la largeur à mi-hauteur de la PL totale. Il est possible d'observer dans un premier temps que la largeur de la PL augmente passant de 18 meV (7 K) à 33 meV (53 K). Ensuite, la largeur à mi-hauteur diminue à 20 meV (62 K). Ces spectres ont

été choisis puisqu'ils représentent bien les différents régimes observés. Tout d'abord, à la figure 4.13a, une seule raie est observée centrée à 592 meV et ayant une largeur à mi-hauteur de 18 meV. En observant la PL présentée à la figure 4.13b, il est possible de constater que la forme de la PL suggère la présence de deux raies représentées par les courbes rouge et verte. En effet, la base de la PL est plus large alors que l'extrémité est plus fine. La première raie (en rouge) est centrée à 590 meV et possède une largeur à mi-hauteur de 14 meV, alors que la deuxième raie est centrée à 600 meV et possède une largeur à mi-hauteur de 14 meV. Dans la figure 4.13c, deux raies sont observables représentées par les courbes rouge et verte. L'énergie d'émission de la raie en rouge est de 590 meV, alors que la largeur à mi-hauteur est de 16 meV. La raie en verte possède une énergie centrale de 600 meV et une largeur de 25 meV. Pour terminer, la figure 4.14d représente une seule raie centrée à 591 meV et ayant une largeur à mi-hauteur de 20 meV.

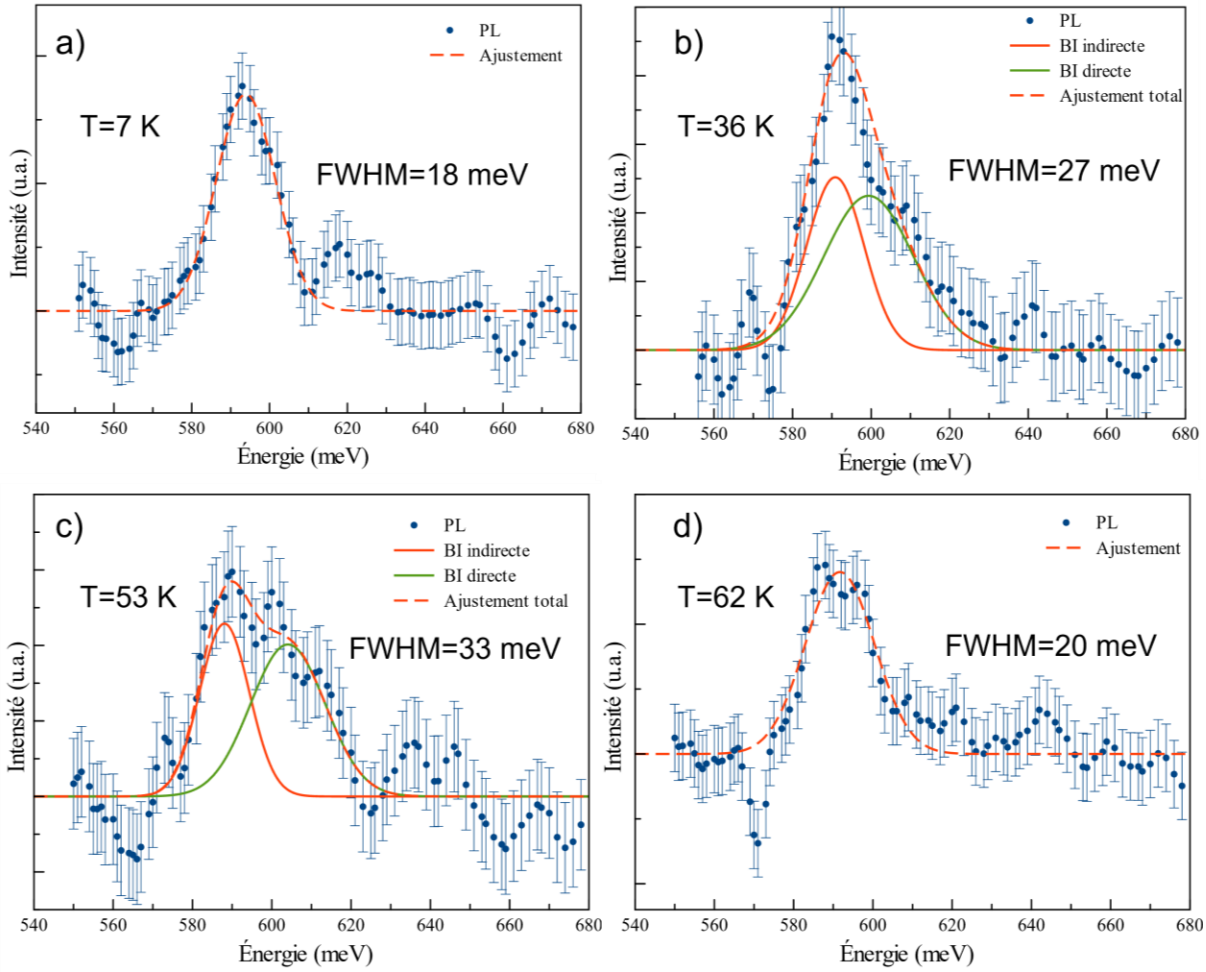

Figure 4.14 Photoluminescence d'un alliage de $Ge_{91\%}Sn_{9\%}$ obtenue à une température de a) 7 K, b) 36 K, c) 53 K et d) 62 K pour une puissance d'excitation de 110 mW.

La figure 4.14 montre que lorsque la température augmente, il y a l'apparition d'une deuxième raie qui n'est pas présente à faible température. En se basant sur le modèle théorique présenté à la figure 4.8, il est possible de déterminer que la raie de plus faible énergie (590 meV) correspond à l'émission de la BI indirecte. La raie située à plus haute énergie (600 meV) correspond, quant à elle, à l'émission de la BI directe. Comme l'émission attribuable à la BI directe n'est pas visible à faible température, cela vient corroborer l'argument selon lequel des électrons sont excités thermiquement de la vallée L vers la vallée Γ lorsque la température augmente. Ce transfert de population cause une augmentation de l'intensité de la PL provenant de la BI directe.

En ce qui concerne la disparition de la raie provenant de l'émission de la BI directe autour de 60 K, il est possible qu'un canal non radiatif soit activé venant réduire l'intensité de la PL de sorte qu'elle ne soit plus mesurable.

La différence d'énergie entre les deux raies est de 10 ± 2 meV et est constante pour toutes les températures mesurées. Il s'agit de la différence d'énergie entre la vallée Γ et L de la BC. La valeur prédite théoriquement est de 3 meV ce qui est proche de la valeur expérimentale. Cela vient appuyer le fait que les deux raies mesurées proviennent respectivement de la BI indirecte et directe. Comme mentionné précédemment, le modèle contient certaines approximations qui peuvent expliquer la légère différence entre le modèle théorique et les données expérimentales.

L'efficacité d'émission limitée des alliages de GeSn a comme conséquence que le SNR de la PL mesurée est faible ce qui augmente l'incertitude sur les données [6]. De plus, comme l'intensité au détecteur est faible par rapport au niveau de bruit, il faut arrêter les mesures à une température de 71 K ce qui est relativement faible. Il serait intéressant de réaliser des mesures sur une plus grande gamme de températures afin d'avoir le comportement complet de la PL des deux BI. L'analyse présentée ci-haut permet néanmoins d'expliquer adéquatement le comportement de la largeur à mi-hauteur en fonction de la température.

4.2.3 Analyse du coefficient *S*

Lors de l'étude de l'intensité de la PL en fonction de la puissance un paramètre S=1,2 ± 0,1 et S=1,8 ± 0,5 a été déterminé pour l'échantillon 1 et 2 respectivement. Ce paramètre fournit de l'information sur les mécanismes physiques impliqués dans l'émission de PL. Un paramètre S de

1 est attendu pour un SC étant un bon émetteur de lumière (BI directe, peu de défauts, etc.). Cela signifie que pour chaque porteur généré, un photon est émis.

Une question fondamentale que l'on peut se poser est : quels mécanismes physiques expliquent la différence du paramètre *S* entre les deux échantillons ? Pour répondre à cette question, un modèle théorique de l'émission de la PL a été développé. La figure 4.15a et b présentent les différents niveaux d'énergie, ainsi que les processus physiques impliqués dans l'émission de PL pour l'échantillon 1 et 2 respectivement. Il y a quatre niveaux d'énergies accessibles, soit la BC au point Γ et L, la BV au point Γ ainsi qu'un niveau de piège dans la BI.

Des paires électron-trou sont générées à l'aide d'un laser d'excitation *F* (taux de génération de porteurs). Les trous ont un seul état accessible qui est la BV au point Γ. Les électrons peuvent soit être générés au point Γ ou au point L de la BC. Le paramètre *G* tient compte de la portion d'électrons qui est photogénérée au point L. Ensuite, les électrons peuvent se recombiner avec un trou pour émettre un photon. Les constantes β_Γ et β_L sont associées au taux d'émission spontané au point Γ et L respectivement. Les électrons peuvent également changer d'état, c'est-à-dire passer du point Γ vers L ou inversement. Les constantes physiques régissant le changement de population entre l'état Γ et L sont γ et γ_1. Les porteurs peuvent également aller vers un niveau de piège dans la BI selon un taux α. À des fins de simplicité, il est posé que l'efficacité de ce processus est le même pour tous les porteurs.

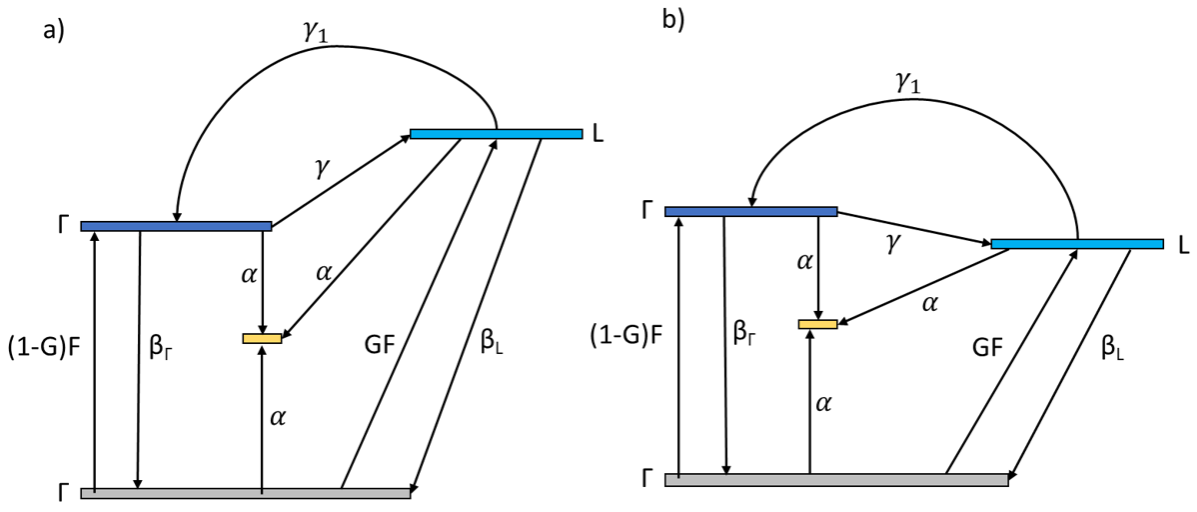

Figure 4.15 Mécanismes physiques impliqués dans l'émission de PL pour un alliage de a) $Ge_{89,5\%}Sn_{10,5\%}$ et b) $Ge_{91\%}Sn_{9\%}$.

Le système d'équations 4.5 associé au modèle est présenté ci-dessous. Les constantes physiques sont les mêmes qu'expliqué auparavant : n_Γ et n_L représente la population d'électron au point Γ et L respectivement, alors que p représente la population de trou dans la BV. Les mesures de PL ont été réalisées en régime constant, c'est-à-dire avec un laser continu, ainsi les populations de porteurs ne varient pas dans le temps. Il est donc possible de poser les dérivés ($\frac{dn_\Gamma}{dt}$, $\frac{dn_L}{dt}$ et $\frac{dp}{dt}$) nulles et résoudre le système d'équations.

Il est important de connaître les hypothèses du modèle, cela permet de savoir sous quelles conditions il est valide. La première hypothèse est que le dopage de l'alliage est faible, donc seuls les porteurs photogénérés sont considérés. La seconde hypothèse est que l'excitation F provenant du laser est faible de sorte qu'il y a plus d'états accessibles que de porteurs photogénérés. En d'autres mots, il n'y a pas de phénomène de saturation. Cette hypothèse s'applique également au niveau de piège dans la BI. La troisième hypothèse est que la thermalisation des porteurs est très rapide par rapport à la dynamique étudiée, ainsi il est considéré que les électrons (trous) sont excités au minimum (maximum) de la BC (BV) au point Γ et L.

$$\begin{cases} \dfrac{dn_\Gamma}{dt} = (1-G)F - \alpha n_\Gamma - \beta_\Gamma n_\Gamma p - \gamma n_\Gamma + \gamma_1 n_L & (4.5.1) \\ \dfrac{dn_L}{dt} = GF - \alpha n_L - \beta_L n_L p + \gamma n_\Gamma - \gamma_1 n_L & (4.5.2) \\ \dfrac{dp}{dt} = F - \alpha p - \beta_\Gamma n_\Gamma p - \beta_L n_L p & (4.5.3) \end{cases}$$

Les équations sont les mêmes pour les deux SC, puisque dans les deux cas il s'agit des mêmes niveaux d'énergie et des mêmes processus physiques. Ce qui distingue les deux échantillons est la position des niveaux d'énergie qui se reflète sur la valeur des constantes physiques. Comme les deux échantillons sont des alliages de GeSn ayant une concentration d'étain (10,5 % et 9 % respectivement) et une contrainte ($\varepsilon \approx$-0,5 %) similaires, certaines constantes physiques sont identiques. Par exemple, les paramètres d'émission spontanée directe et indirecte (β_Γ et β_L) dépendent des orbitales des porteurs, ainsi ils sont pareils pour les deux alliages. En réalité, la différence de concentration d'étain modifie légèrement le taux d'émission spontanée, mais à des fins de simplification, il est considéré que β_Γ et β_L sont identiques pour les deux SC. Le paramètre G est aussi le même pour les deux alliages. Cela peut sembler contre-intuitif puisque l'échantillon 1 possède une BI directe, alors que l'échantillon 2 possède une BI indirecte. Il faut cependant

considérer que laser d'excitation possède une énergie beaucoup plus élevée que la BI. Ainsi, les électrons vont être excités à une énergie plus grande que l'énergie de la BC. Les électrons vont ensuite relaxer vers le minimum de la BC. Il est donc raisonnable de poser que les porteurs vont être générés à parts égales entre la vallée Γ et L pour les deux échantillons. Autrement dit, l'énergie du laser est grande par rapport à l'énergie de la BI, alors le type de BI n'affecte pas de manière significative le paramètre *G*. La constante α peut être différente d'un échantillon à l'autre puisqu'elle est associée à la quantité de défauts dans l'alliage. Les paramètres γ et γ_1 sont différents pour les deux échantillons. L'alliage de $Ge_{89,5\%}Sn_{10,5\%}$ possède une BI directe, donc la vallée Γ de la BC est située à plus faible énergie que la vallée L. Pour tenir compte de ceci, il est posé que le paramètre γ_1 est plus grand que le paramètre γ puisqu'il est plus favorable pour les électrons de se déplacer vers l'état de plus faible énergie. Pour l'alliage de $Ge_{91\%}Sn_{9\%}$ c'est le scénario inverse ($\gamma_1 < \gamma$), puisque la vallée L est à plus faible énergie que la vallée Γ.

Ce modèle est utilisé pour vérifier s'il y a une relation entre la nature de la BI (directe vs indirecte) et l'intensité de la PL en fonction de la puissance. Les paramètres γ_1 et γ sont différents pour les deux échantillons tel qu'expliqué plus haut. Comme il n'y a pas d'information sur l'efficacité du canal non radiatif associé à un piège dans la BI, il est posé que le paramètre α est le même pour les deux alliages. En procédant ainsi, les simulations mettent en évidence la différence fondamentale entre les échantillons c'est-à-dire le type de BI. Le tableau 4.2 présente l'ensemble des paramètres utilisés pour modéliser l'émission de la PL en fonction de la puissance de l'échantillon 1 et 2. Le choix des constantes physiques a été basé sur des valeurs retrouvées dans la littérature. Le taux d'émission spontanée au point Γ a été rapporté par Moutanabbir et *al*. [6]. Le ratio entre le taux d'émission spontanée aux points Γ et L est tiré de l'article de Cheng et *al*. [77]. Les autres coefficients ont été basés sur le modèle développé par Ibrahim [67].

Tableau 4.2 Constantes physiques utilisées pour la simulation de la PL en fonction de la puissance pour un semiconducteur de $Ge_{89,5\%}Sn_{10,5\%}$ et $Ge_{91\%}Sn_{9\%}$.

Paramètres	**$Ge_{89,5\%}Sn_{10,5\%}$**	**$Ge_{91\%}Sn_{9\%}$**
β_Γ (cm^3/s)	2×10^{-10}	2×10^{-10}
β_L (cm^3/s)	$1{,}25 \times 10^{-13}$	$1{,}25 \times 10^{-13}$
α (s^{-1})	$1{,}7 \times 10^{7}$	$1{,}7 \times 10^{7}$
γ (s^{-1})	2×10^{8}	2×10^{10}
γ_1 (s^{-1})	2×10^{10}	6×10^{8}
G	0,5	0,5

La figure 4.16 montre la PL en fonction de la puissance selon le modèle présenté ci-haut. Les courbes ont été normalisées par rapport à leur intensité maximale respective. Les courbes orange et bleue sont associées respectivement à la PL provenant de la BI directe du $Ge_{89,5\%}Sn_{10,5\%}$ et la PL provenant de la BI indirecte du $Ge_{91\%}Sn_{9\%}$. Le modèle théorique reproduit de façon adéquate les données expérimentales. En modélisant les courbes théoriques à l'aide de l'équation 4.1, un paramètre *S* identique à celui déterminé pour les données expérimentales est obtenu soit 1,2 ($Ge_{89,5\%}Sn_{10,5\%}$) et 1,8 ($Ge_{91\%}Sn_{9\%}$). Il est important de noter qu'il est nécessaire d'incorporer un niveau de piège dans les simulations pour obtenir un coefficient *S* supérieur à 1. Sachant que le paramètre α est le même pour les deux alliages et que les constantes physiques γ et γ_1 sont différentes, l'écart entre les paramètres *S* peut être attribué à la nature de la BI interdite (directe vs indirecte).

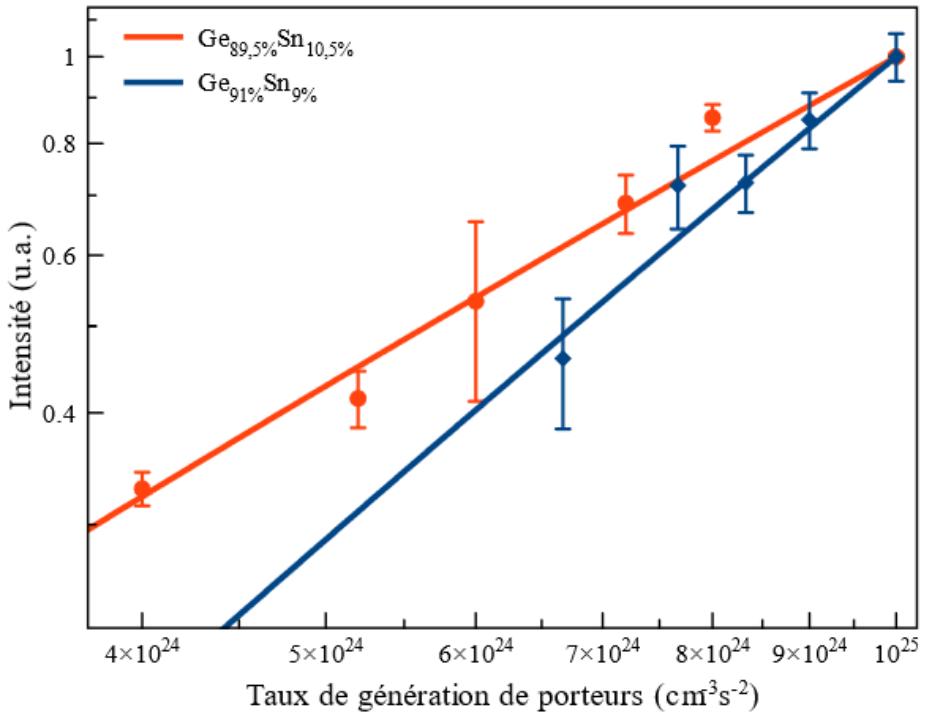

Figure 4.16 Intensité de la PL en fonction du taux de génération de porteurs pour un alliage de $Ge_{89,5\%}Sn_{10,5\%}$ et $Ge_{91\%}Sn_{9\%}$ calculée à partir d'un modèle théorique.

La PL émise est proportionnelle au taux d'émission spontanée ainsi qu'au nombre de porteurs dans les niveaux d'énergie impliqués (équation 4.3). Pour l'alliage $Ge_{89,5\%}Sn_{10,5\%}$, les électrons s'accumulent au point Γ ce qui explique la bonne efficacité d'émission. Pour l'alliage de $Ge_{91\%}Sn_{9\%}$, c'est l'inverse qui se produit, les électrons ont tendance à s'accumuler au point L. L'émission de PL provenant de la BI indirecte est cependant limitée par le coefficient d'émission spontanée qui est moins efficace d'un facteur 1600 par rapport au coefficient associé à la BI directe.

Comme peu de données ont été récoltées, il est préférable de faire un modèle simple plutôt qu'un modèle complexe tenant compte d'un plus grand nombre de phénomènes. Les simulations effectuées montrent que la différence dans l'efficacité d'émission provient du type de BI (directe vs indirecte). Il s'agit de la différence fondamentale entre l'échantillon 1 et 2. Il peut cependant avoir d'autres phénomènes qui causent une différence dans l'efficacité d'émission comme des processus non radiatifs qui diffèrent d'un alliage à l'autre. Ils ne sont pas pris en compte dans ces simulations. Ce modèle constitue un excellent point de départ pour expliquer la différence de comportement entre la PL émise par $Ge_{89,5\%}Sn_{10,5\%}$ et $Ge_{91\%}Sn_{9\%}$. Des mesures supplémentaires avec un meilleur SNR permettraient d'avoir le portrait complet de la PL émise.

CHAPITRE 5 PHOTOLUMINESCENCE EN RÉGIME TEMPOREL

5.1 Contexte

Faute de temps, il a fallu se limiter aux mesures expérimentales en régime continu, ainsi aucune mesure de temps de vie n'a pu être réalisée. Or, ce type d'expérience est complémentaire aux mesures du facteur g. En anticipation aux expériences de temps de vies qui pourront être réalisées dans la suite du projet, un modèle théorique permettant de simuler les processus physiques impliqués dans l'émission de PL a été développé durant la pandémie de COVID-19. Ce modèle pourra être exploité dans la suite des travaux sur le GeSn pour relier le temps de vie mesuré expérimentalement aux constantes physiques du matériau [67]. Le modèle permet également d'identifier le mécanisme de relaxation des spins dominant (voir section 2.1.6) [35]. Dans ce chapitre seront présentés les mécanismes physiques inclus dans le modèle, ainsi qu'un exemple de simulation qui permet d'illustrer la pertinence de ce dernier.

5.2 Modèle théorique

Le modèle théorique présenté dans ce chapitre est semblable à celui montré à la section 4.2.3, mais cette fois-ci, le spin des porteurs est pris en considération. En d'autres mots, les deux orientations de spin occupent des niveaux distincts. De cette façon, il est possible de traiter séparément la PL émise ayant une polarisation σ^+ ou σ^-. La figure 5.1 montre les différents niveaux d'énergie ainsi que les différentes transitions considérées dans le modèle. Les états d'énergie sont la BC et la BV au point Γ, la BC au point L ainsi qu'un niveau de piège dans la BI. La flèche jaune représente le taux de génération des porteurs (F), les flèches rouges, représentées par β, sont associées au processus d'émission radiatif (β_Γ: au point Γ et β_L : au point L). Les flèches noires représentées par γ et γ_1 sont associées aux taux de transfert des électrons entre le point Γ et L de la BC. Le paramètre α (flèches vertes) est associé aux taux de transfert vers le niveau de piège dans la BI. Pour finir, les flèches bleues représentées par X sont associées à des mécanismes de relaxation des spins. Il y a trois mécanismes de relaxation de spin soit : les électrons au point Γ (X_Γ), les électrons au point L (X_L) et les trous (X_{fast}).

Pour expliquer simplement le schéma présenté à la figure 5.1, une impulsion laser crée des porteurs ayant une polarisation définie. Une fois ces porteurs photogénérés, ils peuvent soit émettre un

photon en se recombinant, soit changer d'état de spin. Les électrons peuvent également changer de niveau d'énergie, c'est-à-dire aller du point Γ vers L ou vice versa. Pour finir, les porteurs peuvent se recombiner vers un niveau de piège dans la BI. Il est à noter qu'aucun champ magnétique n'est appliqué dans les simulations présentées dans ce chapitre. Il est toutefois possible d'en incorporer un en modifiant légèrement le modèle. Les deux états de spin associés à chaque porteur se retrouveraient alors à des énergies distinctes.

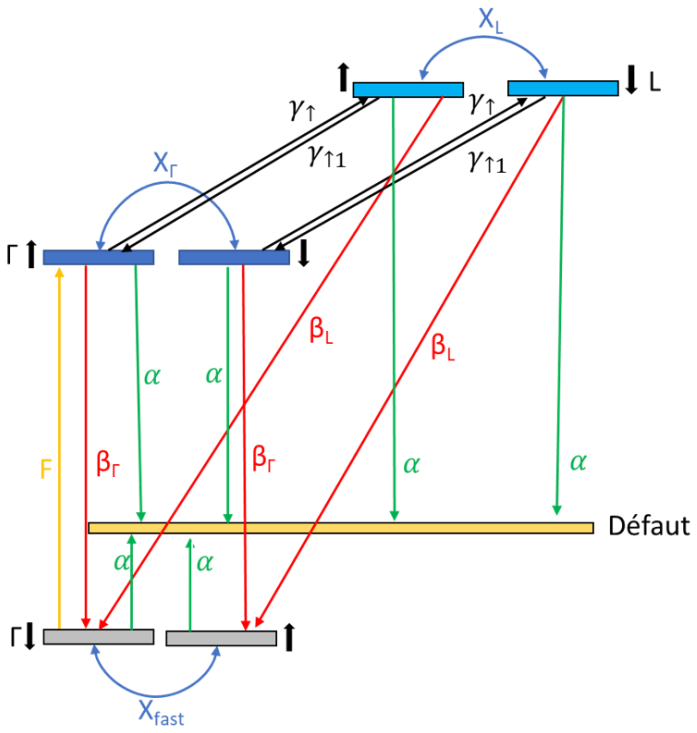

Figure 5.1 Mécanismes physiques impliqués dans l'émission de PL pour un semiconducteur ayant une bande interdite directe.

Avant de présenter les résultats, il est important de connaitre les conditions dans lesquelles ce modèle est valide. Les hypothèses sont les suivantes : le dopage de l'échantillon est faible, donc seulement les porteurs photogénérés sont considérés. Le laser d'excitation possède une énergie correspondant à l'énergie de la BI (excitation en résonnance). L'excitation est une impulsion gaussienne polarisée de sorte qu'elle excite seulement une transition. Le taux de génération des porteurs F est faible ce qui signifie que le nombre d'états disponibles est supérieur à la population de porteurs photogénérés. Le taux d'émission radiatif est supérieur au point Γ ($\beta_\Gamma \gg \beta_L$). La polarisation des électrons est préservée lorsqu'ils changent d'états entre le point Γ et L. Pour finir, les niveaux d'énergie de la BC correspondent aux trous lourds.

Le système d'équations 5.1 présente l'évolution temporelle des porteurs. Il est possible de remarquer que le fait d'incorporer les spins dans le modèle complexifie le système d'équations puisqu'il y a davantage d'équations et de paramètres à considérer.

$$\begin{cases} \frac{dn_{\Gamma\uparrow}}{dt} = F - X_\Gamma(n_{\Gamma\uparrow} - n_{\Gamma\downarrow}) - \alpha n_{\Gamma\uparrow} - \beta_\Gamma n_{\Gamma\uparrow} p_\downarrow - \gamma n_{\Gamma\uparrow} + \gamma_1 n_{L\uparrow} & (5.1.1) \\ \frac{dn_{\Gamma\downarrow}}{dt} = X_\Gamma(n_{\Gamma\uparrow} - n_{\Gamma\downarrow}) - \alpha n_{\Gamma\downarrow} - \beta_\Gamma n_{\Gamma\downarrow} p_\uparrow - \gamma n_{\Gamma\downarrow} + \gamma_1 n_{L\downarrow} & (5.1.2) \\ \frac{dn_{L\uparrow}}{dt} = -X_L(n_{L\uparrow} - n_{L\downarrow}) - \alpha n_{L\uparrow} - \beta_L n_{L\uparrow} p_\downarrow + \gamma n_{\Gamma\uparrow} - \gamma_1 n_{L\uparrow} & (5.1.3) \\ \frac{dn_{L\downarrow}}{dt} = X_L(n_{L\uparrow} - n_{L\downarrow}) - \alpha n_{L\downarrow} - \beta_L n_{L\downarrow} p_\uparrow + \gamma n_{\Gamma\downarrow} - \gamma_1 n_{L\downarrow} & (5.1.4) \\ \frac{dp_\uparrow}{dt} = -X_{fast}(p_\uparrow - p_\downarrow) - \alpha p_\uparrow - \beta_L n_{L\downarrow} p_\uparrow - \beta_\Gamma n_{\Gamma\downarrow} p_\uparrow & (5.1.5) \\ \frac{dp_\downarrow}{dt} = F + X_{fast}(p_\uparrow - p_\downarrow) - \alpha p_\downarrow - \beta_L n_{L\uparrow} p_\downarrow - \beta_\Gamma n_{\Gamma\uparrow} p_\downarrow & (5.1.6) \end{cases}$$

Ici n_{ij} représente la densité d'électrons au point i (i= Γ, L) de la BC ayant un spin j (j=↑, ↓), p représente la densité de trous. Les autres paramètres sont les mêmes que présenté précédemment.

5.3 Résultats

Des simulations ont été effectuées pour un SC ayant une BI directe ($Ge_{89,5\%}Sn_{10,5\%}$) en utilisant la même valeur de paramètres que ceux utilisés lors de l'analyse du paramètre *S* de la section 4.2.3. Le but de ces simulations est de montrer qu'en tenant compte du spin dans les équations, il est possible de modéliser la PL émise selon différentes polarisations. Le tableau 5.1 présente les paramètres utilisés. À des fins de simplicité, il est posé que $X_\Gamma = X_\mathrm{L} = X$. La valeur de X choisie est de 1×10^8 s^{-1}, puisqu'il s'agit du taux de relaxation de spin mesuré par De Cesari et *al.* pour un alliage de GeSn [10]. Le taux de relaxation des trous est 10 000 fois plus grand à cause du couplage SO [80]. L'impulsion laser est de type gaussien ayant une largeur à mi-hauteur de 100 fs et un taux de génération de porteurs maximal de $7{,}5 \times 10^{22}$ $cm^{-3}s^{-1}$.

Tableau 5.1 Paramètres physiques utilisés pour les simulations en régime temporel pour un semiconducteur à bande interdite directe.

Paramètres	**$Ge_{89,5\%}Sn_{10,5\%}$**
β_Γ (cm^3/s)	2×10^{-10}
β_L (cm^3/s)	$1{,}25 \times 10^{-13}$
α (s^{-1})	$1{,}7 \times 10^{7}$
γ (s^{-1})	2×10^{8}
γ_1 (s^{-1})	2×10^{10}
X (s^{-1})	1×10^{8}
X_{fast} (s^{-1})	1×10^{12}

La figure 5.2 présente l'intensité de la PL (voir équation 4.3) au point Γ d'un SC ayant une BI directe en fonction du temps. Les courbes bleue et orange sont associées respectivement à la PL polarisée σ^+ et σ^-.

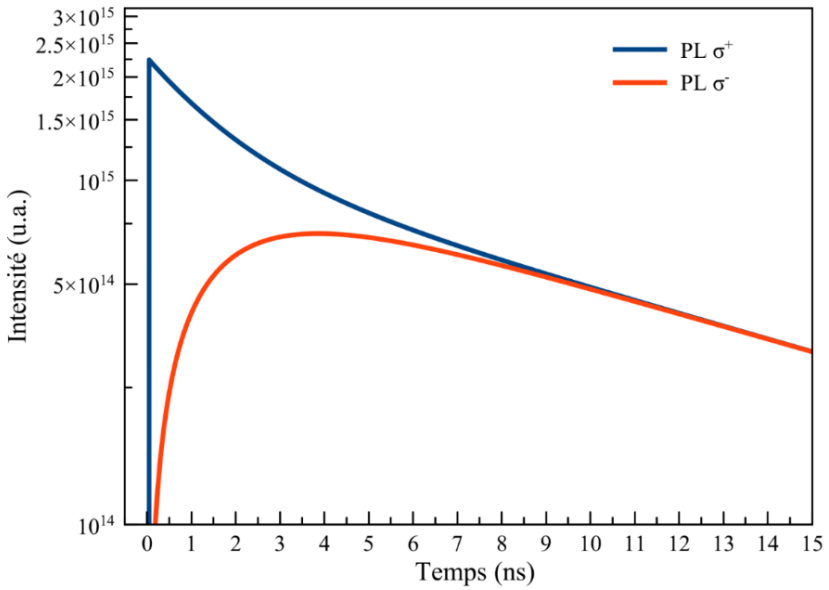

Figure 5.2 Intensité de la PL émise ayant une polarisation circulaire plus (σ^+) et moins (σ^-) en fonction du temps.

En observant la figure 5.2, il est possible de noter que l'intensité de la courbe σ^+ est supérieure à l'intensité de la courbe σ^-. Ce phénomène s'explique par le fait que le laser utilisé est polarisé, donc il excite seulement la transition associée à la polarisation σ^+. Comme l'intensité de la PL est différente pour les deux états de polarisation, cela signifie que la PL émise possède un DOP non nul. L'intensité de la PL polarisée σ^+ diminue plus rapidement que celle de la PL polarisée σ^-, car le mécanisme de relaxation de spin tend à répartir uniformément les spins entre les deux états. Ainsi, le DOP de la PL émise diminue dans le temps (voir figure 5.3).

Il est possible de remarquer que pour les deux polarisations, l'intensité de la PL augmente au début, puis diminue de façon exponentielle (linéaire sur une échelle logarithmique) en fonction du temps. Ce phénomène est causé par le fait qu'au départ, l'impulsion laser génère des porteurs, ce qui se traduit par la montée drastique de la PL autour de 0 s. Ensuite, les mécanismes de relaxation et de recombinaison (radiatif et non radiatif) diminuent le nombre de porteurs dans chaque niveau d'énergie, ce qui réduit l'intensité de la PL émise.

Finalement, le comportement des courbes est légèrement différent. En effet, la courbe σ^+ décroit selon deux régimes, la transition s'observe autour de 3,5 ns. Ce comportement est semblable à ce que De Cesari et *al*. ont mesuré expérimentalement [10]. Les deux pentes observées sont respectivement de $3{,}9 \times 10^7$ s^{-1} et de $1{,}6 \times 10^7$ s^{-1}. Ces deux régimes indiquent qu'un mécanisme plus lent, comme l'émission spontanée ou la recombinaison au niveau de piège, domine pour les plus grands temps. En ce qui a trait à la courbe σ^-, elle est plus arrondie pour de faibles temps, donc l'intensité maximale de la PL est atteinte moins rapidement. Ce phénomène s'explique par le fait qu'au départ, il n'y a aucun électron dans l'état spin vers le bas (niveau d'énergie associé à la PL polarisée σ^-). Ainsi, l'intensité de la PL est limitée par le mécanisme de relaxation de spin qui transfert des électrons de l'état spin vers le haut à l'état spin vers le bas. La courbe orange décroit selon une pente de $1{,}4 \times 10^7$s^{-1}. Les pentes obtenues correspondent à des temps de vie de l'ordre des dizaines de ns ce qui est attendu pour ce type d'alliage [74].

La figure 5.3 présente le degré de polarisation en fonction du temps pour quatre différentes valeurs de taux de relaxation de spin. Les paramètres utilisés pour ces simulations sont ceux présentés au tableau 5.1, avec comme seule différence la valeur du coefficient *X*.

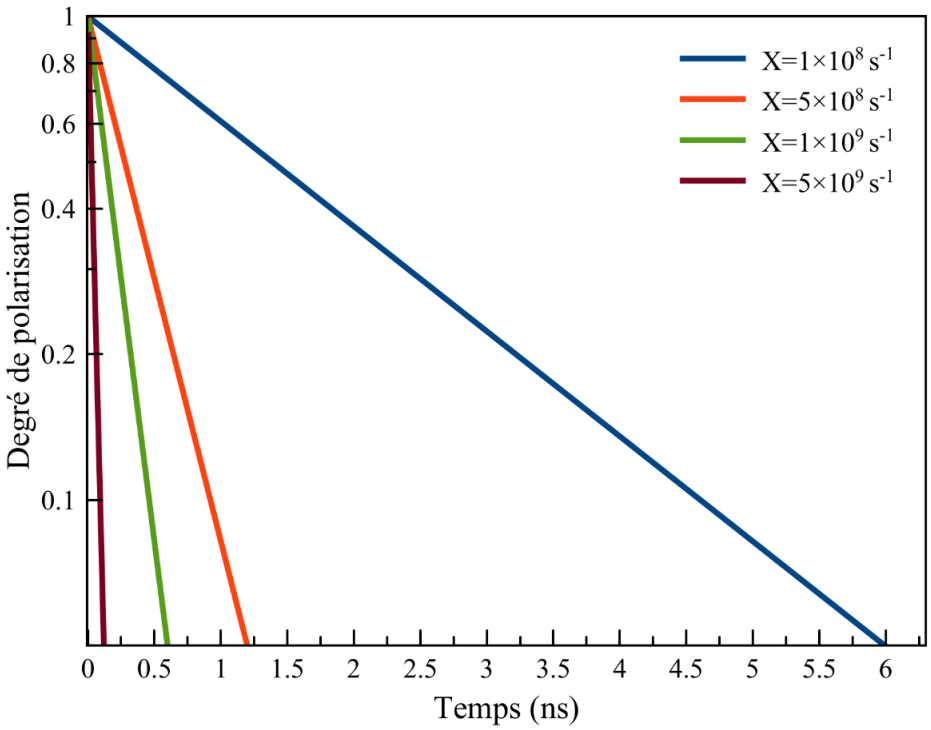

Figure 5.3 Degré de polarisation en fonction du temps pour différents taux de relaxation de spin où les courbes bleue, orange, verte et pourpre sont associées respectivement à un taux de relaxation de spin de 1×10^{8} s^{-1}, 5×10^{8} s^{-1}, 1×10^{9} s^{-1} et 5×10^{9} s^{-1}.

En observant la figure 5.3, il est possible de remarquer que plus le taux de relaxation de spin est grand et plus le DOP décroit rapidement. Comme mentionné précédemment (chapitre 2), le DOP de la PL émise dépend entre autres du ratio entre le taux d'émission spontanée et le taux de relaxation des spins. Si le taux de relaxation des spins est trop grand par rapport au taux d'émission, les électrons vont se répartir rapidement entre les deux états de spin ce qui rend le DOP de la PL émise nul.

Ces simulations permettent de modéliser, entre autres, l'intensité de la PL émise en fonction du temps en tenant compte de la polarisation de celle-ci. Ce modèle est pertinent pour tout type d'expériences impliquant des mesures de PL selon une polarisation donnée par exemple : des mesures de temps de vie, de temps de relaxation de spin, etc. Ce modèle sera utile dans la suite du projet pour retrouver les processus impliqués dans l'émission de PL à partir de mesures de temps de vie.

Il serait possible d'incorporer un champ magnétique au modèle théorique pour analyser des mesures de magnéto-PL. Pour ce faire, certaines modifications devront être apportées au modèle afin de tenir compte du champ magnétique. Par exemple, il faudrait ajouter deux paramètres qui dictent le taux de transfert des électrons entre les deux niveaux de spin (aux points Γ et L). Présentement, seul le taux de relaxation des spins permet de transférer des électrons de l'état spin vers le haut à l'état spin vers le bas et vice-versa. Comme les deux niveaux de spin sont situés à la même énergie, le taux de transfert des électrons de l'état spin vers le haut à l'état spin vers le bas est le même que celui de l'état spin vers le bas à l'état spin vers le haut (paramètre X). Or, il faut savoir que le champ magnétique lève la dégénérescence entre les deux niveaux de spin (effet Zeeman). Ainsi, il y aura un état de spin situé à plus faible énergie. Il sera donc, plus avantageux pour les porteurs d'aller vers ce niveau. Comme les deux états de spin ne seront plus à la même énergie, le taux de transfert des électrons de l'état spin vers le haut à l'état spin vers le bas sera différent de celui des électrons de l'état spin vers le bas à l'état spin vers le haut. De ce fait, il faudra incorporer dans les équations deux paramètres semblables aux paramètres γ et γ_1, mais cette fois qui dictent le transfert de porteurs entre les deux niveaux de spin. Ces paramètres devront être ajouter autant pour les niveaux au point Γ que ceux au point L.

CHAPITRE 6 CONCLUSION ET TRAVAUX FUTURS

6.1 Synthèse des travaux

Les SC du groupe IV possèdent des propriétés (interaction hyperfine faible, compatibilité avec silicium, etc.) qui permettent le développement de qubits (unités de base de l'informatique quantique) exploitant le spin des porteurs. Toutefois, une des limitations des SC comme le silicium et le germanium est qu'ils possèdent une BI indirecte, de ce fait, ils n'interagissent pas de façon efficace avec la lumière. Ainsi, ils ne peuvent pas être utilisés comme matériaux pour les interfaces photon-spin (nécessaires à la distribution de l'intrication). Une solution proposée pour développer ce type d'interfaces est d'utiliser un matériau qui possède les avantages des SC du groupe IV et qui interagit efficacement avec les photons. Les alliages de GeSn représentent une option intéressante puisqu'il est possible d'obtenir un SC ayant une BI directe (émet et détecte plus efficacement des photons) [8]. Toutefois, l'étude de ce matériau en est encore à ses débuts et ses propriétés ne sont pas encore bien connues.

Un montage expérimental optimisé pour les échantillons de GeSn a été conçu. La première étape fut de le calibrer en utilisant des SC du groupe III-V qui sont de bons émetteurs [6]. Ensuite, des mesures de PL en fonction de la puissance et de la température ont été réalisées sur deux échantillons de GeSn ayant respectivement une BI directe ($Ge_{89,5\%}Sn_{10,5\%}$) et indirecte ($Ge_{91\%}Sn_{9\%}$).

Pour l'alliage de $Ge_{89,5\%}Sn_{10,5\%}$, deux transitions ont été observées. Une analyse a permis de les identifier comme étant respectivement la raie associée aux trous lourds et légers de la BI directe. Une valeur de 1,2 ± 0,1 a été déterminé pour le coefficient S ce qui indique que la recombinaison radiative est efficace pour ce matériau. Un mécanisme de recombinaison non radiatif possédant une énergie d'activation de 7 ± 2 meV a été identifié. Des paramètres de Varshni de E_0=534 ± 1 meV, α=0,7 ± 0,2 meV/K et β=405 ± 123 K, ainsi que E_0=570 ± 2 meV, α =0,8 ± 0,3 meV/K et β=347 ± 158 K ont été déterminés respectivement pour la transition impliquant les trous lourds et légers.

Pour l'alliage $Ge_{91\%}Sn_{9\%}$, une seule transition est observable à basse température soit celle associée à la BI indirecte. En augmentant la température, la transition provenant de la BI directe devient observable elle aussi. Cela s'explique par l'excitation thermique des électrons de la vallée L vers

la vallée Γ. Un paramètre *S* de 1,8 ± 0,5 a été déterminé ce qui indique que l'alliage de $Ge_{91\%}Sn_{9\%}$, est moins efficace pour émettre la PL que l'échantillon de $Ge_{89,5\%}Sn_{10,5\%}$.

Un premier modèle théorique en régime continu a été développé afin de déterminer les mécanismes physiques responsables de la différence d'efficacité d'émission entre les deux échantillons. Ce modèle inclut la BC au point Γ et L, la BV au point Γ ainsi qu'un niveau de piège. Des simulations ont été effectuées en utilisant les mêmes paramètres pour les deux alliages sauf pour les constantes associées au transfert d'électrons du point L vers Γ et inversement. Il a été possible de conclure que la nature de la BI (directe vs indirecte) explique la différence de valeur du paramètre *S* entre les deux alliages de GeSn étudiés.

Finalement, un second modèle théorique a été développé afin de simuler le processus d'émission de PL dans le temps. Les deux orientations de spins des électrons et des trous sont incluses dans les simulations ce qui permet, entre autres, de déterminer le DOP de la PL émise. Ce modèle sera pertinent dans la suite du projet pour relier les temps de vie mesurés aux constantes physiques du matériau.

6.2 Travaux futurs

La première étape pour la suite du projet sera d'améliorer l'efficacité du montage. Une solution est d'utiliser un FTIR pour détecter la PL plutôt qu'un spectromètre et un détecteur. En effet, pour un interféromètre (FTIR) l'intensité totale du signal est transmise au détecteur plutôt que l'intensité d'une seule longueur d'onde (spectromètre) ce qui permet d'avoir un plus grand SNR. Il serait également pertinent de réduire l'intensité du signal parasite qui prend la forme d'oscillations au détecteur. Pour ce faire, il faudra d'abord identifier la cause de ce signal parasite.

Une fois le montage optimisé, le prochain objectif du projet sera d'effectuer des mesures de magnéto-PL afin de déterminer le facteur g des alliages de GeSn. Pour y arriver, il ne reste qu'à appliquer un champ magnétique (B≈7 T) au niveau des échantillons à l'aide du montage expérimental déjà assemblé. Une fois ces mesures obtenues, il sera possible de déterminer le facteur g d'un alliage de GeSn ayant une BI directe, ce qui n'a pas encore été fait dans la littérature. Le facteur g dicte la manière dont un électron interagit avec un champ magnétique externe. Il s'agit donc d'une propriété physique fondamentale à connaître pour toutes applications exploitant les propriétés magnétiques du GeSn (magnéto-optique, spintronique, etc.) [11]. Il serait aussi possible

de réaliser une étude de l'impact de la contrainte et de la concentration d'étain sur le facteur g des alliages de GeSn. Pour ce faire, il faut adapter le montage optique afin qu'il soit efficace sur une plus grande plage de longueur d'onde. Présentement, le composant optique limitant est la lentille asphérique située dans le microscope, celle-ci est efficace pour des longueurs d'onde inférieures à 2,5 µm. De plus le détecteur peut être remplacé par un FTIR, ce qui permettrait d'avoir une meilleure efficacité sur une plus grande plage de longueur d'onde.

Le fait d'utiliser la PL pour déterminer le facteur g comporte certains avantages et inconvénients. En effet, il est possible d'utiliser un laser visible pour générer la PL ce qui facilite la prise de mesures. Il faut cependant une grande puissance laser (100 mW) pour générer de la PL et les raies d'émission sont larges (25 meV). Advenant le cas où il n'est pas possible de résoudre les deux raies produites par l'effet Zeeman, une autre méthode qui peut être intéressante à considérer est le *spin flip Raman spectroscopy* (SFRS) [11, 81, 82]. Ce type de mesures est également effectuées en régime continu en appliquant un champ magnétique en configuration Faraday. En revanche, c'est le processus Raman qui est utilisé pour générer de la lumière plutôt que l'émission de PL. Pour déterminer le facteur g d'un échantillon, la différence d'énergie entre la raie Rayleigh et les raies Stokes et anti-Stokes est utilisée. Contrairement aux mesures Raman standards, les raies Stokes et anti-Stokes sont associées aux deux états de spin, plutôt qu'à des niveaux associés à un phonon. L'avantage de cette technique est que les raies sont plus étroites, donc plus facile à résoudre spectralement [83]. En contrepartie, le processus Raman est reconnu comme étant inefficace. La littérature suggère d'utiliser un laser ayant une énergie correspondant à une transition électronique (résonnant) [81]. Or, pour exciter les alliages de GeSn en résonnance, le laser doit avoir une longueur d'onde d'environ 2,3 µm ce qui rend la prise de mesures plus complexe.

RÉFÉRENCES

[1] S. D. Bartlett, T. Rudolph, and R. W. Spekkens, "Reference frames superselection rules and quantum information" *Reviews of Modern Physics,* vol. 79, no. 2, pp. 555-609, 04/05/2007, doi: 10.1103/RevModPhys.79.555.

[2] L. Tian, P. Rabl, R. Blatt, and P. Zoller, "Interfacing quantum-optical and solid-state qubits" *Physical review letters,* vol. 92, no. 24, p. 247902, 18/06/2004, doi: 10.1103/PhysRevLett.92.247902.

[3] R. W. Keyes, "Challenges for quantum computing with solid-state devices" *Computer,* vol. 38, no. 1, pp. 65-69, 17/01/2005, doi: 10.1109/MC.2005.13.

[4] C. T. Tai, "Strain Effects on Rashba Spin-Orbit Coupling of 2D Hole Gases in GeSn/Ge Heterostructures" *Advanced Materials,* vol. 33, no. 26, p. 2007862, 25/05/2021, doi: 10.1002/adma.202007862.

[5] N. W. Hendrickx, D. P. Franke, A. Sammak, G. Scappucci, and M. Veldhorst, "Fast two-qubit logic with holes in germanium" *Nature,* vol. 577, no. 7791, pp. 487-491, 01/01/2020, doi: 10.1038/s41586-019-1919-3.

[6] O. Moutanabbir, "Monolithic infrared silicon photonics: the rise of (Si) GeSn semiconductors" *Applied Physics Letters,* vol. 118, no. 11, p. 110502, 02/03/2021, doi: 10.1063/5.0043511.

[7] D. Ding, "Coherent optical control of a quantum-dot spin-qubit in a waveguide-based spin-photon interface" *Physical Review Applied,* vol. 11, no. 3, p. 031002, 13/03/2019, doi: 10.1103/PhysRevApplied.11.031002.

[8] S. Wirths, D. Buca, and S. Mantl, "Si-Ge-Sn alloys: From growth to applications" *Prog Cryst Growth Ch,* vol. 62, no. 1, pp. 1-39, 01/03/2016, doi: 10.1016/j.pcrysgrow.2015.11.001.

[9] Y. Feutelais, B. Legendre, and S. G. Fries, "Thermodynamic evaluation of the system germanium — tin" *Calphad,* vol. 20, no. 1, pp. 109-123, 03/01/1996, doi: 10.1016/0364-5916(96)00018-1.

[10] S. De Cesari, "Spin-coherent dynamics and carrier lifetime in strained Ge1−xSnx semiconductors on silicon" *Phys Rev B,* vol. 99, no. 3, 01/10/2019, doi: 10.1103/PhysRevB.99.035202.

[11] A. Sirenko, "Electron and hole g factors measured by spin-flip Raman scattering in CdTe/Cd 1− x Mg x Te single quantum wells" *Phys Rev B,* vol. 56, no. 4, p. 2114, 15/07/1997, doi: 10.1103/PhysRevB.56.2114.

[12] H. Kosaka, A. A. Kiselev, F. A. Baron, K. W. Kim, and E. Yablonovitch, "Electron g factor engineering in IlI-V semiconductors for quantum communications" *Electronics Letters,* vol. 37, no. 7, pp. 464-465, 29/03/2001, doi: 10.1049/el:20010314.

[13] T. Nakaoka, T. Saito, J. Tatebayashi, and Y. Arakawa, "Size, shape, and strain dependence of the g factor in self-assembled In(Ga)As quantum dots" *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics),* vol. 70, no. 23, pp. 235337-1, 12/15/2004, doi: 10.1103/PhysRevB.70.235337.

[14] M. I. Dyakonov, Ed. *Spin Physics in Semiconductors* (Solid-State Sciences). Springer, 2008.

[15] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, Fifth ed. United Kingdom, 1976.

[16] G. D. Gilliland, "Photoluminescence spectroscopy of crystalline semiconductors" *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 18, no. 3, pp. 99-399, 03/01/1997, doi: 10.1016/S0927-796X(97)80003-4.

[17] D. Stange, "Optical Transitions in Direct-Bandgap Ge1-xSnx Alloys" *ACS Photonics*, vol. 2, no. 11, pp. 1539-1545, 11/02/2015, doi: 10.1021/acsphotonics.5b00372.

[18] M. Dyakonov and V. I. Perel, "Chapter 2. Theory of Optical Spin Orientation of Electrons and Nuclei in Semiconductors" vol. 8, 1984, pp. 11-71.

[19] M. B. D. Harris, *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*. Dover Publications, 1989.

[20] L. Ding, "Classification of bound exciton complexes in bulk ZnO by magnetophotoluminescence spectroscopy" *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 5, p. 053511 (4 pp.), 03/01/2009, doi: 10.1063/1.3087762.

[21] N. Godbout, M. Leduc, and S. Lacroix, "Photons with an orbital angular momentum generated in an optical fiber" *Quantum Electronics and Laser Science Conference*, vol. 2, pp. 720-722, 27/05/2005, doi: 10.1109/QELS.2005.1548915.

[22] D. Tedeschi, "Unusual spin properties of InP wurtzite nanowires revealed by Zeeman splitting spectroscopy" *Phys Rev B*, vol. 99, no. 16, p. 161204, 12/11/2018, doi: 10.1103/PhysRevB.99.161204.

[23] R. F. Wallis and H. J. Bowlden, "Theory of the Valence Band Structure of Germanium in an External Magnetic Field" *Physical Review*, vol. 118, no. 2, pp. 456-461, 04/15/1960, doi: 10.1103/PhysRev.118.456.

[24] J. J. Sakurai and J. Napolitano, "Modern Quantum Mechanics" 1986.

[25] M. J. Grzybowski, A. Golnik, M. Sawicki, and W. Pacuski, "Effect of magnetic field on intraionic photoluminescence of (Zn,Co)Se" *Solid State Communications*, vol. 208, pp. 7, 10/04/2015, doi: 10.1016/j.ssc.2015.02.002.

[26] P. L. K. Yung, D. Villani, "An analytic solution for the force between two magnetic dipoles" t*he Gordon and Breach Science*, Vol. 9, pp. 39-52, 30/04/1998, doi: 10.1155/1998/79537.

[27] B. Povh, K. Rith, C. Scholz, and F. Zetsche, "Nuclear stability in Particles and Nuclei: An Introduction to the Physical Concepts" *Springer Berlin Heidelberg*, 2002, pp. 25-40.

[28] G. Krzysztof and M Zielinski, "Electron g-factor in nanostructures: continuum media" *scientific reports*, vol. 10, no. 22001, 15/12/2020, doi: 10.1038/s41598-020-79133-0.

[29] R. L. Hota and G. S. Tripathi, "Theory of effective g-factors in ternary semiconductors: application to Pb1-xSnxTe" *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 3, no. 33, pp. 6299-6311, 08/19/1991, doi: 10.1088/0953-8984/3/33/009.

[30] A. V. Nenashev, A. V. Dvurechenskii, and A. F. Zinovieva, "Wave functions and g factor of holes in Ge/Si quantum dots" *Phys Rev B*, vol. 67, no. 20, p. 205301, 05/01/2003, doi: 10.1103/PhysRevB.67.205301.

[31] C. Hautmann and M. Betz, "Magneto-optical analysis of the effective g tensor and electron spin decoherence in the multivalley conduction band of bulk germanium" *Phys Rev B,* vol. 85, no. 12, p. 121203, 29/03/2012, doi: 10.1103/PhysRevB.85.121203.

[32] L. M. Roth and B. Lax, "g Factor of electrons in germanium"*Physical Review Letters,* vol. 3, no. 5, p. 217, 12/08/1959, doi: 10.1103/PhysRevLett.3.217.

[33] V. M. Agranovish and A. A. Maradudin, "Optical Orientation (Modern Problems In Condensed Matter Sciences)" *Elsevier Science Publishers*, vol. 28, no. 6, 1984, doi: 10.1002/crat.2170280624.

[34] S. Dhar, H. Kosina, V. Palankovski, S.-E. Ungersböck, and S. Selberherr, "Electron mobility model for strained-Si devices" *IEEE Transactions on Electron Devices,* vol. 52, no. 4, pp. 527-533, 21/03/2005, doi: 10.1109/TED.2005.844788.

[35] B. N. Murdin, "Temperature and doping dependence of spin relaxation in n-InAs"*Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics),* vol. 72, no. 8, pp. 85346-1, 08/15 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.72.085346.

[36] S. Ullah, "Optical control and detection of spin coherence inmultilayer systems" Ph.D. Thesis, Institute of Physics, University of Sao Paulo, Sao Paulo, 2017.

[37] S. Gupta, B. Magyari-Kope, Y. Nishi, and K. C. Saraswat, "Achieving direct band gap in germanium through integration of Sn alloying and external strain" *Journal of Applied Physics,* vol. 113, no. 7, 19/02/2013, doi: 10.1063/1.4792649.

[38] M. R. Bauer, "Tunable band structure in diamond–cubic tin–germanium alloys grown on silicon substrates" *Solid State Communications,* vol. 127, no. 5, pp. 355-359, 07/01/2003, doi: 10.1016/S0038-1098(03)00446-0.

[39] S. Wirths, "Lasing in direct-bandgap GeSn alloy grown on Si" *Nature Photonics,* vol. 9, no. 2, pp. 88-92, 19/01/2015, doi: 10.1038/nphoton.2014.321.

[40] J. Nicolas, S. Assali, S. Mukherjee, A. Lotnyk, and O. Moutanabbir, "Dislocation Pipe Diffusion and Solute Segregation during the Growth of Metastable GeSn" *Crystal Growth & Design,* vol. 20, no. 5, pp. 3493-3498, 05/06/2020, doi: 10.1021/acs.cgd.0c00270.

[41] P. C. Grant, "UHV-CVD growth of high quality GeSn using SnCl4: from material growth development to prototype devices" *Opt. Mater. Express,* vol. 9, no. 8, pp. 3277-3291, 08/01/2019, doi: 10.1364/OME.9.003277.

[42] S. Assali, J. Nicolas, and O. Moutanabbir, "Enhanced Sn incorporation in GeSn epitaxial semiconductors via strain relaxation" *Journal of Applied Physics,* vol. 125, no. 2, p. 025304, 10/01/2019, doi: 10.1063/1.5050273.

[43] F. Gencarelli, "Epitaxial Growth of GeSn Compounds for Advanced CMOS and PhotonicsApplications" Ph.D. thesis. KU Leuven, 05/05/2015.

[44] F. Pezzoli, A. Giorgioni, D. Patchett, and M. Myronov, "Temperature-Dependent Photoluminescence Characteristics of GeSn Epitaxial Layers" *ACS Photonics,* vol. 3, no. 11, pp. 2004-2009, 11/16/2016, doi: 10.1021/acsphotonics.6b00438.

[45] M. R. Atalla, "All-Group IV membrane room-temperature mid-infrared photodetector" *Advanced functionnal materials,* vol. 31, no.3, 07/10/2020, doi: 10.1002/adfm.202006329.

[46] C. L. Senaratne, J. D. Gallagher, T. Aoki, J. Kouvetakis, and J. Menéndez, "Advances in Light Emission from Group-IV Alloys via Lattice Engineering and n-Type Doping Based on Custom-Designed Chemistries" *Chemistry of Materials,* vol. 26, no. 20, pp. 6033-6041, 10/28/2014, doi: 10.1021/cm502988y.

[47] A. Giorgioni, E. Vitiello, E. Grilli, M. Guzzi, and F. Pezzoli, "Valley-dependent spin polarization and long-lived electron spins in germanium" *Applied Physics Letters,* vol. 105, no. 15, p. 152404, 14/10/2014, doi: 10.1063/1.4898078.

[48] B. Julsgaard, N. Von Den Driesch, P. Tidemand-Lichtenberg, C. Pedersen, Z. Ikonic, and D. Buca, "Carrier lifetime of GeSn measured by spectrally resolved picosecond photoluminescence spectroscopy" *Photonics Research,* vol. 8, no. 6, pp. 788-798, 06/05/2020, doi: 10.1364/PRJ.385096.

[49] A. A. Pastor, P. Y. Serdobintsev, and V. V. Chaldyshev, "Experimental evaluation of the carrier lifetime in GaAs grown at low temperature" *Semiconductors,* vol. 46, no. 5, pp. 619-621, 05/01/2012, doi: 10.1134/S106378261205017X.

[50] A. Margulis and V. A. Margulis, "Spin relaxation of conduction electrons in semiconductors in a strong magnetic field" *Sov. Phys. Solid State,* vol. 25, pp. 918-921, 1983.

[51] E. Vitiello *et al.*, "Continuous-wave magneto-optical determination of the carrier lifetime in coherent Ge1-xSnx/Ge heterostructures," *Physical Review Applied,* vol. 14, no. 6, p. 064068 (9 pp.), 23/12/ 2020, doi: 10.1103/PhysRevApplied.14.064068.

[52] M.-Y. Ryu, "Temperature-dependent photoluminescence studies of Ge 1− y Sn y (y= 4.3%–9.0%) grown on Ge-buffered Si: evidence for a direct bandgap cross-over point" *Journal of the Korean Physical Society,* vol. 75, no. 8, pp. 577-585, 01/10/2019, doi: 10.3938/jkps.75.577.

[53] A. Sunderland, L. Ju, W. McRae, and D. G. Blair, "Reducing the magnetic susceptibility of parts in a magnetic gradiometer" *arXiv preprint arXiv:0709.1323,* 02/11/2018.

[54] F. R. Fickett and F. Rodriguez-Morales, "Low Temperature Magnetic Behavior of Nonmagnetic Materials" *Advances in Cryogenic Engineering*, 01/01/1992.

[55] R. S. Davis, "Determining the magnetic properties of 1 kg mass standards" *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology,* vol. 100, no. 3, p. 209, 13/01/1995, doi: 10.6028/jres.100.015.

[56] W. M. Haynes, *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC press, 2014.

[57] D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC press, 2004.

[58] C. Y. Ho and T. Chu, "Electrical resistivity and thermal conductivity of nine selected AISI stainless steels" *Springer Nature*, 01/09/1977.

[59] T. Kuzumaki, O. Ujiie, H. Ichinose, and K. Ito, "Mechanical Characteristics and Preparation of Carbon Nanotube Fiber-Reinforced Ti Composite" *Advanced Engineering Materials*, vol. 2, no. 7, pp. 416-418, 01/07/2000, doi: 10.1002/1527-2648(200007)2:7<416::AID-ADEM416>3.0.CO;2-Y.

[60] P. J. Rae, C. P. Trujillo, and M. L. Lovato"The young's modulus of 1018 steel and 6061-t6 aluminium measured from quasi-static to elastic precursor strain-rates" *AIP Conference Proceedings,* vol. 1195, no. 1, pp. 1119-1122, 07/01/2010, doi: 10.1063/1.3294997.

[61] J. Wachtman Jr, "Mechanical and thermal properties of ceramics" *NBS Special Pub.,* vol. 303, p. 139, 30/05/1969.

[62] S. Assali, J. Nicolas, S. Mukherjee, A. Dijkstra, and O. Moutanabbir, "Atomically uniform Sn-rich GeSn semiconductors with 3.0-3.5 m room-temperature optical emission" *Applied Physics Letters,* vol. 112, no. 25, 19/06/2018, doi: 10.1063/1.5038644.

[63] I. Mal, D. Panda, B. Tongbram, D. Samajdar, and S. Chakrabarti, "Analytical modeling of temperature and power dependent photoluminescence (PL) spectra of InAs/GaAs quantum dots" *Journal of Applied Physics,* vol. 124, no. 14, p. 145701, 11/10/2018, doi: 10.1063/1.5047026.

[64] P. Del Vecchio, M. Lodari, A. Sammak, G. Scappucci, and O. Moutanabbir, "Vanishing Zeeman energy in a two-dimensional hole gas" *Phys Rev B,* vol. 102, no. 11, p. 115304, 09/17/2020, doi: 10.1103/PhysRevB.102.115304.

[65] B. Wang, T. R. Harris, M. R. Hogsed, Y. K. Yeo, M.-Y. Ryu, and J. Kouvetakis, "Comparison study of temperature dependent direct/indirect bandgap emissions of Ge1-x-ySixSny and Ge1-ySny grown on Ge buffered Si" *Thin Solid Films,* vol. 673, pp. 63-71, 03/01/2019, doi: 10.1016/j.tsf.2019.01.022.

[66] T. R. Harris, Y. K. Yeo, M.-Y. Ryu, R. T. Beeler, and J. Kouvetakis, "Observation of heavy- and light-hole split direct bandgap photoluminescence from tensile-strained GeSn (0.03% Sn)" *Journal of Applied Physics,* vol. 116, no. 10, p. 103502, 08/09/2014, doi: 10.1063/1.4894870.

[67] J. Ibrahim, "Couplage du séléniure de gallium bidimensionnel à des cavités plasmoniques", Mémoire, Génie physique, École polytechnique Montréal, Montréal, Canada, 2017.

[68] S. Assali, A. Dijkstra, A. Attiaoui, É. Bouthillier, J. E. Haverkort, and O. Moutanabbir, "Midinfrared Emission and Absorption in Strained and Relaxed Direct-Band-Gap Ge 1− x Sn x Semiconductors" *Physical Review Applied,* vol. 15, no. 2, p. 024031, 12/02/2021, doi: 10.1103/PhysRevApplied.15.024031.

[69] I. S. Han, "Photoluminescence study of InAs/InGaAs sub-monolayer quantum dot infrared photodetectors with various numbers of multiple stack layers" *Journal of Luminescence,* vol. 207, pp. 512-519, 03/01/2019, doi: 10.1016/j.jlumin.2018.11.052.

[70] B. R. Conley, "Temperature dependent spectral response and detectivity of GeSn photoconductors on silicon for short wave infrared detection" *Opt. Express,* vol. 22, no. 13, pp. 15639-15652, 06/30/2014, doi: 10.1364/OE.22.015639.

[71] T. Liu, "Dislocation-related photoluminescence of GeSn films grown on Ge (001) substrates by molecular beam epitaxy" *Semiconductor Science and Technology,* vol. 33, no. 12, p. 125022, 11/16 2018, doi: 10.1088/1361-6641/aaed82.

[72] D. Stange, "Optical transitions in direct-bandgap Ge1–x Sn x alloys" *ACS Photonics,* vol. 2, no. 11, pp. 1539-1545, 11/02/2015, doi: 10.1021/acsphotonics.5b00372.

[73] M. Allardt, "New results on the bound exciton luminescence in Germanium" *Solid State Phenomena*, vol. 178: Trans Tech Publ, pp. 289-294, 16/08/2011, doi: 10.4028/www.scientific.net/ssp.178-179.289.

[74] P. Ščajev, "Temperature dependent carrier lifetime, diffusion coefficient, and diffusion length in Ge0. 95Sn0. 05 epilayer" *Journal of Applied Physics,* vol. 128, no. 11, p. 115103, 16/09/2020, doi: 10.1063/5.0019861.

[75] W. Du, "Competition of optical transitions between direct and indirect bandgaps in Ge1−xSnx" *Applied Physics Letters,* vol. 105, no. 5, p. 051104, 04/08/2014, doi: 10.1063/1.4892302.

[76] T. R. Harris, M.-Y. Ryu, Y. K. Yeo, B. Wang, C. Senaratne, and J. Kouvetakis, "Direct bandgap cross-over point of Ge1-ySny grown on Si estimated through temperature-dependent photoluminescence studies" *Journal of Applied Physics,* vol. 120, no. 8, p. 085706, 29/08/2016, doi, 10.1063/1.4961464.

[77] T.-H. Cheng, "Competitiveness between direct and indirect radiative transitions of Ge" *Applied Physics Letters,* vol. 96, no. 9, p. 091105, 04/03/2010, doi: 10.1063/1.33520448.

[78] M. Bertrand, "Experimental Calibration of Sn-Related Varshni Parameters for High Sn Content GeSn Layers" *Annalen der Physik,* vol. 531, no. 6, p. 1800396, 12/02/2019, doi: 10.1002/andp.201800396.

[79] G. Grzybowski, "Photoluminescence from heavily doped GeSn: P materials grown on Si (100)" *Applied Physics Letters,* vol. 99, no. 17, p. 171910, 27/10/2011, doi: 10.1063/1.3655679.

[80] E. J. Loren, J. Rioux, C. Lange, J. Sipe, H. van Driel, and A. L. Smirl, "Hole spin relaxation and intervalley electron scattering in germanium" *Phys Rev B,* vol. 84, no. 21, p. 214307, 28/12/2011, doi: 10.1103/PhysRevB.84.214307.

[81] V. Sapega, T. Ruf, and M. Cardona, "Spin-Flip Raman Study of Exchange Interactions in Bulk GaAs: Mn" *physica status solidi (b),* vol. 226, no. 2, pp. 339-356, 02/08/2001, doi: 10.1002/1521-3951(200108)226:2<339::AID-PSSB339>3.0.CO;2-8.

[82] X. Mu, G. Sullivan, and R.-R. Du, "Effective g-factors of carriers in inverted InAs/GaSb bilayers" *Applied Physics Letters,* vol. 108, no. 1, p. 012101, 04/01/2016, doi: 10.1063/1.4939230.

[83] S. Brueck and F. Blum, "Linewidth of Spontaneous Spin-Flip Light Scattering in InSb" *Physical Review Letters,* vol. 28, no. 22, p. 1458, 29/05/1972, doi: 10.1103/PhysRevLett.28.1458.

ANNEXE A COMPOSANTS DE LA TÊTE DE MICROSCOPE

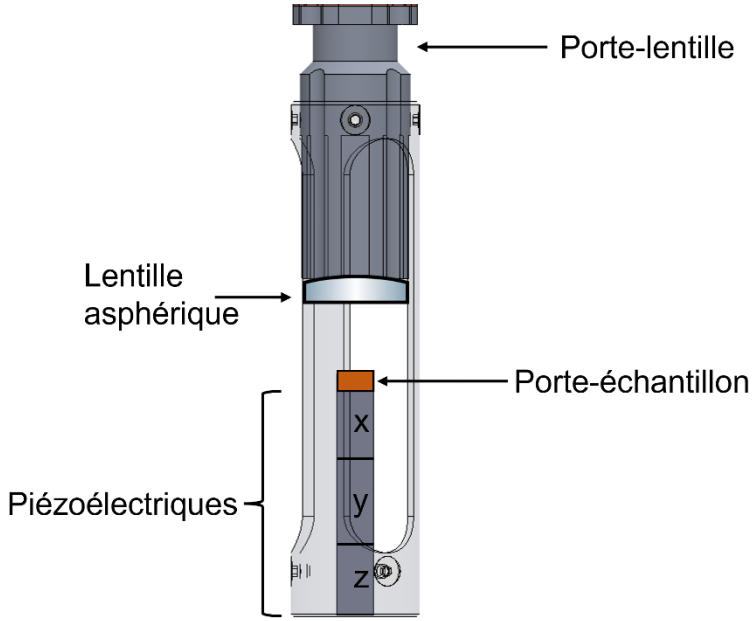

Figure A.1 Agrandissement de la partie inférieure de la tête de microscope