POLYPUBLIE
Polytechnique Montréal

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
UNIVERSITÉ D'INGÉNIERIE

Titre: Title:	Auto-organisation tridimensionnelle et propriétés optiques de multicouches de boîtes quantiques d'InAs/InP
Auteur: Author:	Annie Lévesque
Date:	2010
Type:	Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis
Référence: Citation:	Lévesque, A. (2010). Auto-organisation tridimensionnelle et propriétés optiques de multicouches de boîtes quantiques d'InAs/InP [Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/354/

Document en libre accès dans PolyPublie
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: PolyPublie URL:	https://publications.polymtl.ca/354/
Directeurs de recherche: Advisors:	Patrick Desjardins, & Rémo A. Masut
Programme: Program:	Génie physique

Ce fichier a été téléchargé à partir de PolyPublie, le dépôt institutionnel de Polytechnique Montréal
This file has been downloaded from PolyPublie, the institutional repository of Polytechnique Montréal

https://publications.polymtl.ca

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

AUTO-ORGANISATION TRIDIMENSIONNELLE ET PROPRIÉTÉS OPTIQUES DE MULTICOUCHES DE BOÎTES QUANTIQUES D'InAs/InP

ANNIE LÉVESQUE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION

DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIÆ DOCTOR

(GÉNIE PHYSIQUE)

JUIN 2010

© Annie Lévesque, 2010.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée :

AUTO-ORGANISATION TRIDIMENSIONNELLE ET PROPRIÉTÉS OPTIQUES DE MULTICOUCHES DE BOÎTES QUANTIQUES D'InAs/InP

présentée par : LÉVESQUE Annie

en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiae Doctor

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

Mme SANTATO Clara, Ph. D., présidente

M. DESJARDINS Patrick, Ph. D., membre et directeur de recherche

M. MASUT Remo A., Ph. D., membre et codirecteur de recherche

M. SCHIETTEKATTE François, Ph. D., membre

M. ARÈS Richard, Ph. D., membre

DÉDICACE

À Gilles et Gabriel.

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement mes directeurs de recherche, les professeurs Patrick Desjardins et Remo A. Masut, pour leur soutien, leurs conseils, leur patience et leur disponibilité tout au long de ces années.

Merci Patrick et Marie-France, pour le support exceptionnel que vous m'avez donné dans les derniers mois.

M. Masut, merci pour ces discussions interminables où je vous ai harcelé de questions. J'admire énormément l'étendue de vos connaissances, autant au niveau expérimental que théorique.

Merci aux membres du jury, les professeurs Richard Arès, Ludvik Martinu et François Schiettekatte, pour le temps qu'ils ont consacré à la lecture et à l'évaluation de cette thèse.

Un énorme remerciement à Nikolay Shtinkov pour son importante contribution à ce travail, ainsi que pour sa gentillesse et sa disponibilité.

Un remerciement particulier au professeur Richard Leonelli pour sa contribution à ce travail et ses conseils précieux.

Merci à Joël Bouchard pour son aide inestimable au labo MOCVD. Merci également aux anciens étudiants, qui m'ont initiée au merveilleux monde du MOCVD : Daniel Frankland, Christian Trempe et particulièrement Jean-Nicolas Beaudry, mon mentor « MOCVDeur ».

Je remercie également Cédrik Coia de m'avoir transmis son savoir sur la longue et douloureuse préparation d'échantillons pour la MÉT et également pour son aide lors de certaines mesures.

Merci à Suzie Poulin, qui a effectué les analyses SIMS.

Merci à Ghaouti Bentoumi pour son aide avec les mesures de PL.

Merci à Jean-Philippe Masse, du laboratoire $(CM)^2$ pour son aide avec les mesures de TEM.

Merci à Gianluigi Botton de McMaster University de m'avoir permis d'aller faire des mesures dans son laboratoire et pour les magnifiques images que j'ai rapportées d'Hamilton.

Je tiens également à remercier aux étudiants du groupe/bureau pour l'aide et les conseils, mais surtout pour le plaisir que j'ai eu à les côtoyer : Jean-Nic, Samuel, Cédrik, Simon, Carolyne, Carla, Stéphane, Louis-François, Martin et Louis.

Enfin, merci à Marie-Noël, Albert, Maureen (et Balboa), Christine, Marie-Line et à ma famille, François, Gilles et Reine, pour leur amitié et leur soutien.

RÉSUMÉ

Les boîtes quantiques (BQ) d'InAs/InP ont été proposées pour l'application aux lasers à boîtes quantiques émettant à la longueur d'onde 1,55 µm, ainsi qu'aux photodétecteurs à rayonnements dans l'infrarouge lointain (10-20 µm). Ces BQ sont en général auto-assemblées dans le mode de croissance Stranski-Krastanov (les îlots se forment sur une couche de mouillage). La performance d'éventuels dispositifs utilisant des BQ auto-assemblées est limitée principalement par l'inhomogénéité en taille de ces dernières. Toutefois, il a été observé que l'empilement de plusieurs couches de BQ auto-assemblées améliorait l'uniformité de la taille et de la distribution latérale des îlots d'une couche à l'autre, grâce à l'auto-organisation tridimensionnelle (3D) de ceux-ci. Deux régimes d'auto-organisation ont été observés : l'alignement vertical (les BQ croissent les unes au-dessus des autres) et l'anti-alignement (les BQ germent à des positions latérales situées entre celles de la couche précédente). On peut tirer profit de l'alignement vertical des îlots afin de rapprocher suffisamment les BQ des différents plans pour provoquer leur couplage électronique. La recombinaison radiative se fait alors dans les îlots les plus gros, ce qui permet de réduire la dispersion en taille des BQ participant à l'émission.

Dans cette thèse, nous étudions la croissance des multicouches d'InAs(P)/InP(001), ainsi que l'impact de la structure des multicouches (épaisseur de la couche de séparation, densité surfacique et taille des îlots) sur l'auto-organisation 3D des BQ et sur leurs propriétés optiques. En particulier, nous avons trouvé une nouvelle stratégie pour obtenir une gamme variée de tailles et de densités d'îlots en perturbant la cinétique de croissance. Ensuite, nous avons identifié un critère simple permettant de contrôler le type d'organisation obtenu. Finalement, nous avons montré que les BQ de plus grande taille ne sont pas alimentées efficacement en porteurs de charge par la couche de mouillage et que l'excitation des trous vers le deuxième niveau des trous lourds est le principal processus activé menant à la recombinaison non-radiative.

Nous avons effectué la croissance des échantillons par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques. Comme la morphologie de la première couche d'îlots déposée influence le type d'organisation obtenu, nous avons d'abord procédé à la croissance d'îlots sans couche d'encapsulation, afin de trouver les conditions de croissance permettant de varier efficacement la taille des îlots et leur densité. Cependant, comme la morphologie est principalement contrôlée par la cinétique, il existe une forte corrélation entre ces deux paramètres pour les nanostructures auto-

assemblées, peu importe les paramètres de croissance utilisés (flux d'organométalliques, température, taux de croissance, etc.) : la densité diminue lorsque la taille augmente. Nous avons cependant trouvé que la présence de traces d'oxygène dans le réacteur perturbe la cinétique des atomes sur la surface de croissance de manière unique et constitue un paramètre supplémentaire pour le contrôle de la morphologie finale des échantillons : on peut alors obtenir une faible densité d'îlots de petite taille, sans toutefois affecter la qualité optique des échantillons.

En découplant ainsi la taille des îlots de leur densité, nous avons montré que c'est la densité surfacique des îlots, plutôt que leur taille, qui a l'impact le plus important sur le type d'organisation obtenu. Nous avons en effet trouvé qu'avec l'augmentation du ratio *H/D* entre l'épaisseur de la couche de séparation *H* et la distance latérale *D* entre les îlots, nous obtenons une apparition séquentielle des différents régimes d'auto-organisation : alignement vertical des îlots, anti-alignement et germination non corrélée avec les couches précédentes. La transition entre les régimes aligné et anti-aligné survient pour une valeur de *H/D* située entre 0,3 et 0,4. Ce résultat peut être généralisé à une variété de combinaisons de matériaux (InGaAs/GaAs, Ge/Si et PbSe/PbEuTe). Nous l'avons validé à l'aide de calculs théoriques de l'énergie de déformation dans la couche de mouillage basés sur la méthode de Keating qui ont menés à un pseudo-diagramme de phase permettant de séparer les deux régimes d'organisation corrélés : la transition entre les régimes alignés et anti-aligné survient pour une valeur critique de *H/D* qui augmente légèrement avec *b/D*, le ratio entre la largeur de la base (*b*) des îlots et *D*.

Les multicouches avec des couches de séparations minces, inférieures à 10 nm, sont systématiquement dans le régime aligné. À cause de l'augmentation de la taille des îlots, la déformation dans les barrières d'InP augmente d'une couche et l'autre et leur qualité cristalline en est affectée. Dans des conditions extrêmes, nous avons même observé que certaines des couches supérieures ne se formaient pas ou étaient incomplètes et que le nombre de couches qu'il est possible de croître dépendait fortement de l'épaisseur de la couche de séparation nominale : une à deux pour $H \approx 3$ nm, deux à quatre pour $H \approx 5$ nm et trois à cinq pour $H \approx 10$ nm.

Finalement, nous avons étudié la dépendance en température de la photoluminescence (PL) de multicouches de boîtes quantiques d'InAs/InP comportant des couches de séparation minces d'épaisseur nominale variant entre 2,5 et 25 nm émettant dans la région spectrale 0,6-0,85 eV. Tout d'abord, l'émission provenant des BQ subsiste à 300 K ; l'intensité intégrée est

alors supérieure à 20% de la valeur à basse température, dû à une grande énergie de confinement des porteurs de charge, qui empêche leur fuite hors des BQ. Nous avons observé que le comportement en température des échantillons différait selon la région spectrale d'émission. Lorsque la luminescence provenant des BQ se situe entre 0,7 et 0,85 eV, le décalage en température est près de celui attendu pour une BQ individuelle. Cependant, lorsqu'une partie importante du spectre se situe à des énergies inférieures à 0,7 eV, le décalage en température de la luminescence provenant d'un large ensemble est alors inférieur à celui d'une BQ individuelle, dû à la combinaison de deux effets qui favorisent l'émission provenant des îlots de plus petite taille : i) les porteurs de charge capturés par les couches de mouillage sont préférentiellement transférés aux BQ les plus minces, dont l'énergie d'émission est supérieure à 0,7 eV; ii) l'intensité de la PL provenant des boîtes les plus épaisses diminue rapidement avec la température, dû à la proximité du premier état excité des trous lourds, à partir duquel la recombinaison radiative est interdite avec les électrons dans l'état fondamental. Ces deux processus ont pu être identifiés grâce à la combinaison de mesures de PL en fonction de la température (entre 10 et 300 K) et d'un modèle d'équations de transferts basé sur la discrimination des contributions aux spectres des BQ de différentes épaisseurs par des calculs simples des niveaux d'énergie des porteurs en fonction de la température (dans l'approximation de la masse effective). D'autre part, nous avons observé que pour de minces couches de séparation (inférieures à ~ 7nm) l'augmentation du nombre de périodes dans la multicouche change la dynamique des porteurs de charge et mène, à basse température, à une augmentation du transfert de porteurs de charge à partir des couches de mouillage vers les BQ. Finalement, nous avons observé du couplage entre les îlots de différents plans seulement pour des couches de séparation de moins de 3 nm d'épaisseur nominale.

ABSTRACT

InAs/InP quantum dots (QDs) have been proposed for application to quantum dot lasers emitting at 1.55 µm wavelength and to photodetectors for far infrared radiation (10-20 µm). Such QDs are generaly self-assembled in the Stranski-Krastanov growth mode (the islands are formed on a wetting layer (WL)). The performance of devices based on self-assembled QDs is mainly limited by their size inhomogeneity. However, it was observed that the stacking of multiple layers of self-assembled QDs improves the uniformity of the size and lateral distribution of the islands from one layer to another, through their three-dimensional (3D) self-organization. Two self-organization regimes have been observed: vertical alignment (the QDs grow one above the other) and anti-alignment (the QDs nucleate at lateral positions located between those of the previous layer). One can take advantage of the vertical alignment of islands to bring the QDs of the various planes close enough to induce electronic coupling between them. As a result, radiative recombination occurs in the larger islands, which leads to a reduction of the QD-size dispersion participating in the emission.

In this thesis, we study the growth of InAs(P)/InP(001) multilayers and the impact of their structure (spacer layer thickness, surface density, and island size) on the self-organization of the QDs and their optical properties. In particular, we have found a new strategy to obtain a large variety of island sizes and densities by perturbing the growth kinetics. We have also found a simple criterion to control the type of organization obtained. Finally, we have shown that the charge carriers are not transferred efficiently from the WL to the larger QDs and that the excitation of holes to the second heavy-hole levels is the dominant activated process leading to non-radiative recombination.

The samples were grown by metalorganic vapor phase epitaxy. Since the morphology of the first deposited layer of islands influences the type of 3D organization obtained, we have first found the growth conditions allowing the drastic variation of the island size and areal density of uncapped samples. However, there is a strong correlation between these two parameters for self-assembled nanostructures, regardless of the growth parameters used (organometallic precursor flows, temperature, growth rate, etc.), since the morphology is mainly controlled by the growth kinetics: the density decreases as the size increases. However, we have found that the presence of oxygen traces in the reactor disturbs the kinetics of atoms on the growth surface in a unique way,

and constitutes an additional parameter to control the final morphology of samples. One can therefore obtain low density of small islands, without affecting the optical quality of the samples.

Using this strategy to decouple the island size and density, we have showed that the island surface density has a major impact on the 3D organization type obtained, as opposed to the island size. Indeed, we have found that when increasing the H/D ratio between the thickness of the spacer layer H and the lateral distance D between the islands, we obtain a sequential appearance of the different self-organization regimes: vertical alignment, anti-alignment, and germination uncorrelated with the preceding layers. The transition between the aligned and the anti-aligned regimes occurs for a H/D value ranging between 0.3 and 0.4. This result can be generalized to a variety of material combinations (InGaAs/GaAs, Ge/Si and PbSe/PbEuTe). We have validated this result using theoretical calculations of the WL strain energy based on the method of Keating to establish a pseudo-phase diagram that separates the two regimes of correlated organization: the transition between the aligned and anti-aligned regimes occurs for a critical value of H/D that increases slightly with b/D, the ratio between the width of the island base (b) and D.

For thin spacer layers of less than 10 nm, the QDs are systematically vertically aligned in multilayers. Since the island size increases from one layer to the next, the strain in the InP barriers increases throughout the multilayer and their crystalline quality deteriorates. Under extreme conditions, we have even observed that some of the upper layers did not form or were incomplete, and that the number of layers that can form depends strongly on the nominal thickness of the spacer layer: one to two for $H \approx 3$ nm, two to four for $H \approx 5$ nm, and three to five for $H \approx 10$ nm.

Finally, we have studied the temperature dependence of photoluminescence (PL) spectra from multilayers of InAs/InP quantum dots with thin spacer layers, of nominal thickness ranging between 2.5 and 25 nm and emitting in the 0.6-0.8 eV spectral region. First, the emission from the QDs remains strong at 300 K: the integrated intensity is greater than 20% of the low temperature value. This is due to high energy confinement of charge carriers, which prevents their escape out of the QDs. We have observed that the temperature behavior of the sample luminescence differs as a function of the spectral range of emission. When the QDs emit at energies situated between 0.7 and 0.85 eV, the temperature induced redshift of the luminescence is close to that expected for a single QD. However, if a significant part of the spectrum lies at

energies smaller than 0.7 eV, the temperature induced shift of the luminescence arising from a large ensemble of nanostructures is then smaller than that of an individual QD. This is due to the combination of two effects, that favor the emission from smaller islands: i) the charge carriers captured by the wetting layers are preferably transferred to the thinnest QDs, whose emission energy is higher than 0.7 eV; ii) the PL intensity coming from the thicker dots decreases rapidly with temperature, due to the proximity of the first excited heavy hole states, from which radiative recombination is forbidden with the electrons in the ground state. Both processes have been identified through the analysis of temperature-dependent PL measurements (between 10 and 300 K) using a rate-equation model that depends on QD size. The discrimination of the contributions to the spectra of each family of QDs of the same thickness is achieved through simple calculations of the carrier energy levels as a function of temperature (in the effective mass approximation). In addition, we have observed that increasing the number of periods in thin spacer multilayers (spacer thinner than ~ 7 nm) changes the dynamics of charge carriers and leads to an increase of carrier transfers from the wetting layer to the QDs at low temperature. Finally, we have observed vertical coupling between islands of different planes only for spacer layers of nominal thickness smaller 3 nm.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE iii

REMERCIEMENTS iv

RÉSUMÉ vi

ABSTRACT ix

TABLE DES MATIÈRES xii

LISTE DES TABLEAUX xvii

LISTE DES FIGURES xix

LISTE DES FIGURES xix

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS xxix

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS xxix

LISTE DES ANNEXES xxxiv

CHAPITRE 1 INTRODUCTION 1

1.1 Intérêts et applications des boîtes quantiques auto-assemblées 1

1.2 Défis associés à l'intégration des boîtes quantiques auto-assemblées d'InAs/InP à des dispositifs 2

1.2.1 Inhomogénéité des boîtes quantiques auto-assemblées 2

1.2.2 Défis reliés à la croissance pour le système de matériaux InAs/InP 4

1.3 Objectifs et organisation de la thèse 4

CHAPITRE 2 ÉTAT DES CONNAISSANCES 6

2.1 Épitaxie de boîtes quantiques auto-assemblées d'InAs/InP 6

2.1.1 Croissance Stranski-Krastanov : arguments thermodynamiques 7

2.1.2 Aspects cinétiques 8

2.1.3 Échange As/P pour les hétérostructures InAs/InP 10

2.2 Auto-organisation des boîtes quantiques.....11

2.2.1 Variations structurales du substrat 11

2.2.2 Auto-organisation dans les multicouches.....11

2.3 Propriétés optiques des multicouches de boîtes quantiques de matériaux III-V....17

2.3.1 Luminescence dans des multicouches de faible période.....17

2.3.2 Émission en fonction de la température 20

2.3.2.1 Cas d'une seule couche 20

2.3.2.2 Comportement en température des multicouches.....23

2.4 Synthèse 24

CHAPITRE 3 TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES 26

3.1 Épitaxie des échantillons d'InAs/InP 26

3.1.1 Épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOVPE).....26

3.1.2 Système utilisé.....28

3.1.3 Préparation des substrats 28

3.1.4 Conditions de croissance de l'InAs et de l'InP 29

3.1.4.1 Séquences d'interruption de croissance.....29

3.2 Caractérisation structurale.....31

3.2.1 Microscopie électronique en transmission (TEM) 31

3.2.1.1 Imagerie en illumination parallèle (TEM standard) 32

3.2.1.2 Microscopie électronique en transmission à balayage (STEM) en fond sombre avec un détecteur à angle élevé : contraste chimique.....37

3.2.1.3 Préparation des échantillons 38

3.2.2 Microscopie à force atomique (AFM).....39

3.2.3 Diffraction des rayons X à haute résolution.....40

3.3 Caractérisation de l'émission de photons par photoluminescence.....41

3.4 Caractérisation chimique par spectroscopie de masse des ions secondaires en temps de vol (TOF-SIMS).....42

CHAPITRE 4 AUTO-ASSEMBLAGE D'ÎLOTS DE INAS/INP ET LEUR AUTO-ORGANISATION DANS LES MULTICOUCHES 44

4.1 Morphologie des îlots dans les couches simples.....45

4.1.1 Corrélation entre la taille et la densité des îlots 45

4.1.1.1 Température et couverture d'InAs.....46

4.1.1.2 Taux de croissance et rapport V/III 49

4.1.2 Impact de traces d'oxygène sur l'auto-assemblage.....52

4.1.2.1 Perturbation de la cinétique de croissance.....53

4.1.2.2 Détection de l'incorporation d'oxygène par spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS).....56

4.1.3 Rugosité de la couche de mouillage en fonction de la taille des îlots.....60

4.1.4 Synthèse 61

4.2 Croissance de multicouches et auto-organisation tridimensionnelle des îlots 62

4.2.1 Auto-organisation dans les multicouches et transition entre les régimes aligné et anti-aligné.....64

Article 1 : *Self-organization of InAs/InP quantum dot multilayers: Pseudophase diagram describing the transition from aligned to antialigned structures* 64

4.2.1.1 Résumé 65

4.2.1.2 Abstract.....65

4.2.1.3 Letter.....65

4.2.2 Comparaison avec les autres systèmes de matériaux 73

4.2.3 Évolution de la taille et de la forme des îlots dans les multicouches d'îlots alignés verticalement.....76

4.2.4 Croissance de multicouches avec des couches de séparation minces 78

4.2.5 Synthèse 80

CHAPITRE 5 EFFET DE LA STRUCTURE SUR LA LUMINESCENCE ET LA DYNAMIQUE DES PORTEURS DE CHARGE DANS DES MULTICOUCHES DE BOÎTES QUANTIQUES D'INAS/INP 82

5.1 Dynamique des porteurs de charge en fonction de la taille des boîtes quantiques 82

5.2 Dynamique des porteurs de charge dans des multicouches de boîtes quantiques émettant dans la région spectrale 0,6-0,8 eV 87

5.2.1 Dynamique des porteurs de charge en fonction de la température dans des multicouches d'InAs(P)/InP de faible période : dépendance de la taille des îlots 87

Article 2 : *Temperature dependence of the photoluminescence spectra from InAs(P)/InP multilayers containing thick quantum dots: Dot-size-dependent carrier dynamics* 87

5.2.1.1 Résumé 88

5.2.1.2 Abstract.....88

5.2.1.3 Introduction 89

5.2.1.4 Experimental Details 92

5.2.1.5 Results 94

5.2.1.6 Discussion.....99

5.2.1.7 Conclusion.....115

5.2.1.8 Acknowledgments 116

5.2.2 Multicouches de faible période : résultats supplémentaires.....116

5.2.2.1 Distribution des porteurs selon la taille des boîtes quantiques : basse température versus température ambiante.....117

5.2.2.2 Effet de la densité de puissance d'excitation.....122

5.2.3 Effet de l'épaisseur de la couche de séparation.....128

5.2.4 Effet de la rugosité de la couche de mouillage.....132

5.3 Région d'émission de 0,7 à 0,9 eV (à basse température) 139

5.4 Synthèse et discussion.....143

CHAPITRE 6 DISCUSSION GÉNÉRALE, CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .. 146

6.1 Résumé des principaux résultats 146

6.2 Discussion générale.....149

6.3 Perspectives et recommandation 152

6.3.1 Étude fondamentale des hétérostructures quantiques et spectroscopie.....153

6.3.2 Science des matériaux et croissance.....155

6.3.3 Application aux lasers à boîtes quantiques 155

RÉFÉRENCES 157

ANNEXES……..171

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 4-1 : Conditions de croissance pour les échantillons sans couche d'encapsulation des séries présentées à la figure 4-4 : température T_s et temps de dépôt t_{InAs} de la couche d'InAs, pression P dans le réacteur et flux des précurseurs. Couverture nominale θ_{nom} évaluée à partir du taux de croissance d'InP d'un échantillon de la même série (voir annexe 1). Estimé de la couverture équivalente au volume d'InAs réel $\theta_{équi}(0,15)$ à partir des mesures d'AFM (hauteur moyenne et densité des îlots), en considérant un rapport d'aspect de 0,15 et une couche de mouillage de 2 MC ; rapport d'aspect $RA_{équi}$ et diamètre $b_{équi}$ correspondant requis pour obtenir $\theta_{équi} \approx \theta_{nom}$ (en considérant 2 MC planes), ainsi que la comparaison avec le diamètre moyen mesuré par AFM b_{AFM}. Les échantillons surlignés en gris sont ceux qui ne présentaient pas d'îlots distinguables à l'AFM. Pour QD68, 72 et 74, les incertitudes sur les mesures de la hauteur moyenne et de la densité par AFM est trop importante pour estimer $\theta_{équi}$. Ces derniers, comme les échantillons surlignés, ne sont donc pas inclus dans le graphique de la figure 4-4 47

Table 5-1 : Parameters used to fit Eq. (1) to the data of Fig. 2 for the integrated intensity emitted from the wetting layer (WL) and for the total emission integrated intensity (Total). The values of E_a are given with a 95% confidence interval. The confidence intervals (in brackets) for C are delimited by the values minimizing the least-mean square residue for the two E_a confidence boundaries.....98

Tableau 5-2 : Pour les échantillons de la série QD112-115, avec H = 4,3 nm et N est variable : décalage du maximum d'intensité du signal des boîtes quantiques entre 10 et 293 K ; familles dont l'énergie est incluse dans la largeur à mi-hauteur (LMH) à 10 et 293 K ; ratio entre les intensités provenant des CM et des BQ à 10 K ; ratio des intensités provenant des BQ à température ambiante et à 10 K ; ratio des intensités totales à 293 K et à 10 K.....137

Tableau A1-1 : Conditions de croissance pour les échantillons sans couche d'encapsulation des séries présentées au tableau 4-1 et à la figure 4-4, avec la valeur du taux de croissance utilisé, faisant référence aux échantillons multicouches et/ou avec couche d'encapsulation de la même série dont nous avons mesuré le taux de croissance par XRD (présentés au tableau A1-2).....171

Tableau A1-2 : Conditions de croissance des échantillons (multicouches et/ou échantillons avec couche d'encapsulation) servant à mesurer les taux de croissance utilisés dans les tableaux 4-1 et A1-1 (colonnes 2 à 7). Taux de croissance r_g d'InP des couches de séparation (*sép*) ou de la couche d'encapsulation (*cap*) mesurés par XRD et par TEM (colonnes 8 et 9). Un « X » indique pour le TEM que la mesure n'a pas été faite tandis que dans le cas du XRD, il signifie que les courbes de diffraction n'ont pas pu être simulées de manière satisfaisante. Pour les couches d'encapsulation, le taux de croissance $r_g(n_{cap})$ indiqué est celui à 600 °C, calculé à partir du $r_g^{sép}$ du même échantillon. Pour $r_g(99_{sép})$, nous avons utilisé $< r_g^{600°C}/r_g^{500°C} >$ = 1,2 (provenant de la moyenne des ratios contenus dans les colonnes 10 et 11).....173

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Représentation schématique des régimes d'auto-organisation dans les multicouches : a) alignement vertical et b) anti-alignement des îlots d'un plan à l'autre. La matrice (InP dans notre cas) est représentée en gris foncé, tandis que le matériau constituant les BQ (InAs ici) est en gris pâle. 3

Figure 2-1 : Représentation schématique de la rugosité de surface induite par la relaxation de l'énergie de déformation élastique accumulée dans la couche épitaxiale (gris clair) lors de la croissance sur le substrat (gris foncé). 8

Figure 2-2 : Pour des couches d'InAs déposées par MOVPE sur un substrat d'InP(001), les paramètres suivants, mesurés par AFM, sont présentés en fonction de la température du substrat durant le dépôt d'InAs d'une durée de 3 s (cercles), 6 s (carrés) et 12 s (triangles) : diamètre moyen d_{avg}, hauteur moyenne des îlots cohérents h_{small}, densité surfacique ρ_s et fraction de la surface occupée par les îlots R_s. [30] 9

Figure 2-3 : Image de microscopie électronique en transmission en vue transversale de cinq couches de BQ d'InAs séparées par 36 MC de GaAs(001). [69] 12

Figure 2-4 : Déformation à la surface ε en fonction de la position latérale x (exprimée en unités d'épaisseur de la couche de séparation L), calculée pour des inclusions sphériques, supposées beaucoup plus petites que la distance les séparant et que la dimension de la couche de séparation. Les flèches du bas et du haut indiquent respectivement les positions des BQ enfouies et des sites de germination préférentiels pour la prochaine couche. [16] ... 13

Figure 2-5 : a) Vue transversale en microscopie électronique en transmission d'un super-réseau de 100 périodes de BQ de $PbSe/Pb_{1-x}Eu_xTe(111)$ présentant un empilement de type CFC (ABCABC). b) Vue plane montrant un ordre hexagonal pour la 100e couche. [19] 13

Figure 2-6 : Angle α d'alignement des îlots par rapport à la direction de croissance en fonction de l'anisotropie élastique $A = Y<111>/Y<100>$ de la matrice pour les surfaces a) (001) et b) (111), selon le calcul de l'énergie de déformation élastique causée par un îlot ponctuel enfoui dans une matrice semi-infinie. Les lignes pointillées représentent la transition entre un alignement vertical ou alterné selon le schéma. [71] 15

Figure 2-7 : Alignement oblique des îlots de Ge dans une matrice de Si(100). [22] 16

Figure 2-8 : Spectres de photoluminescence à basse température pour une et trois couches (avec différentes épaisseurs (*d*) de la couche de séparation) de boîtes quantiques d'InP/GaInP/GaAs, montrant la diminution de la largeur à mi-hauteur et le décalage vers les basses énergies du pic d'émission. [17] 18

Figure 2-9 : Spectres de photoluminescence à basse température pour deux couches de boîtes quantiques d'InAs, la première d'une épaisseur nominale de 1,8 monocouche (MC) et la seconde de 2,4 MC, avec différentes épaisseur (d_{sp}) de la couche de séparation de GaAs. [80] 19

Figure 2-10 : Spectres de photoluminescence à 10 K pour une série de multicouches de boîtes quantiques d'In(Ga)As séparées de 10 nm de GaAs, pour laquelle le nombre de couches varie. L'insert présente la largeur à mi-hauteur des spectres en fonction de la température. [26] 20

Figure 2-11 : a) Variation additionnelle à celle de la largeur de bande interdite de l'InAs de l'énergie du pic d'émission en fonction de la température (la relation de Varshni avec les paramètres de Fang *et al*. [95] (α = 0,276 meV/K et β = 83 K) a été soustraite de la variation mesurée). Dépendances en température de b) la largeur à mi-hauteur et c) l'intensité intégrée relative du pic de photoluminescence pour les échantillons 592 (E_p(10 K) = 1,105 eV) et 617 (E_p(10 K) = 1,23 eV). [93] 22

Figure 2-12 : Comportement en température de la photoluminescence pour les échantillons présentés à la figure 2-9 : énergie du pic d'émission à gauche, largeur à mi-hauteur au centre et intensité intégrée relative à droite. [80] 23

Figure 3-1 : Séquences d'interruption de croissance lors des changements de matériau déposé. Les traces solides (en noire) représentent les périodes où le flux d'un précurseur est introduit dans le réacteur. 30

Figure 3-2 : Imagerie TEM en fond a) clair; b) sombre; c) sombre centré. [108] 32

Figure 3-3 : Comparaison, pour un même échantillon en vue transversale, entre les images obtenues en utilisant (a) le contraste de diffraction en illumination parallèle (fond clair avec **g** = 002, près de l'axe de zone [110]) et (b) le contraste chimique en STEM (fond sombre, avec détecteur annuaire à angle élevé). 35

Figure 3-4 : Îlots d'InAs/InP présentant le contraste des lobes en fond clair pour $\boldsymbol{g}$ = 220 près de l'axe de zone [001], avec le vecteur $\boldsymbol{l}$ décrivant le contraste des lobes. 36

Figure 3-5 : Les différents types de franges de Moiré. À gauche : franges de translation, pour des paramètres de maille d_1 et d_2 légèrement différents. Au centre : franges de moiré de rotation: l'angle α entre les deux réseaux est non nul. À droite : Cas mixte: $d_1 \neq d_2$ et $\alpha \neq 0$. [108] ...37

Figure 3-6 : Schéma d'opération du STEM : à gauche, imagerie en fond clair (BF) et à droite, imagerie en fond sombre (DF) à l'aide d'un détecteur annulaire. [108] 38

Figure 4-1 : Images AFM (1×1 μm^2) pour un dépôt d'InAs à 500 °C de a) 5 s, b) 6 s, c) 12 s et d) pour une croissance d'InAs à 550 °C de 12 s (QD68, 62, 61 et 51). L'échelle en tons de gris a une étendue Δz (différence de hauteur entre les niveaux blanc et noir). 48

Figure 4-2 : Image TEM en vue plane montrant un îlot incohérent présentant un contraste de franges de Moiré, près de l'axe de zone [001] (QD45 : 600 °C – 6 s). 49

Figure 4-3 : Images AFM (0,5×0,5 μm^2; Δz = 10 nm) pour un dépôt d'InAs à 500 °C. Les temps de dépôt (en secondes), les rapports V/III et les flux ϕ_{In} d'indium sont indiqués pour chacun des échantillons (a) QD68, b) QD73, c) QD74 et d) QD72). 51

Figure 4-4 : Relation entre la densité et la taille des îlots auto-assemblés pour les séries présentées au tableau 4-1. Les échantillons appartenant à une même série, identifiée entre crochets, sont reliés par des traits (pointillés lorsque T_s diffère). La couverture nominale (en MC) est donnée pour chaque point, avec entre parenthèse le numéro de l'échantillon, sauf s'il est le seul élément de sa série représenté dans le graphique. 54

Figure 4-5 : Profils SIMS de l'échantillon QD68 (série 1), normalisés selon le niveau du phosphore, pour les ions secondaires suivants : a) In^-, P^-, As^-, O^- et OH^-; b) PO^-, PO_2^-, PO_3^-, AsO^-, AsO_2^-, AsO_3^-. La flèche indique l'interface couche tampon/substrat. 57

Figure 4-6 : Pour QD101 de la série 3 (a) et d)), QD113 de la série 4 (b) et e)) et un substrat de référence (c) et f)), profils SIMS, normalisés selon le niveau du phosphore, des ions secondaires suivants : a)-c) In^-, P^-, As^-, O^- et OH^-; d)-f) PO^-, PO_2^-, PO_3^-, AsO^-, AsO_2^-, AsO_3^-. 59

Figure 4-7 : Images AFM (1×1 μm^2; Δz = 10 nm) pour un dépôt d'InAs de a) 6 s à 500 °C, b) 9 s à 500 °C et c) 6 s à 550 °C (QD116, 118 et 119). 61

Figure 4-8 : HAADFD STEM images ([110] zone axis) of two samples showing a) vertical alignment (H = 21 nm) and b) antialignment of islands (H = 38 nm). The inset in (a) presents a typical truncated pyramidal island. 68

Figure 4-9 : Pseudo-phase diagram showing experimental results for VA, AA, and uncorrelated (UC) stacking, with spacer thickness values (in nm). The error bars correspond to the standard deviations. Calculated critical points (○) are presented with linear fit for the VA-AA transition. 69

Figure 4-10 : Hydrostatic strain distribution (normalized, blue is minimum) for D = 60 ML (24.9 nm), b = 32 ML (13.3 nm), h = 8 ML (2.4 nm), and spacers H of a) 19 ML (5.6 nm) and b) 59 ML (17.3 nm). c) Differences in the surface misfit strain $\Delta\varepsilon_s$ between an antialigned (*A1-A3*) and the aligned (*C*) position on the surface vs. $\alpha = H/D$ near the transition VA-AA. The inset shows the geometry of the structures used in the simulations and the positions of points *A1-A3* and *C* on the surface.....72

Figure 4-11 : Comparaison entre nos résultats et ceux trouvés dans la littérature pour d'autres matériaux dans un pseudo-diagramme de phase fonction de l'épaisseur de la couche de séparation H et α, le ratio entre H et la distance de séparation latérale D entre les îlots (centre-à-centre). 74

Figure 4-12 : Pseudo-diagramme de phase calculé par Pan *et al.* [114] 75

Figure 4-13 : Image STEM prise avec un HAADFD sur l'axe de zone [110] correspondant à l'image de la figure 4-8 a) prise avec un plus fort grossissement et montrant l'évolution de la forme des îlots d'une couche à l'autre à partir d'une pyramide comportant des facettes (113) à un dôme sur les couches supérieure. On observe l'apparition d'une nouvelle facette, (111), à la troisième couche. 77

Figure 4-14 : Image STEM prise avec un HAADFD sur l'axe de zone [110] pour l'échantillon avec H = 68 nm (QD83). Les îlots des couches supérieures présentent de la relaxation plastique. 77

Figure 4-15 : Images STEM prises avec un HAADFD sur l'axe de zone [110] d'une bicouche (QD140) avec une épaisseur nominale de la couche de séparation de 2,6 nm, montrant a) une région ne comportant qu'une seule couche d'InAs et b) une région contenant en partie une seconde couche. 79

Figure 4-16 : Image STEM prise avec un HAADFD sur l'axe de zone [110] d'un échantillon pour lequel nous avons nominalement déposé sept plans d'InAs séparés de 11 nm d'InP (QD71). 79

Figure 4-17 : Image STEM prise avec un HAADFD sur l'axe de zone [110] d'un échantillon (QD147) pour lequel nous avons nominalement déposé quatre plans d'InAs séparés de 6 nm d'InP. 80

Figure 5-1 : Diagramme de bandes schématique pour l'hétérostructure InP/InAs/InP non-dopée à 0 K, pour des puits d'InAs d'épaisseur de 4 MC (à gauche); de 2 MC, l'épaisseur approximative de la couche de mouillage (au centre); 8 MC (à droite). Les niveaux d'énergie fondamentaux pour les électrons (e1) et les trous (trous lourds, hh1) sont indiqués en rouge et les bandes de conduction et de valence, supposées abruptes et tenant compte de la contrainte, sont tracées en noir. La largeur de bande interdite contrainte (E_g^{contr}) qui en résulte est indiquée. La largeur de bande interdite (E_g) de l'InAs massique et les puits quantiques associés à des couches d'InAs non-contraintes (en gris) sont également montrés. Les niveaux excités confinés existant sont indiqués : le premier niveau du trou léger (lh1), en orange, et le deuxième niveau du trou lourd (hh2), en vert. 84

Figure 5-2 : Différences d'énergie entre le niveau fondamental de l'électron (e1) et les trois premiers niveaux des trous calculés pour l'hétérostructure InP/$InAs_{1-x}P_x$/InP à 0 K : le niveau fondamental du trou (hh1), le deuxième niveau du trou lourd (hh2) et le premier niveau du trou léger (lh1). Les détails du calcul sont donnés à la section 5.2.1.6.1. Les résultats sont présentés pour deux compositions : a) $x = 0$ et b) $x = 0,1$ 85

Figure 5-3 : Temperature dependence of the photoluminescence spectra (shifted for visualization) for samples with a) one, b) two, and c) four QD layers. The arrows indicate the characteristic peaks followed in Fig. 5-5 (peaks of maximum intensity in the case of A, D, and E). 93

Figure 5-4 : Temperature dependence of the PL integrated intensity from QDs (triangles) and WL (squares) for the a) one, b) two, and c) four-layer samples. The circles in (a) and (b)

represent the total intensity, *i.e.* the sum of the QD and WL signals. The solid lines correspond to fits of Eq. (5-1) to the data with parameters presented in Table 5-1. 95

Figure 5-5 : Energy of the characteristic peaks labeled in Fig. 5-3 as a function of temperature: a) Maximum peak A (circles) and shoulder B (triangles) from the spectra of the single-layer sample, b) Peaks D (max.) (circles) and C (triangles) from the bilayer sample, and c) Maximum peak E from the four-layer sample spectra. The color stripes correspond to the normalized PL intensity data as a function of energy (see color scale above) for each temperature at which a spectrum has been measured. The increase of the full width at half maximum with temperature for the QD emission can be visually followed. The gray and white curves represent the calculated results for $InAs_{0.905}P_{0.095}$ quantum well layers of an integer number of MLs (indicated below the line for the first five ones). Solid and dotted lines (and colors) alternate for clarity. 101

Figure 5-6 : Absolute experimental emission intensity from a specified QD family as a function of temperature, considering the redshifts calculated for an $InAs_{0.905}P_{0.095}$ quantum well of the same thickness (gray and white curves in Fig. 5-5). The family index is given next to each curve. The lines (dotted for families of index equal or higher to that of the family of maximum intensity at low temperature) are a guide for the eyes. 105

Figure 5-7 : Carrier transfer scheme proposed for the multiple-layer InAs/InP QD system and corresponding to the rate equation model of Eqs. (5-2) to (5-5). The incident optical power density is represented by *P*. The alphabetic *indices* correspond to the following elements of the heterostructures, that are populated with a density n_x of carrier pairs (or excitons): the InP barriers (B), the WL (W), the traps (2D islands) that confine carriers in the WL (T), the fundamental levels of a subset *i* of QDs of the same height (Q_i), and their nearest excited state (E_i). The radiative and the non-radiative recombination rates are represented respectively by the R_x and N_x coefficients. The transfer coefficients T_n are: T_1, between the barriers and the WL, $T_2 = \sum_i t_{2i}$ between the barriers and the QDs (transfer rates being different for each subset *i*), and $T_3 = \sum_i t_{3i}$ between the WL and the QDs. The trapping rate of the carriers in the WL is *L* and their rate of escape, which includes an energy barrier, is $B_1 = \Gamma_1 \exp(-E_{a1}/k_B T)$. For the QDs, the rate for the excitation to the nearest energy level is

$B_{2i} = \Gamma_{2i} \exp(-E_{a2i}/k_B T)$, where E_{a2i} corresponds to the energy separation between the ground and excited states, while the relaxation to the ground level occurs at a rate G_i.....107

Figure 5-8 : Data from Fig. 5-6 (b) for the bilayer sample reported on a relative intensity scale and their fit using Eq. (5-5). The family index is given next to each curve.....115

Figure 5-9 : Distribution normalisée de l'intensité de la PL selon les familles de boîtes quantiques d'$InAs_{0,905}P_{0,095}$ à 6 et 293 K, pour les multicouches (*N* périodes) QD144, 145 et 147 décrites à la section 5.2.1.4 avec de minces couches séparatrices d'épaisseur *H* : a) une seule couche d'InAs(P), b) bicouche avec $H = 4{,}3$ nm et c) $N = 4$ avec $H = 6{,}1$ nm. Comme à la figure 5-6, l'intensité pour chacune des familles, avant normalisation, correspond à l'intensité absolue du spectre de PL à l'énergie de la transition e1-hh1 calculée pour un puits quantique de même composition et de même épaisseur, à la température d'acquisition du spectre correspondant. Les spectres de PL ont été acquis avec un masque et une puissance laser de 500 mW.....119

Figure 5-10 : Distribution normalisée de l'intensité de la PL selon les familles de boîtes quantiques d'$InAs_{0,905}P_{0,095}$ à 5-6 K et à 293 K, pour les bicouches QD140-143 (mêmes conditions de croissance que QD144-147, données à la section 5.2.1.4), avec des couches de séparation d'InP d'épaisseur nominale de a) 2,6 nm, b) 6,1 nm, c) 13 nm et d) 26 nm. Comme à la figure 5-6, l'intensité pour chacune des familles, avant normalisation, correspond à l'intensité absolue du spectre de PL (figure 5-15) à l'énergie de la transition e1-hh1 calculée pour un puits quantique de même composition et de même épaisseur, à la température d'acquisition du spectre correspondant. Les spectres de PL ont été acquis avec un masque et une puissance laser de 500 mW. 120

Figure 5-11 : Image TEM en vue plane de l'échantillon comportant une couche simple dont la photoluminescence est présentée aux figures 5-3 a) et 5-9 a) (QD144). L'image a été prise en fond clair pour $\boldsymbol{g} = 220$, près de l'axe de zone [001].....121

Figure 5-12 : Photoluminescence (intensité normalisée) en fonction de la puissance du laser pour les échantillons de la figure 5-9 : a) la couche unique, b) la bicouche avec une couche séparatrice de 4,3 nm et c) quatre couches d'InAs(P) avec $H = 6{,}1$ nm . Les mesures ont été prises *sans masque* et en utilisant une lentille pour converger le faisceau. 123

Figure 5-13 : Intensité intégrée (I_{PL}) normalisée ($I_{PL}/ I_{PL}(P_{min})\cdot P_{min}$) de la PL provenant des BQ et de la CM en fonction de la puissance du laser pour les spectres acquis sans masque présentés à la figure 5-12. Les lignes ne servent que de guides. 125

Figure 5-14 : Spectres de photoluminescence à 6 et 293 K, en fonction de la puissance du laser pour les échantillons de la figure 5-9. Les mesures ont été prises avec un masque. 127

Figure 5-15 : Intensité normalisée de la photoluminescence pour les bicouches QD140-143, a) à basse température (5-6 K) et b) à 293 K. L'épaisseur nominale *H* de la couche séparatrice de chaque échantillon est indiquée au-dessus du spectre correspondant. Les mesures ont été prises avec un masque et une puissance laser de 500 mW. 129

Figure 5-16 : Image STEM prise avec un HAADFD sur l'axe de zone [110] de la bicouche avec $H = 26$ nm dont les spectres de PL sont présentés à la figure 5-15. 130

Figure 5-17 : Image AFM (1×1 µm^2; $\Delta z = 10$ nm) de la couche simple QD107, crue sans couche d'encapsulation dans les mêmes conditions que QD108-115, mais avec une couverture nominale de 10% inférieure. 133

Figure 5-18 : Intensité normalisée de la photoluminescence pour les multicouches (*N* périodes) QD112-115, avec une couche séparatrice de 4,3 nm a) à 10 K et b) à température ambiante. Les mesures ont été prises avec un masque et une puissance laser de 500 mW. 134

Figure 5-19 : Intensité normalisée de la photoluminescence pour les bicouches QD108-111, a) à 10 K et b) à température ambiante. L'épaisseur nominale *H* de la couche séparatrice de chaque échantillon est indiquée au-dessus du spectre correspondant. Les mesures ont été prises avec un masque et une puissance laser de 500 mW. 135

Figure 5-20 : Distribution normalisée de l'intensité de la PL selon les familles de boîtes quantiques d'$InAs_{0,905}P_{0,095}$ à 10 et 293 K, pour les multicouches (*N* périodes) QD112-115 avec minces couches de séparation d'épaisseur $H = 4,3$ nm : a) une seule couche d'InAs(P), b) bicouche, c) $N = 4$ et d) $N = 8$. Comme à la figure 5-6, l'intensité pour chacune des familles, avant normalisation, correspond à l'intensité absolue du spectre de PL (figure 5-18) à l'énergie de la transition e1-hh1 calculée pour un puits quantique de même composition et de même épaisseur, à la température d'acquisition du spectre correspondant. Les spectres ont été acquis avec un masque et une puissance laser de 500 mW. 138

Figure 5-21 : Intensité normalisée de la photoluminescence pour les bicouches QD121-124, a) à 10 K et b) 293 K. L'épaisseur nominale *H* de la couche séparatrice de chaque échantillon est indiquée au-dessus du spectre correspondant. Les mesures ont été prises avec un masque et une puissance laser de 500 mW. 140

Figure 5-22 : Distribution normalisée de l'intensité de la PL selon les familles de boîtes quantiques d'$InAs_{0,905}P_{0,095}$ à 10 et 293 K, pour les bicouches QD121-124, avec des couches de séparation d'InP d'épaisseur nominale de a) 2,4 nm, b) 5,6 nm, c) 12 nm et d) 24 nm. Les spectres ont été acquis avec un masque et une puissance laser de 500 mW. Comme à la figure 5-6, l'intensité pour chacune des familles, avant normalisation, correspond à l'intensité absolue du spectre de PL (figure 5-21) à l'énergie de la transition e1-hh1 calculée pour un puits quantique de même composition et de même épaisseur, à la température d'acquisition du spectre correspondant. 142

Figure 5-23 : Densité de probabilité de présence (fonction d'onde au carré) dans la barrière a) des électrons dans le niveau fondamental (e1), b) des trous dans le niveau fondamental (hh1) et c) des trous dans le premier état excité (hh2) pour différentes épaisseurs *L* de puits quantiques d'$InAs_{0,905}P_{0,095}$ (indiquées en monocouches à côté de la courbe correspondante). Les puits quantiques s'étendent entre -*L* et 0. 144

Figure 6-1 : Densité de probabilité de présence (fonction d'onde au carré) dans la barrière a) des électrons dans le niveau fondamental (e1) et b) des trous dans le niveau fondamental (hh1) pour différentes épaisseurs *L* de puits quantiques d'InAs/ $InGa_{0,47}As_{0,53}$ (indiquées en monocouches à côté de la courbe correspondante). Les puits quantiques s'étendent entre -*L* et 0. 154

Figure A3-1 : a) Schéma d'équations de transferts pour le système radiatif le plus simple, comportant un processus de pertes non-radiatives activées, représentées par le taux de transfert $B = \Gamma \exp(-E_a / k_B T)$, où Γ ($s^{-1}$) est une constante. Le système est alimenté par *P* porteurs par unité de temps, tandis qu'il perd $I_{PL} = Rn$ porteurs par unité de temps de manière radiative et $B \cdot n$ s^{-1} de manière non-radiative. b) Même système qu'en a), mais avec une sortie supplémentaire : une perte non-radiative non activée de $N \cdot n$ porteurs par unité de temps. 176

Figure A3-2 : Modèle détaillé représentant la dynamique des porteurs dans la couche de mouillage (CM). Cette dernière est séparée selon deux éléments : la couche plane de 2 MC et moins (contenant n_W paires de porteurs), ainsi que les îlots bidimensionnels de 3 MC (n_T paires de porteurs. Le coefficient de piégeage dans les îlots 2D de la CM est L, tandis que sa réciproque, B_1, contient une barrière énergétique ($B_i = \Gamma_i \exp(-E_{ai}/k_B T)$). Les coefficients de transfert à partir des barrières (population n_B) vers la CM et les BQ (n_Q paires de porteurs) sont T_1 et T_2, respectivement. Les taux de recombinaison radiative à partir de la CM et des BQ sont, dans l'ordre, R_T et R_Q. 179

Figure A3-3 : Modèle détaillé représentant la dynamique des porteurs dans les différentes familles de boîtes quantiques (BQ_i). Les coefficients de transferts vers le niveau $hh1_i$ à partir des barrières et de la CM sont respectivement t_{2i} et t_{3i}, avec $T_2 = \sum_i t_{2i}$ et $T_3 = \sum_i t_{3i}$. Les populations de paires de porteurs y sont séparées selon les deux premiers niveaux des trous, le niveau fondamental hh1 (population n_{Qi}) et le premier niveau excité hh2 (population n_{Ei}). L'excitation des trous se fait selon le coefficient $B_{2i} = \Gamma_{2i} \exp(-\Delta hh_i / k_B T)$, où $\Delta hh_i = hh_{2i} - hh_{1i}$, et le coefficient de relaxation vers le niveau fondamental est G_i. Les autres éléments sont présentés dans la légende de la figure A3-2. 181

Figure A4-1 : Ajustement de l'équation (5-5) aux données de la figure 5-6 a), reportées sur une échelle normalisée, pour l'échantillon à une couche (QD144) de l'article 2 182

Figure A4-2 : Ajustement de l'équation (5-5) aux données de la figure 5-6 c), reportées sur une échelle normalisée, pour l'échantillon à quatre couches (QD147) de l'article 2 183

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

Acronymes

2D	Bidimensionnel
3D	Tridimensionnel
AA	Anti-alignement
AFM	Microscopie à force atomique (*atomic force microscopy*)
BF	Fond clair (*bright field*)
BL	Bicouche (*bilayer*)
BQ	Boîte quantique
CBE	Épitaxie par faisceau chimique (*chemical beam epitaxy*)
CFC	Cubique faces centrées
CM	Couche de mouillage
CS	Cubique simple
DF	Fond sombre (*dark field*)
DI	Déionisé
e1	Niveau d'énergie fondamental des électrons
FWHM	Pleine largeur à mi-hauteur (*full width at half maximum*)
HAADFD	Détecteur annulaire en fond sombre à angle élevé *(high-angle annular dark-field detector*)
hh ; hh1 ; hh2	Trous lourds ; niveau d'énergie fondamental des hh ; premier niveau excité des hh
HR-XRD	Diffraction des rayons X à haute résolution (*high resolution X ray diffraction*)
KMC	Monte Carlo cinétique (*kinetic Monte Carlo*)
LBÉ	Largeur de bande d'émission
lh ; lh1	Trous légers ; niveau d'énergie fondamental des trous légers
LMH	Pleine largeur à mi-hauteur
LT	Basse température (*low temperature*)
MBE	Épitaxie par jet moléculaire (*molecular beam epitaxy*)
ML	Monocouche (*monolayer*)
MOCVD	*Metalorganic chemical vapor deposition*, aussi appelé MOVPE
MC	Monocouche

OM	Organométalliques
MOVPE	Épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (*metalorganic vapor-phase epitaxy*)
PL	Photoluminescence
PQ	Puits quantique
QD	Boîte quantique (*quantum dot*)
QW	Puits quantique (*quantum well*)
RT	Température ambiante (*room temperature*)
SIMS	Spectroscopie de masses des ions secondaires
SK	Stranski-Krastanov
SL	Couche simple (*single layer*)
slm	Litres standards par minutes
STEM	Microscopie électronique en transmission à balayage (*scanning transmission electron microscopy*)
TEM	Microscopie électronique en transmission (*transmission electron microscopy*)
TBAs	*Tert*-butylarsine
TBP	*Tert*-butylphosphine
TMIn	Triméthylindium
TOF	Temps de vol (TOF pour *time of flight*)
UC	Non corrélé (*uncorrelated*)
VA	Alignement vertical (*vertical alignment*)
VBO	Décalage de la bande de valence (*valence band offset*)
WL	Couche de mouillage (*wetting layer*)
XRD	Diffraction des rayons X

Symboles

a_H	Potentiel de déformation hydrostatique
$A1$; $A2$; $A3$	Position latérale médiane entre deux îlots enfouis selon : [010] ; [110] ; [$\bar{1}$10]
A	Anisotropie élastique
a_R ; a_S	Paramètre de maille de l'épicouche ; paramètre de maille du substrat
b	Largeur de la base de l'îlot

b	Potentiel de déformation en cisaillement
B_1	Coefficent de fuite îlots 2D → CM
B_{2i}	Coefficent de thermalisation niveau fondamental → niveau excité pour le sous-groupe de BQ i
c	Coefficient de dépendance quadratique d'un alliage ternaire sur la composition (*bowing parameter*)
c_{11}, c_{12}, c_{44}	Constantes de déformation élastique
C	Position centrale de la cellule de calcul, directement au-dessus du centre de l'îlot enfoui
D	Distance de séparation des îlots
D	Coefficient de diffusion
E_a	Énergie d'activation
E_g ; E_g^{ctr}	Énergie de bande interdite ; Énergie de bande interdite d'une couche contrainte
f	Désaccord de maille entre le substrat et l'épicouche
F	Facteur de structure d'un matériau
fn	Famille de BQ d'une épaisseur de n monocouche
$\mathbf{g}$	Faisceau diffracté en TEM
G_i	Coefficient de relaxation état excité → état fondamental pour la famille de BQ i
h	Hauteur de l'îlot
H ; H^{cr}	Épaisseur de la couche de séparation; H critique pour la transition VA-AA
I_0	Intensité à température nulle
I_{PL}	Intensité intégrée de la photoluminescence
$(i_{Qi})_j$; I_{Qi}	Intensité intégrée de la PL provenant des BQ du sous-groupe i de la j^e couche ; intensité de la PL provenant des BQ du sous-groupe i de toutes les couches
$(i_{QD})_j$; I_{QD}	Intensité intégrée de la PL provenant des BQ de la j^e couche ; intensité de la PL provenant des BQ de toutes les couches
$(I_W)_j$; I_{WL}	Intensité intégrée de la PL provenant de la j^e CM ; intensité de la PL provenant de toutes les CM
L	Coefficient de capture des porteurs par les îlots 2D, à partir de la CM plane
N	Nombre de couches dans une multicouche
n_B ; n_{Ei} ; n_{Qi} ;	Densité de paires électron-trou dans : barrières ; état excité des BQ ; BQ du sous-

n_T ; n_W	groupe i ; état fondamental des BQ du sous-groupe i ; îlots 2D ; CM
N_B ; N_{Ei} ; N_{Qi} ;	Coefficients de recombinaison non-radiative pour : barrières ; état excité des BQ ;
N_T ; N_W	BQ du sous-groupe i ; état fondamental des BQ du sous-groupe i ; îlots 2D ; CM
P	Pression dans le réacteur
P	Puissance d'excitation
$\boldsymbol{R}$	Vecteur de déplacement des atomes par rapport à un cristal parfait
R_B ; R_{Ei} ; R_{Qi} ;	Coefficients de recombinaison radiative pour : barrières ; état excité des BQ ; BQ
R_T ; R_W	du sous-groupe i ; état fondamental des BQ du sous-groupe i ; îlots 2D ; CM
r_g	Taux de croissance
s_g	Écart à la condition de Bragg pour le faisceau diffracté $\boldsymbol{g}$
t_1	Lors de l'échange des éléments V, durée de la 1ère portion de l'interruption, qui se fait sous flux d'élément V, entre la coupe du TMIn et la purge sous H_2
T_1	Coefficient de transfert barrières → CM
t_2	Lors de l'échange des éléments V, durée de la purge sous H_2 (2ème portion de l'interruption)
t_{2i} ; T_2	Coefficient de transfert barrières → BQ du sous-groupe i ; Coefficient de transfert barrières → BQ
t_3	Lors de l'échange des éléments V, durée de la 3ème portion de l'interruption, qui se fait sous flux d'élément V, entre la purge sous H_2 et l'introduction du TMIn
t_{3i} ; T_3	Coefficient de transfert CM → BQ du sous-groupe i ; Coefficient de transfert CM → BQ
T	Température
t_{InAs} ; t_{InP}	Durée du dépôt d'InAs ; durée du dépôt d'InP
t_{int}	Durée de l'interruption de croissance après le dépôt d'InAs, sous flux de TBAs
T_s	Température du substrat durant le dépôt
x	Composition d'un alliage (exemple $InAs_{1-x}P_x$)
Y	Module d'Young
α	Angle d'alignement des îlots par rapport à la direction de croissance (chapitre 2)
α	Ratio entre l'épaisseur de la couche de séparation et la distance latérale inter-îlots (H/D) (chapitre 4)
α^{cr}	Ratio $\alpha = H/D$ critique pour lequel la transition VA-AA survient

β	Ratio entre la largeur moyenne et la distance de séparation des îlots (*b/D*)
δ_0	Épaisseur de la couche limite au-dessus du substrat durant la croissance
δE_c	Fraction de la différence entre les largeurs de bande interdites contraintes dans la bande de conduction dans une hétérostructure
ΔE_g^{str}	Différence entre les largeurs de bande interdites dans une hétérostructure
ΔE_{QW}^{str}	Profondeur du puits quantique contraint pour les électrons
$\Delta\varepsilon_s$	Différence entre les déformations de surface ε_s à une position anti-alignée *A1-A3* et le centre de la cellule de calcul (*C*).
Δhh	Séparation énergétique entre les niveaux hh2 et hh1
Δz	Différence de hauteur entre les niveaux blanc et noir de l'échelle en tons de gris d'une mesure AFM.
ε_s ; $\varepsilon_{\parallel}$	Déformation à la surface, due au désaccord de maille ; déformation biaxiale
ϕ_{III} ; ϕ_{In} ; ϕ_T	Flux d'élément III dans le réacteur ; flux d'In ; flux total dans le réacteur
λ	Longueur d'onde
θ_{nom} ; $\theta_{équi}$	Couverture nominale d'InAs ; couverture équivalente au volume réel des îlots d'InAs tel que mesuré par AFM, en supposant une couche de mouillage de 2 MC
ξ_g	Longueur d'extinction

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1 - TAUX DE CROISSANCE UTILISÉS DANS LE TABLEAU 4-1 171

ANNEXE 2 – MÉTHODE DE KEATING 174

ANNEXE 3 - DÉVELOPPEMENT DU MODÈLE DES ÉQUATIONS DE TRANSFERTS POUR LES BOÎTES QUANTIQUES ÉPAISSES D'InAs/InP 176

ANNEXE 4 - AJUSTEMENT DE L'ÉQUATION DÉRIVÉE DU MODÈLE DE TAUX DE TRANSFERTS AUX DONNÉES EXPÉRIMENTALES 182

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Intérêts et applications des boîtes quantiques auto-assemblées

L'utilisation d'hétérostructures quantiques dans des dispositifs électroniques et optoélectroniques améliore les performances de ces derniers en permettant, par l'ingénierie des bandes de conduction et de valence, l'optimisation du confinement ou encore du transport des porteurs de charge (les électrons et les trous). Les boîtes (ou points) quantiques (BQ) sont des nanostructures dans lesquelles se produit un confinement tridimensionnel des porteurs de charge; elles comportent donc une densité d'états électroniques discrète. Elles ont été proposées pour plusieurs applications : les diodes lasers [1], les photodétecteurs infrarouges [2], les transistors à un seul électron [3,4], etc. Il a été prédit que les performances des lasers à BQ pouvaient surpasser celles des dispositifs à puits quantiques (PQ) grâce à un gain spectral étroit, une densité de courant de seuil moins importante et une faible dépendance en température de ces deux paramètres [1]. Dans le cas des photodétecteurs infrarouges, les dispositifs intégrant des BQ permettraient un courant d'obscurité plus faible et un gain photoélectrique plus élevé [2] et seraient moins sensibles aux variations de température que ceux à PQ [5]. De plus, les BQ sont sensibles au rayonnement à incidence normale, contrairement aux puits [2].

Les semi-conducteurs III-V présentent plusieurs avantages par rapport aux alliages IV-IV (de Si et de Ge) pour l'intégration aux diodes lasers : ils possèdent une bande interdite directe, une mobilité électronique plus élevée et les effets quantiques y surviennent pour des nanostructures de plus grande taille (à cause de leurs masses effectives plus faibles). La plupart des études sur les boîtes quantiques de semi-conducteurs III-V portent sur le système InAs/GaAs. Des diodes lasers et des amplificateurs optiques à BQ sur substrat de GaAs pour les applications à 1,3 µm sont d'ailleurs commercialisés actuellement (voir par exemple [6]). Les BQ d'InAs/InP sont également d'un grand intérêt technologique, puisqu'elles peuvent être utilisées pour la fabrication de lasers émettant à 1,55 µm [7-10] et pour les photodétecteurs à rayons infrarouges lointains (absorption à 10-20 µm) [11,12].

Les boîtes quantiques sont en général fabriquées par auto-assemblage : lors de l'épitaxie d'un matériau ayant un paramètre de maille relativement plus élevé (désaccord de maille supérieur à ~ 3%) que celui du substrat, il est possible de stimuler l'arrangement spontané des

atomes en amas, formant ainsi des îlots de taille nanométrique. Ces derniers agiront comme des boîtes quantiques si la largeur de leur bande interdite est inférieure à celle de la matrice les entourant, qui fera alors office de barrière de potentiel. Cette dernière est habituellement constituée d'un matériau dont le paramètre de maille est le même que celui du substrat. Selon la combinaison de matériaux utilisée, la croissance épitaxiale peut d'abord être plane pour quelques monocouches, puis des îlots vont ensuite germer sur cette couche de mouillage. L'utilisation d'une telle technique d'auto-assemblage est nettement avantageuse pour la fabrication de dispositifs par rapport à la définition de motifs par des techniques de lithographie/gravure qui, en plus d'être complexes et limitées à une taille minimale, engendrent généralement des interfaces de piètre qualité entre les boîtes quantiques et la matrice, ce qui dégrade fortement leur émission optique (voir par exemple [13]).

1.2 Défis associés à l'intégration des boîtes quantiques auto-assemblées d'InAs/InP à des dispositifs

1.2.1 Inhomogénéité des boîtes quantiques auto-assemblées

La principale limite à la performance des dispositifs à boîtes quantiques auto-assemblées est la non uniformité en taille des îlots formés lors de la croissance. Des calculs ont en effet montré que l'inhomogénéité des niveaux d'énergie résultant de la distribution de taille cause l'augmentation du courant d'obscurité et la diminution du pic d'absorption des photodétecteurs à BQ [14], en plus de l'élargissement de la réponse spectrale, ce qui explique les performances en deçà des prédictions obtenues jusqu'à maintenant pour ce type de dispositifs. De manière similaire, pour les lasers, l'inhomogénéité en taille des BQ cause un élargissement du pic d'émission, de même qu'une augmentation du courant de seuil [15].

Toutefois, il a été observé que l'empilement de plusieurs couches de BQ auto-assemblées mène, dans certaines conditions, à l'amélioration de l'uniformité de la taille et de la distribution latérale des îlots d'une couche à l'autre [16-19]. En effet, les îlots enfouis génèrent dans les couches de séparation (voir Figure 1-1) des champs de déformation qui créent des sites

préférentiels de germination sur les couches subséquentes et donc une auto-organisation* tridimensionnelle (3D) des BQ dans la multicouche. Deux régimes d'auto-organisation ont été observés : (i) l'alignement vertical, pour lequel les BQ croissent les unes au-dessus des autres et (ii) l'anti-alignement, lorsque les BQ germent à des positions latérales situées entre celles de la couche précédente. Ils sont schématisés à la figure 1-1. Le régime aligné est caractérisé par un accroissement de la taille des nanostructures d'une couche à l'autre [16,18,20-23], tandis que les structures anti-alignées présentent une bien meilleure uniformité à travers la multicouche [20-23]. Le régime anti-aligné est donc tout indiqué pour l'obtention d'un réseau périodique tridimensionnel de boîtes quantiques.

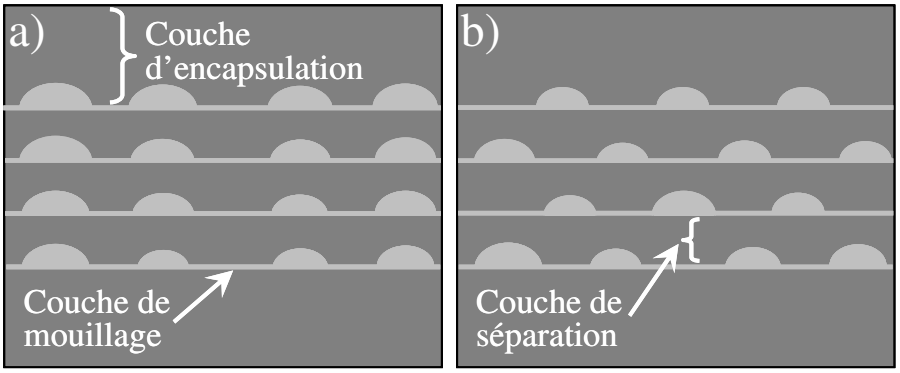


Figure 1-1 : Représentation schématique des régimes d'auto-organisation dans les multicouches : a) alignement vertical et b) anti-alignement des îlots d'un plan à l'autre. La matrice (InP dans notre cas) est représentée en gris foncé, tandis que le matériau constituant les BQ (InAs ici) est en gris pâle.

On peut également tirer profit de l'alignement vertical des îlots afin de rapprocher suffisamment les BQ des différents plans pour provoquer leur interaction électronique (ou couplage) et le transfert des porteurs de charge vers les nanostructures des couches supérieures, dont le niveau fondamental est de plus faible énergie. Comme ces dernières présentent une meilleure uniformité en taille, une diminution de la largeur du pic d'émission des BQ peut être

* L'auto-assemblage désigne la formation spontanée d'îlots lors de la croissance, tandis que le terme « auto-organisation » est utilisé pour qualifier l'arrangement tridimensionnel ordonné des îlots qui résulte des champs de déformation générés par les îlots enfouis des couches précédentes.

obtenue pour des multicouches de faible période par rapport à un plan unique de nanostructures, et ce, malgré l'augmentation systématique de la taille des îlots [17,24-27].

1.2.2 Défis reliés à la croissance pour le système de matériaux InAs/InP

En ce qui a trait au système InAs/InP, le retard technologique pour ces matériaux par rapport au système InAs/GaAs s'explique par la complexité accrue de leur fabrication. Premièrement, les difficultés associées à la croissance d'alliages comprenant du phosphore par épitaxie à jets moléculaire (MBE pour *Molecular Beam epitaxy*), la technique de dépôt la plus utilisée en recherche à cause de sa simplicité par rapport à celles utilisant des précurseurs chimiques et du fait qu'on peut l'allier à plusieurs techniques de caractérisation *in situ*, ont fortement contribué au fait que les îlots crus sur substrat d'InP ont été relativement peu étudiés.

D'autre part, il est plus difficile de produire des interfaces abruptes et de qualité entre des couches de matériaux dont l'élément V n'est pas le même, comme il sera exposé aux sections 2.1.3 et 3.1.4, où nous reviendrons plus en détail sur la croissance d'îlots auto-assemblés d'InAs/InP.

1.3 Objectifs et organisation de la thèse

L'objectif général de cette thèse est de mettre à profit l'organisation spontanée des îlots lors de la croissance de multicouches afin d'améliorer les propriétés optoélectroniques des BQ auto-assemblées, et ce, pour le système InAs/InP, relativement peu étudié. Il est sous-tendu par les objectifs spécifiques suivants :

1. Clarifier les mécanismes d'auto-organisation afin d'obtenir le type d'arrangement tridimensionnel approprié à l'application visée.
2. Rapprocher suffisamment les îlots afin de générer du couplage électronique entre les boîtes quantiques des différents plans.
3. Étudier l'effet des propriétés structurales des multicouches (nombre de couches, épaisseur de la couche de séparation et taille des îlots) sur la dynamique des porteurs de charge, en particulier leur transfert entre les boîtes quantiques et les couches de mouillage, et sur la stabilité en température en résultant.

Afin de mieux comprendre le contexte scientifique ayant mené à ces objectifs, une revue de la littérature est d'abord présentée au chapitre 2. Une brève introduction aux mécanismes d'auto-assemblage y est d'abord faite, suivie d'un relevé des connaissances actuelles sur les propriétés d'auto-organisation et de luminescence des multicouches d'îlots de semi-conducteurs III-V.

Les techniques utilisées pour l'épitaxie et la caractérisation des échantillons sont ensuite explicitées dans le chapitre 3.

Le chapitre 4 traite de l'organisation dans les multicouches de BQ en fonction des propriétés (densité et taille des nanostructures) de la première couche d'îlots déposée. La première section (4.1) est pour cela dédiée à l'étude de la morphologie d'une couche simple d'InAs déposée, en particulier à la corrélation importante entre la taille et la densité des îlots causée par la cinétique des atomes sur la surface lors de l'auto-assemblage. La section suivante (4.2) porte sur le contrôle du type d'auto-organisation tridimensionnelle des îlots ainsi que sur la fabrication d'échantillons comportant des BQ alignées avec de minces couches de séparation, en vue de l'étude de leurs propriétés optiques.

Le chapitre 5 s'attarde quant à lui à la luminescence des multicouches en fonction de leurs propriétés structurales (nombre de couches et leur distance de séparation, taille et densité des îlots), ainsi qu'à leur comportement en fonction de la température. Nous étudions en particulier l'interaction entre les boîtes quantiques et les couches de mouillage d'InAs/InP, qui diffère considérablement de la dynamique observée sur substrat de GaAs.

Deux sections ont été remplacées par des articles rédigés en anglais. Le premier, présenté à la section 4.2.1, a été publié dans la revue *Physical Review Letters* et le second a été soumis pour publication dans le périodique *Physical Review B* (section 5.2.1). Nous les précédons d'un court résumé en français.

Nous concluons au chapitre 6 avec une discussion générale des résultats, suivi des perspectives et recommandations.

CHAPITRE 2 ÉTAT DES CONNAISSANCES

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord les principes derrière l'auto-assemblage de nano-îlots d'InAs/InP dans le mode de croissance Stranski-Krastanov (section 2.1). Nous traitons ensuite en détail des travaux portant sur l'auto-organisation tridimensionnelle de boîtes quantiques crues dans ce mode à la section 2.2, pour différentes combinaison de matériaux : des semi-conducteurs III-V, IV-IV et IV-VI. Finalement, la section 2.3 est consacrée aux propriétés optiques des multicouches d'alliages III-V, en particulier à la luminescence dans les structures de faible période et à l'impact de l'empilement de plusieurs plans de boîtes quantiques sur l'évolution en température de l'émission de photons.

2.1 Épitaxie de boîtes quantiques auto-assemblées d'InAs/InP

Les îlots auto-assemblés d'InAs sur substrat d'InP sont fabriqués depuis une quinzaine d'années par MBE [28,29] et par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOVPE ou MOCVD pour *Molecular Organometallic Chemical Vapor Deposition*) [30-32]. Pour ce qui est du MBE, comme il est problématique de croître de l'InP à l'aide de cette technique, une matrice de InAlAs [28,33-35] ou de InGaAs [34] accordées à l'InP sont souvent utilisées pour former des îlots d'InAs sur ce substrat.

On utilise aussi des techniques hybrides entre le MOVPE et le MBE, c'est-à-dire qu'on emploie une combinaison de sources solides, gazeuses (généralement des hydrures pour les éléments V) et organométalliques, avec l'approche sous vide poussé du MBE : MBE à sources gazeuses, CBE pour (*Chemical Beam Epitaxy)* et MOMBE (*Metalorganic Molecular Beam epitaxy*) [36-38].

En général, les îlots semi-conducteurs se forment de manière spontanée lors de l'épitaxie, dans le mode de croissance Stranski-Krastanov. Ce dernier ayant été largement étudié, nous présentons seulement un survol des mécanismes impliqués à la section 2.1.1, en référant le lecteur aux revues de la littérature publiées sur le sujet (par exemple, [39,40]), puis nous traitons de l'impact de la cinétique sur la morphologie des nanostructures (section 2.1.2) et, finalement, d'un aspect plus spécifique à la croissance d'InAs/InP, c'est-à-dire l'échange As/P (2.1.3).

2.1.1 Croissance Stranski-Krastanov : arguments thermodynamiques

Les îlots d'InAs/InP sont crus dans le mode Stranski-Krastanov [30,41,42], c'est-à-dire qu'au départ l'épitaxie de l'InAs résulte en une couche plane (croissance couche par couche ou mode Frank van der Merve), puis, après quelques monocouches, la formation de petits îlots est favorisée sur la couche primitive, qu'on désigne sous le nom de couche de mouillage (CM). Pour les semi-conducteurs III-V, ce mode de croissance survient pour un désaccord de maille f d'environ 3 à 8% entre la couche et le substrat (cette plage de valeurs dépend en fait de la différence d'énergie de surface couche-substrat (voir Réf. [43])). Le passage au mode de croissance par îlots après la formation de la couche de mouillage plane est causé par l'accumulation d'énergie de déformation élastique dans la couche (due au désaccord de maille avec le substrat), qui est relaxée par l'apparition de rugosités de surface permettant la déformation du paramètre de maille du matériau (voir figure 2-1). L'apparition de rugosités provoque une augmentation de l'énergie de surface. La forme finale de la couche épitaxiale résulte donc, en ne considérant que les effets thermodynamiques, d'une minimisation de l'énergie totale du système, c'est-à-dire de la somme de l'énergie de surface et de l'énergie élastique. Il est aussi possible d'obtenir des îlots dans le mode de croissance Volmer-Weber, pour lequel la différence entre les paramètres de maille des matériaux utilisés est tellement importante (supérieure à ~ 8%) que la formation de rugosités est favorisée dès le commencement de l'hétéroépitaxie (sans couche de mouillage), comme dans le cas des systèmes InAs/GaP [44] et InAs/Si [45] ($f \approx 0{,}10$ pour les deux combinaisons).

D'autre part, comme les grosses nanostructures sont énergétiquement plus favorables que les petites (l'énergie de surface totale pour une même quantité de matière est plus faible, le rapport volume/surface étant plus élevé), les petits îlots peuvent perdre des atomes au profit des plus gros à proximité, par le processus de mûrissement d'Ostwald [46]. De plus, comme les gros îlots peuvent avoir un rapport d'aspect (hauteur/base) plus élevé, la relaxation de contrainte dans ce cas est plus importante. La diffusion des atomes vers les plus gros îlots est cependant limitée par les maxima d'énergie de déformation à la jonction entre la base des îlots et la couche de mouillage (voir figure 2-1), qui s'accentue avec la taille des nanostructures tant que ces dernières sont cohérentes avec la matrice [39]. Cette barrière à la diffusion disparaît lorsque les îlots atteignent la taille critique pour laquelle la formation de dislocations devient favorable afin de

relaxer davantage leur déformation. Les îlots contenant des dislocations ont donc un taux de croissance beaucoup plus élevé que les autres [47,48]. Les maxima de déformation aux jonctions îlots-CM entraînent également un amincissement de la couche de mouillage autour des nanostructures de plus grande taille, qui est causé par une diffusion des atomes hors de ces régions, ce qui favorise d'autant plus le mûrissement des îlots [39].

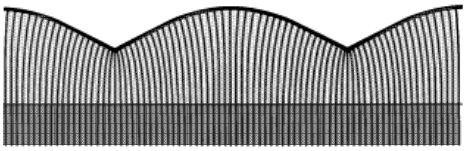


Figure 2-1 : Représentation schématique de la rugosité de surface induite par la relaxation de l'énergie de déformation élastique accumulée dans la couche épitaxiale (gris clair) lors de la croissance sur le substrat (gris foncé).

2.1.2 Aspects cinétiques

Les paramètres ayant un impact sur la cinétique, tels la température du substrat, le temps de recuit et le taux de croissance, jouent un rôle très important sur la morphologie finale de l'échantillon pour ces matériaux.

Tout d'abord, il a été observé que l'élévation de la température de croissance entraîne l'augmentation de la taille des îlots et la diminution de leur densité surfacique pour plusieurs systèmes : InAs/GaAs [49,50], Ge/Si [51], PbSe/PbTe [52] et InAs/InP [30,53,54] (voir figure 2-2).

Bansal *et al*. [54] et Abstreiter *et al*. [50] ont obtenu le même résultat en diminuant le taux de croissance. L'augmentation du temps d'interruption, c'est-à-dire la durée de l'arrêt de la croissance suite au dépôt de la couche de matériau (recuit), mène également à la même tendance, comme observé par Marchand *et al*. [30]. En effet, on se rapproche alors de l'équilibre thermodynamique. Marchand *et al*. ont également observé que la distribution en taille était plus étroite pour de longs temps d'interruption (plus de 30 s), mais qu'un recuit trop long (plus de 160 s) résulte en la relaxation plastique de certains îlots et donc d'un rélargissement de la distribution en taille. Aussi, ils ont observé qu'en diminuant la quantité d'InAs déposée et la

température du substrat, un temps d'interruption plus long est requis pour la formation de nanostructures 3D.

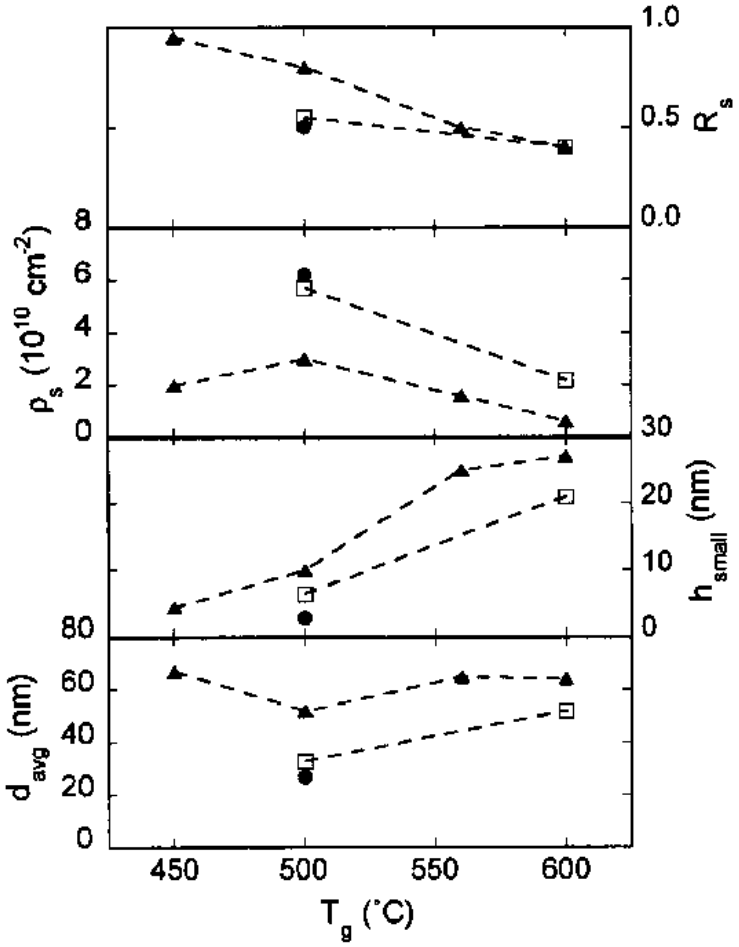


Figure 2-2 : Pour des couches d'InAs déposées par MOVPE sur un substrat d'InP(001), les paramètres suivants, mesurés par AFM, sont présentés en fonction de la température du substrat durant le dépôt d'InAs d'une durée de 3 s (cercles), 6 s (carrés) et 12 s (triangles) : diamètre moyen d_{avg}, hauteur moyenne des îlots cohérents h_{small}, densité surfacique ρ_s et fraction de la surface occupée par les îlots R_s. [30]

Ces résultats peuvent être expliqués par des simulations Monte Carlo effectuées par Meixner *et al*. [55,56] : tout de suite après le dépôt, la distribution en taille est contrôlée par la cinétique et les petits îlots sont favorisés pour de faibles températures, tandis que pour des températures plus élevées, on obtient plutôt un nombre plus faible de structures de plus grande dimension. En effet, la densité d'îlots qui germinent à la surface de la couche de mouillage

diminue avec l'augmentation du ratio entre la diffusion des adatomes sur la surface (qui varie exponentiellement avec la température) et le taux de croissance. Lorsqu'on augmente la température, les adatomes se déplacent plus rapidement et la probabilité de trouver un îlot déjà existant pour s'y attacher est alors plus élevée que celle de former un nouveau germe. L'augmentation du flux d'atomes limite le libre parcours moyen des adatomes sur la surface et favorise quant à elle la germination.

Le type de reconstruction de surface du substrat ainsi que la nature des espèces (hydrogène ou molécules organiques) y étant adsorbées peuvent également influencer la forme (isotrope ou allongée selon une certaine direction (fils)) des îlots obtenus, en rendant anisotropique le coefficient de diffusion des adatomes [57,58].

2.1.3 Échange As/P pour les hétérostructures InAs/InP

Nous avons jusqu'à maintenant traité d'aspects généraux de l'auto-assemblage d'îlots dans le mode de croissance Stranski-Krastanov.

L'échange As/P se produisant aux interfaces lors de la croissance rend difficile le contrôle de la quantité d'InAs déposée. Le recuit d'une surface d'InP sous flux d'arsenic (sans indium) peut en effet mener à la formation d'îlots ou de fils d'InAs [58-59] : comme les éléments V désorbent facilement de la surface, les atomes de phosphore sont graduellement remplacés par des atomes d'As à la surface de l'échantillon. Un recuit d'une dizaine de secondes sous atmosphère riche en arsenic est suffisant pour générer la formation d'îlots 3D à 600 °C [59].

L'échange As/P peut également se produire lors de la croissance de boîtes quantiques par le dépôt direct d'InAs. Par exemple, Yoon *et al.* [32] ont observé un excès d'InAs par rapport à ce qu'ils avaient prédit selon le temps de dépôt, qui s'accentue pour un flux très élevé d'arsenic durant le dépôt (V/III = 300) et avec l'élévation de la température. L'excès de 1 MC observé pour une température du substrat de 500 °C et un rapport V/III plus usuel de 30 est probablement dû à l'exposition de la surface d'InP à un flux d'arsenic avant le début du dépôt de l'InAs (2 s), ainsi qu'avant la complétion de la première couche d'InAs une fois le dépôt commencé.

L'échange As/P peut également être utilisé pour modifier la forme et la composition des îlots après leur formation, par un recuit de la surface d'InAs sous atmosphère riche en phosphore [60,61], en réduisant le taux de croissance de la couche d'encapsulation d'InP (la couche

recouvrant les îlots) [61,62] ou encore en interrompant cette dernière pour effectuer un recuit sous P avant de la compléter [61]. La longueur d'onde d'émission peut ainsi être ajustée.

2.2 Auto-organisation des boîtes quantiques

2.2.1 Variations structurales du substrat

Comme il a été mentionné précédemment, la déformation, qui provient à la fois du désaccord de maille et des variations structurales du substrat, est un facteur déterminant de la morphologie finale de la couche en croissance. Il est possible de faire l'ingénierie de la déformation de manière à favoriser des sites de germination pour les îlots, autrement quasi-aléatoires. Il s'agit de créer des zones où le paramètre de maille du substrat sera plus près de celui de la couche ou plus facilement déformable, de manière à stimuler la germination des îlots dans ces régions. La gravure de motifs sur le substrat préalablement à la croissance est une méthode simple pour y arriver, puisqu'au bord d'une cavité, la possibilité de relaxation du substrat entraîne la diminution du désaccord de maille avec la couche et donc de l'énergie de déformation dans cette dernière. Ainsi, il est possible d'aligner des îlots à l'extrémité de mesas [63-65] et autour de petits trous (au-dessus si ces derniers sont de très faible dimension) [68], ce qui permet d'obtenir des molécules [64], des chaînes [63,65] ou des réseaux ordonnés de BQ [66]. Évidemment, il convient mieux d'utiliser des processus auto-assemblés pour créer ces variations structurales, de manière à ne pas perdre l'avantage des îlots sur la fabrication de nanostructures par lithographie. Quelques avenues ont déjà été explorées pour atteindre cet objectif, notamment les réseaux denses de dislocations [67] et la formation *in situ* de trous par un processus spontané [68].

2.2.2 Auto-organisation dans les multicouches

Il est également possible de faire le dépôt sur une surface dont la contrainte n'est pas uniforme, en mettant à profit les champs de déformation générés par les îlots d'un plan inférieur dans la matrice. Ainsi, il est possible de stimuler l'organisation tridimensionnelle des boîtes quantiques lors de la croissance d'une multicouche.

Lors de l'encapsulation des boîtes quantiques, le matériau déposé directement sur les îlots doit s'adapter au paramètre de maille à la surface de ces derniers. L'inhomogénéité de la

déformation ainsi créée dans la couche d'encapsulation cause donc des sites de germination préférentiels à la surface de celle-ci, puisque le paramètre de maille est plus grand directement au-dessus des îlots enfouis. Un alignement vertical des BQ des différents plans est donc obtenu pour des couches de séparation d'épaisseur suffisamment faible [16-18,69] (voir figure 2-3). Ainsi, il est facile de rapprocher suffisamment les points quantiques des différentes couches pour entraîner leur couplage électronique en utilisant cette propriété des multicouches. Cependant, il y a augmentation de la taille des îlots d'une couche à l'autre pour un alignement vertical, accompagnée, pour compenser, d'une diminution de leur densité surfacique [16-18]. En effet, la diffusion préférentielle et donc l'accumulation des atomes au-dessus des BQ enfouies cause la formation d'îlots pour une couverture inférieure que dans le cas d'un dépôt sur un substrat non déformé [70].

D'autre part, dû à la superposition des champs de déformation, cet alignement vertical n'est pas parfait, comme illustré à la figure 2-4, où on présente le résultat d'un calcul de la déformation à la surface causée par une chaîne d'inclusions sphériques enfouies [16] : lorsque deux nanostructures sont très près l'une de l'autre, un seul minimum d'énergie élastique (plus profond) apparaît à la surface de la couche séparatrice. De même, il y a une probabilité importante de germination au-dessus de la position centrale entre deux BQ enfouies, à la position d'un minimum très peu profond. Cela entraîne une nette amélioration de l'uniformité en taille et en distance entre les îlots d'une couche à l'autre, en plus de l'augmentation de la taille moyenne et de la diminution de la densité surfacique [16-18].

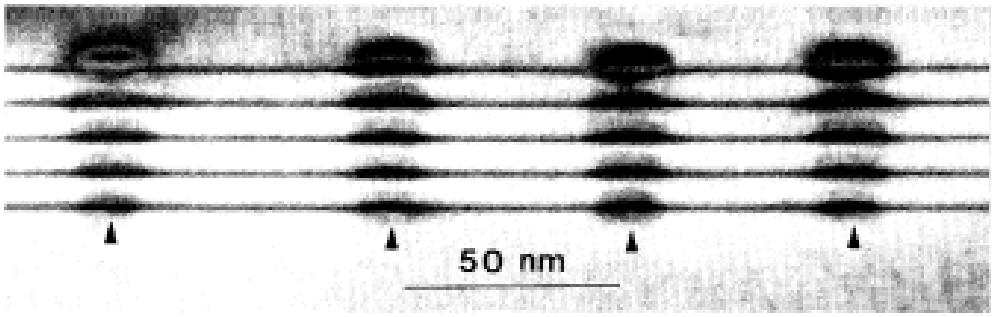


Figure 2-3 : Image de microscopie électronique en transmission en vue transversale de cinq couches de BQ d'InAs séparées par 36 MC de GaAs(001). [69]

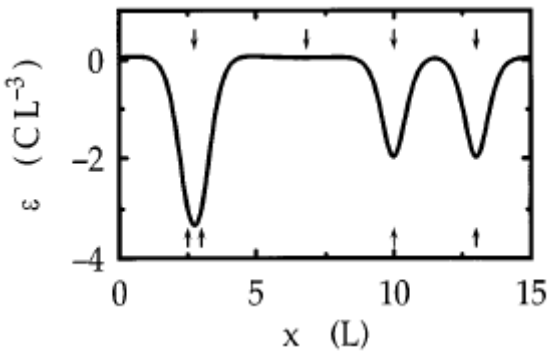


Figure 2-4 : Déformation à la surface ε en fonction de la position latérale x (exprimée en unités d'épaisseur de la couche de séparation L), calculée pour des inclusions sphériques, supposées beaucoup plus petites que la distance les séparant et que la dimension de la couche de séparation. Les flèches du bas et du haut indiquent respectivement les positions des BQ enfouies et des sites de germination préférentiels pour la prochaine couche. [16]

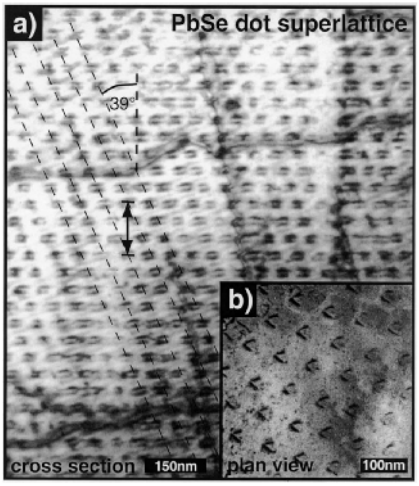


Figure 2-5 : a) Vue transversale en microscopie électronique en transmission d'un super-réseau de 100 périodes de BQ de PbSe/$Pb_{1-x}Eu_xTe$(111) présentant un empilement de type CFC (ABCABC). b) Vue plane montrant un ordre hexagonal pour la 100e couche. [19]

Un autre type d'organisation a été intensément étudié par Springholz *et al.* [19,20,71] pour des multicouches de PbSe/$Pb_{1-x}Eu_xTe$(111), pour lesquelles les îlots peuvent adopter une configuration tridimensionnelle de type cubique face centrée (CFC), c'est-à-dire que les nanostructures se positionnent selon une séquence ABCABC, comme les atomes dans une

structure CFC (voir figure 2-5 a)) [19]. Les observations en vue plane sur ces échantillons montrent que les BQ forment un réseau bidimensionnel hexagonal très uniforme sur la 100e couche, comme montré à la figure 2-5 b) : la distribution de la distance de séparation entre les îlots d'un même plan est passée de ± 47 % pour la première couche à ± 6 % à la centième. Ils ont attribué ce type d'organisation à l'anisotropie élastique importante de ces matériaux en se basant sur un calcul de la distribution d'énergie de déformation élastique créée par une source ponctuelle de contrainte dans une matrice anisotrope semi-infinie [71]. Le paramètre $A = Y_{<111>}/Y_{<100>}$, correspondant au rapport des modules d'Young dans les directions cristallographiques indiquées en indice, caractérise le degré d'anisotropie du matériau. Comme pour les systèmes à structure CFC et cubiques simples (CS) les BQ plus proches voisins se trouvent respectivement dans les directions <111> et <100>, $A > 1$ pour les CFC ($A_{GaAs} = 1{,}83$, $A_{InAs} = 2{,}08$, $A_{InP} = 2{,}03$ $A_{Si} = 1{,}56$, $A_{Ge} = 1{,}64$, $A_{II\text{-}VI} > 2$) et $A < 1$ pour les CS (tels les IV-VI). Cela signifie que pour les matériaux CS, la déformation provenant d'une source de contrainte ponctuelle est plus importante dans les directions {111} que {100}. Le minimum de déformation dans la couche de mouillage n'est alors plus directement au-dessus de l'îlot et l'alignement se fait avec un angle α par rapport à la direction de croissance, comme illustré à la figure 2-6.

Une étude expérimentale du même groupe a ensuite démontré que, pour ces matériaux, le type d'alignement dépend en fait de l'épaisseur de la couche de séparation entre les couches d'îlots, passant de vertical à CFC, puis, pour des couches plus épaisses, l'organisation entre les îlots des différentes couches disparaît [20]. De plus, pour des conditions de croissance identiques, la densité surfacique d'îlots sur la 30e couche est beaucoup moindre dans le cas de l'alignement vertical, tandis que pour l'organisation anti-alignée, elle reste plus près de la densité équivalente à celle du dépôt d'une couche unique. Le modèle de l'îlot isolé, mais cette fois avec une taille finie (calculs par éléments finis), a permis d'expliquer cette transition [20] de la manière suivante : pour une couche de séparation de faible épaisseur, la distance entre les minima d'énergie élastique situés de part et d'autre de l'îlot enfoui sont rapprochés et un seul îlot se forme. Ces deux modèles décrivent bien l'empilement de type ABCABC pour PbSe/PbTeEu et prédisent une organisation de type ABAB pour les semi-conducteurs II-VI, III-V et IV-IV sur substrats (001), avec un faible α dans le cas des deux derniers groupes de matériaux (voir figure 2-6) [20,71]. Des résultats similaires ont été obtenus par Quek et Liu [72], qui ont comparé les systèmes CdSe/ZnSe (II-VI) et InAs/GaAs.

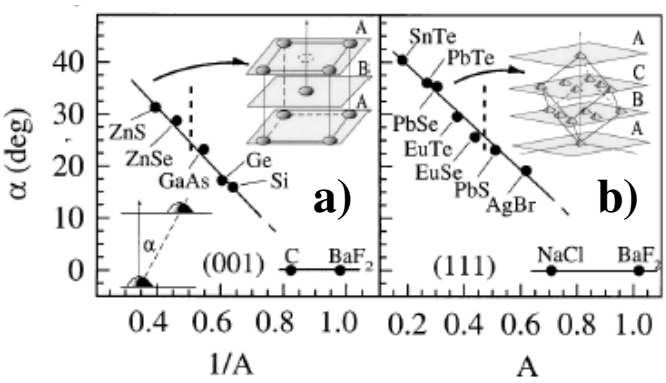


Figure 2-6 : Angle α d'alignement des îlots par rapport à la direction de croissance en fonction de l'anisotropie élastique $A = Y_{<111>}/Y_{<100>}$ de la matrice pour les surfaces a) (001) et b) (111), selon le calcul de l'énergie de déformation élastique causée par un îlot ponctuel enfoui dans une matrice semi-infinie. Les lignes pointillées représentent la transition entre un alignement vertical ou alterné selon le schéma. [71]

Le régime d'organisation anti-aligné a été observé plus récemment pour les boîtes quantiques des systèmes InGaAs/GaAs [21,73] et Si/Ge [22]. Gutiérrez *et al*. [73] ont obtenu pour InAs/GaAs un angle d'alignement $\alpha = 23°$ pour des échantillons de faible densité surfacique ($\sim 10^9$ cm^{-2}) et un anti-alignement avec un angle $\alpha \sim 50°$, comme observé par [21], pour des empilements de plans d'îlots de densité plus élevé ($2 \cdot 10^{10}$ cm^{-2}). L'angle d'alignement d'environ 23° avait été prédit par Holy *et al*. [71] et serait dû à l'anisotropie dans le GaAs. À densité plus élevée, l'anti-alignement se fait à un angle plus grand et est probablement dû, dans ce cas, à l'addition des champs de déformations des îlots voisins. Pour le système InAs/InP, l'anti-alignement a été observé sur des multicouches de « bâtonnets » (des nanostructures fortement anisotropes dans le plan de croissance, dont les dimensions latérales sont de l'ordre de l0 nm par 100 nm) [23], tandis qu'une étude récente sur l'organisation des îlots en fonction de l'épaisseur des couches de séparation a montré une transition entre les régimes aligné et non corrélé (aléatoire) avec les couches précédentes [74].

Quelques études théoriques ont considéré des plans latéraux de boîtes quantiques (plutôt qu'un îlot unique) dans leurs simulations de l'auto-organisation [75-77]. Shchukin *et al*. [75] ont fait des calculs de minimisation d'énergie pour une structure constituée de deux plans d'îlots

bidimensionnels disposés en réseaux carrés, un enfoui et un à la surface, dans le modèle de déformation continue. Ils ont trouvé une oscillation entre les régimes aligné et anti-aligné avec l'augmentation du ratio *H/D* entre l'épaisseur de la couche séparant les plans d'îlots *H* et la période du réseau latéral *D*, tandis que la taille des BQ n'a pas d'effet significatif sur les résultats de leurs calculs. Meixner et Schöll [76] ont obtenu les deux types d'organisation avec des simulations Monte Carlo cinétique, dépendant de l'épaisseur de la couche de séparation et de la couverture de la surface (pourcentage de la surface occupée par les îlots). Ils ont trouvé une transition de l'anti-alignement vers l'alignement vertical, puis vers une organisation sans corrélation avec les couches précédentes avec l'augmentation de la couverture. Pei *et al*. [77] ont pour leur part effectué des calculs d'éléments finis de déformation continue pour un réseau latéral carré de BQ en forme de lentilles et obtenu une transition entre des structures alignées ou non (alignement partiel ou anti-alignement) qui survient pour un certain ratio *H/h* entre l'épaisseur de la couche de séparation et la hauteur (*h*) des îlots. Ils ont trouvé que cette transition existe pour des matériaux avec des propriétés élastiques isotropes, mais survient pour un ratio *H/h* plus petit pour une matrice avec une anisotropie plus grande. Cette étude a cependant été effectuée pour *h* constant, en variant uniquement *H*.

Il convient aussi de mentionner qu'un autre type d'organisation, généralement qualifié d'alignement oblique, a été répertorié pour les multicouches d'îlots de Ge/Si (voir figure 2-7) [22,78]. Ce type d'organisation semble survenir lorsque le dépôt se fait sur une couche de séparation non plane, dans des conditions où on aurait normalement un alignement vertical.

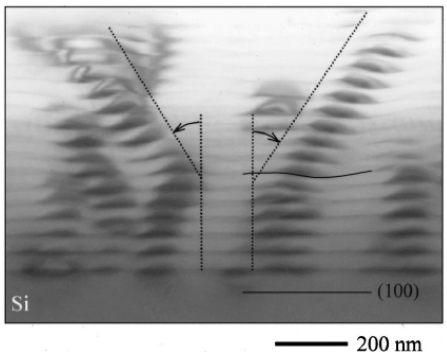


Figure 2-7 : Alignement oblique des îlots de Ge dans une matrice de Si(100). [22]

2.3 Propriétés optiques des multicouches de boîtes quantiques de matériaux III-V

2.3.1 Luminescence dans des multicouches de faible période

Plusieurs études ont montré que pour des multicouches de BQ avec de minces couches de séparation, une réduction de la largeur de bande d'émission optique (LBÉ) survient par rapport à celle obtenue pour un plan simple de BQ, et ce, pour plusieurs matériaux III/V [17,24-27]. Pour des BQ d'InP dans une matrice de GaInP/GaAs, la LBÉ a diminué de 41 à 26 meV (à 8 K) en augmentant de une à trois le nombre de couches (séparées de seulement 2 nm), comme montré à la figure 2-8 [17]. Des observations similaires ont été faites pour le système In(Ga)As/GaAs [24-27,79], pour lequel l'empilement de couches a permis de réduire jusqu'à 17,6 meV la LBÉ à 12 K et de conserver un pic d'émission étroit jusqu'à température ambiante [27]. Pour des îlots d'InAs sur substrat d'InP, un pic d'une largeur de 23 meV a été obtenu pour trois couches avec des barrières d'InGaAs [25] et une réduction de la LBÉ a également été observée pour une matrice d'InP(311)B [79].

Cette réduction de la largeur du pic d'émission peut être attribuée soit au couplage vertical entre les BQ des différents plans (l'effet augmente avec la diminution de l'épaisseur de la couche de séparation [17,23,25]), soit au fait que l'uniformité en taille augmente d'une couche à l'autre (accentué par l'augmentation du nombre de couches [24-26]). De plus, la réduction de la LBÉ est dans bien des cas systématiquement accompagnée d'un décalage vers le rouge (vers les basses énergies) du pic d'émission [17,23-25,80], ce qui corrobore la thèse du couplage vertical (l'énergie du niveau résonnant fondamental diminue par rapport au niveau fondamental d'une BQ identique isolée), mais aussi celle de l'uniformisation. En effet, comme il a été mentionné dans la section 2.2.2, il est généralement accepté que la taille des îlots augmente d'un plan à l'autre dans une multicouche de faible période. En combinant les deux effets, on assisterait donc à un transport tunnel non résonnant vers les BQ des couches supérieures, de plus grande taille, où la recombinaison est favorisée, puisque les niveaux fondamentaux des porteurs de charge y sont plus bas. Ceci est appuyé par l'observation suivante ayant été faite sur des bicouches d'InAs/GaAs [80,81], dont une série pour laquelle la couverture nominale d'InAs est plus grande sur la seconde couche est montrée à la figure 2-9 [80] : en diminuant la couche de séparation, le

spectre de PL passe de plusieurs à un seul pic d'émission. Le même phénomène a été observé pour des paires très rapprochées de puits quantiques d'épaisseurs différentes : la recombinaison dans le puits le plus épais est favorisée, même si l'absorption se fait dans les deux couches [82]. Il semble donc dans ce cas qu'il y ait couplage entre les BQ des différents plans. Cependant, nous avons vu qu'il est difficile de différencier les effets du couplage de ceux de l'évolution en taille des îlots dans les multicouches.

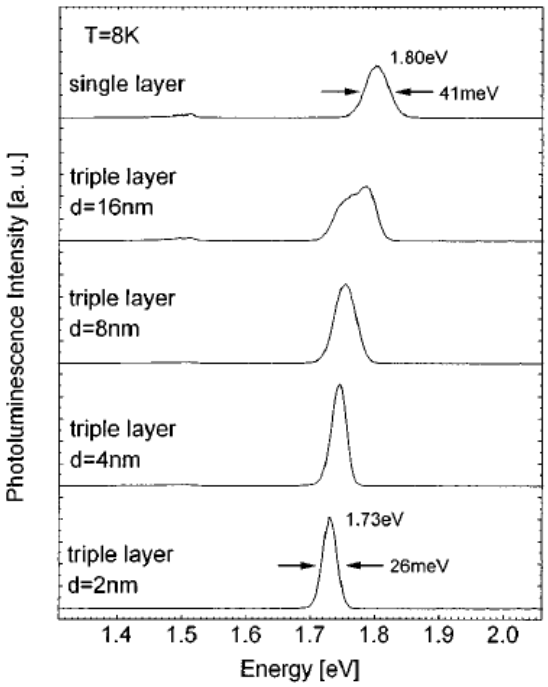


Figure 2-8 : Spectres de photoluminescence à basse température pour une et trois couches (avec différentes épaisseurs (*d*) de la couche de séparation) de boîtes quantiques d'InP/GaInP/GaAs, montrant la diminution de la largeur à mi-hauteur et le décalage vers les basses énergies du pic d'émission. [17]

Cependant, un certain nombre de travaux sur le système In(Ga)As/GaAs ont plutôt révélé un décalage vers le bleu (une augmentation de l'énergie) du pic d'émission pour les multicouches de faible période par rapport à une couche simple, comme illustré à la figure 2-10 [26,27,83-85]. L'effet est même accentué avec la diminution de la période de la structure [83,84], et ce, malgré le fait que les observations par microscopie confirment une augmentation de la taille des îlots d'une couche à l'autre [83] ou même encore que la quantité de matériau déposé sur la seconde couche est plus grande que sur la première [84]. On peut voir à la figure 2-10 que pour cinq et

neuf couches déposées, il y a par contre un très léger retour vers le rouge par rapport à la bicouche [26], qui serait dû à l'augmentation de la taille des îlots [26,85]. Le décalage vers le bleu semble pour sa part être dû à un accroissement de l'interdiffusion entre les atomes de In et de Ga dans les multicouches, qui serait stimulé par le fait que la déformation y soit plus importante que dans les couches simples [83,85]. L'augmentation de la concentration de Ga dans les BQ qui s'en suit, qui implique une largeur de bande interdite plus grande, induirait alors un décalage de l'émission vers le bleu. Deux études (Réf. [83,86]) ont montré que pour le système In(Ga)As/GaAs, les multicouches comportant de gros îlots présentent un décalage vers le bleu par rapport à une couche simple crue dans les mêmes conditions, tandis que l'inverse se produit pour des échantillons contenant de petites BQ. Cela serait dû au fait que l'interdiffusion In/Ga est plus importante pour les plus gros îlots, tandis que l'effet dû au changement de confinement quantique est beaucoup plus grand dans les petites structures que dans les grandes [83,85].

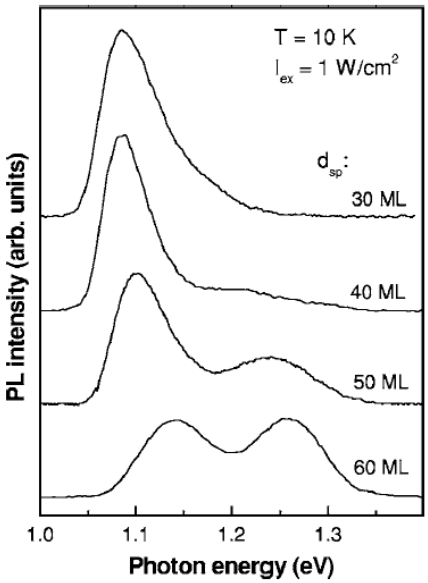


Figure 2-9 : Spectres de photoluminescence à basse température pour deux couches de boîtes quantiques d'InAs, la première d'une épaisseur nominale de 1,8 monocouche (MC) et la seconde de 2,4 MC, avec différentes épaisseur (d_{sp}) de la couche de séparation de GaAs. [80]

L'augmentation de l'interdiffusion observée pour des multicouches d'In(Ga)As/GaAs, qui s'additionne aux effets de l'accroissement/uniformisation de la taille des îlots d'une couche à

l'autre et du potentiel couplage électronique rend donc difficile l'interprétation des spectres de luminescence provenant des multicouches de faible période.

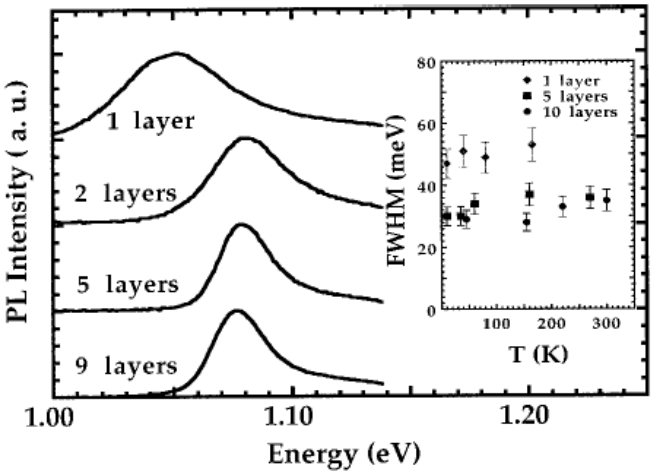


Figure 2-10 : Spectres de photoluminescence à 10 K pour une série de multicouches de boîtes quantiques d'In(Ga)As séparées de 10 nm de GaAs, pour laquelle le nombre de couches varie. L'insert présente la largeur à mi-hauteur des spectres en fonction de la température. [26]

2.3.2 Émission en fonction de la température

2.3.2.1 Cas d'une seule couche

La dépendance en température de la largeur de bande interdite E_g des semi-conducteurs massiques provient principalement de la variation de l'interaction électrons-phonons, en plus de la dilatation du paramètre de maille. À haute température (par rapport à la température de Debye), $E_g \propto T$, tandis qu'on a plutôt $E_g \propto T^2$ à basse température. La variation de la largeur de bande interdite est habituellement décrite soit par la loi semi-empirique de Varshni [87] (équation (2-1)), soit par une équation (encore semi-empirique) dont la forme, qui est basée sur la statistique de Bose-Einstein, met en évidence la participation des phonons [88] (équation (2-2)) :

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

$$E_g(T) = a - b\left[1 + \frac{2}{e^{\Theta/T} - 1}\right], \tag{2-2}$$

où α et β sont des paramètres empiriques de la loi de Varshni et a, b et Θ sont les paramètres correspondants au modèle de type Bose-Einstein.

Dans le cas du système InAs/GaAs, il est généralement observé que l'énergie d'émission des BQ diminue plus rapidement en fonction de la température que la largeur de bande interdite de l'InAs massique, comme illustré à la figure 2-11 a) pour l'échantillon 617 (il faut noter que la dépendance en température de l'InAs a été soustraite de la variation absolue) [89-93]. Cependant, Fafard *et al*. [89] ont montré que pour un petit nombre de nanostructures, la variation de l'énergie d'émission suit assez bien celle de l'InAs massique et que c'est en fait le comportement de l'ensemble qui s'en écarte. La diminution rapide de l'énergie d'émission avec l'augmentation de la température s'accompagne, dans bien des cas, par un comportement sigmoïde de la largeur de bande d'émission [89,91-93] : la LBÉ diminue jusqu'à une température intermédiaire (entre 50 et 200 K), puis réaugmente, comme illustré à la figure 2-11 b), pour l'échantillon 617. L'intensité intégrée de la photoluminescence diminue en général de plusieurs ordre de grandeur entre les basses température et 300 K [89-94].

Ce comportement dit « anormal » n'est cependant pas universel et dépend en fait de la taille des BQ, et donc de leur niveau d'énergie fondamental [92,93]. Par exemple, on peut voir à la figure 2-11 que l'échantillon 617, émettant à 1,23 eV à 10 K, adopte cette dépendance usuelle en fonction de la température. Par contre, l'énergie du pic d'émission E_p de l'échantillon 592, qui contient de plus grosses BQ et émet à 1,105 eV à 10 K, a un comportement beaucoup plus proche de l'InAs massique (qui correspond à une droite nulle sur le graphe de la figure 2-11 a)), la largeur à mi-hauteur est plus stable, en plus d'être plus faible, et l'intensité intégrée de la PL diminue de manière beaucoup moins abrupte avec l'augmentation de la température. Le comportement en température des propriétés optiques des ensembles inhomogènes de BQ d'InAs/GaAs peut en fait être expliqué par la décroissance plus rapide de l'émission provenant des plus petites nanostructures. En effet, les excitons peuvent s'échapper plus facilement de ces dernières, puisque la barrière énergétique y est plus petite que dans les plus grosses boîtes quantiques, ce qui favorise l'émission provenant des grosses lorsque la température augmente. Ceci se reflète dans la valeur des énergies d'activation (E_a) mesurées dans ces études pour la

diminution de l'intensité intégrée de la PL qui sont de l'ordre de quelques centaines de meV et qui correspondent soit à la différence entre l'énergie du pic d'émission (le niveau fondamental des excitons dans les BQ) et $E_g = 1{,}52$ eV de la barrière de GaAs [94] ou encore à l'écart énergétique entre les niveaux fondamentaux des boîtes quantiques et de la couche de mouillage [90,91].

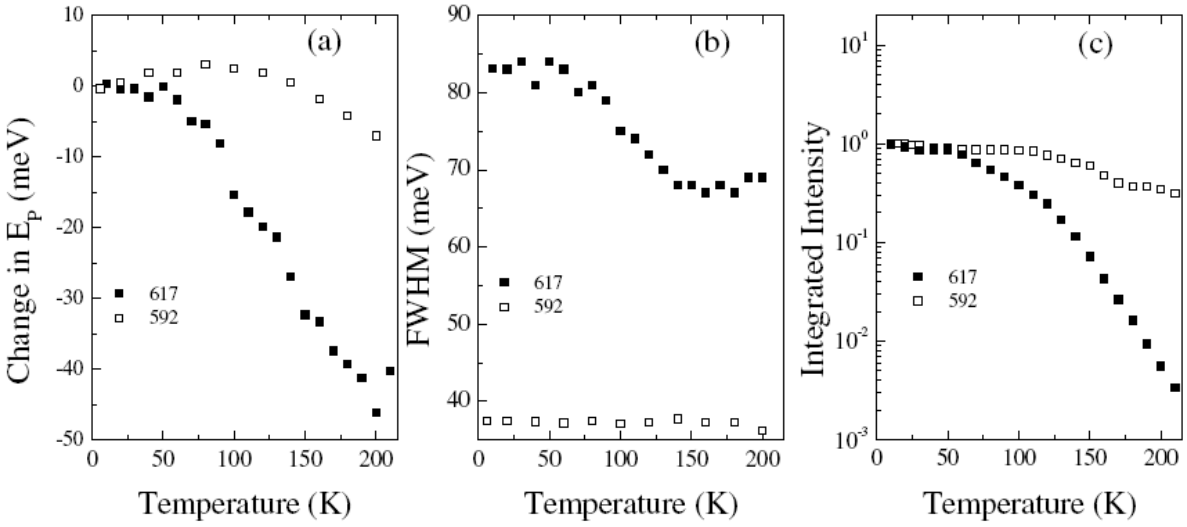


Figure 2-11 : a) Variation additionnelle à celle de la largeur de bande interdite de l'InAs de l'énergie du pic d'émission en fonction de la température (la relation de Varshni avec les paramètres de Fang *et al*. [95] ($\alpha = 0{,}276$ meV/K et $\beta = 83$ K) a été soustraite de la variation mesurée). Dépendances en température de b) la largeur à mi-hauteur et c) l'intensité intégrée relative du pic de photoluminescence pour les échantillons 592 (E_p(10 K) = 1,105 eV) et 617 (E_p(10 K) = 1,23 eV). [93]

Dans le cas des dépôts d'InAs sur substrat d'InP, un comportement similaire à ce qui est observé pour un substrat de GaAs a été obtenu pour des BQ émettant à $E_p = 0{,}875$ eV avec des barrières composées de InGaAsP ($E_g = 0{,}95$ eV) [96] et pour des puits quantiques de une à trois monocouches (135 meV < $E_a = E_{InP} - E_p$ < 280 meV) [97]. Par contre, pour des puits plus épais (composés d'InAsP) avec $E_{InP} - E_p > 465$ meV, des valeurs $E_a = 30\text{-}40$ meV ont plutôt été trouvées pour la recombinaison non-radiative. Des valeurs similaires d'énergie d'activation (20-30 meV) ont également été trouvées pour des BQ [98], ainsi qu'à basse température pour des fils quantiques d'InAs/InP [99]. Leur origine reste floue, mais on suggère qu'elles soient associées à des pièges aux interfaces [100], à des impuretés [99] ou encore à l'émission de phonons [97].

Évidemment, l'élimination de la fuite des excitons vers la barrière ou la couche de mouillage permet de conserver une émission relativement forte, jusqu'à 49% de l'intensité à basse température dans le cas de bâtonnets d'InAs/InP [101].

2.3.2.2 Comportement en température des multicouches

Mazer *et al.* [80] ont observé que les multicouches d'InAs/GaAs avec de minces couches de séparation contribuaient à obtenir des propriétés optiques plus constantes en fonction de la température que des plans de BQ plus éloignés, tant au niveau de l'intensité du signal que de la longueur d'onde et de la LBÉ (voir figure 2-12). Le résultat inverse a cependant été obtenu pour le même système [102,103] et serait dû à un nombre élevé de défauts dans les barrières, causés par la déformation importante dans les multicouches comportant un alignement vertical des nanostructures. En effet, on a observé qu'une réduction de l'épaisseur de la couche de séparation causait une diminution de l'intensité intégrée de l'émission provenant des BQ pour des multicouches d'InAs/GaAs [102] et d'InAs/InAlGaAs sur substrat d'InP [104] et que l'intensité augmentait de manière sous-linéaire avec le nombre de périodes [102]. En outre, Sanguinetti *et al*. [102] ont observé que, pour des couches de séparation d'épaisseur variant entre 6 et 15 nm, l'intensité intégrée de la PL chutait plus rapidement en fonction de la température en augmentant le nombre de couches et en diminuant l'épaisseur de la barrière de GaAs.

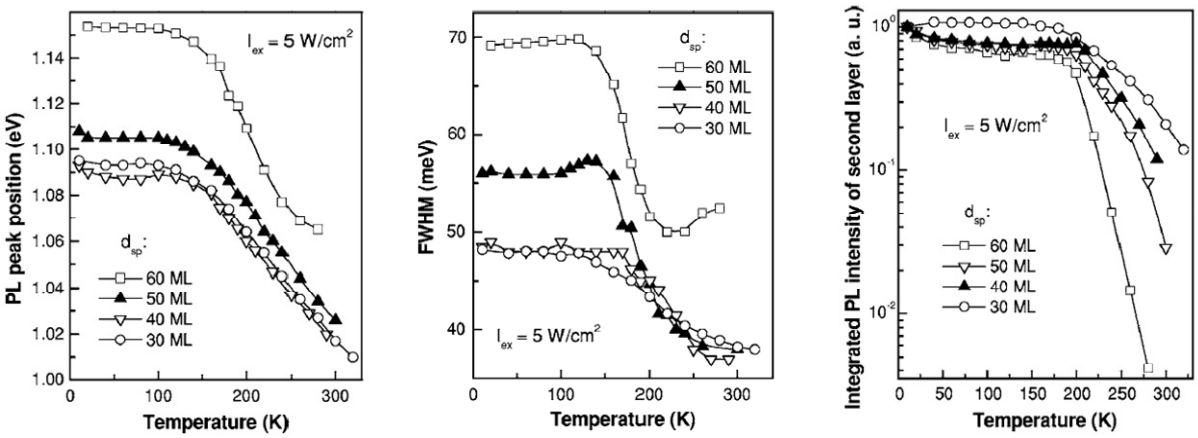


Figure 2-12 : Comportement en température de la photoluminescence pour les échantillons présentés à la figure 2-9 : énergie du pic d'émission à gauche, largeur à mi-hauteur au centre et intensité intégrée relative à droite. [80]

2.4 Synthèse

Pour résumer ce que nous venons d'exposer, les multicouches de BQ auto-assemblées comportent des propriétés optoélectroniques très différentes des couches simples, et ce, grâce à l'auto-organisation des îlots s'y produisant.

On a pu constater à la section 2.2.2 que les différents études théoriques et expérimentales pointent vers des paramètres critiques différents pour contrôler le type d'alignement (*H*/*D*, *H*/*h*, etc.), probablement dû au fait qu'aucune n'a procédé à l'inspection systématique de toutes les variables structurales (densité, hauteur et largeur de la base des îlots et période de la multicouche). L'importance relative de chacun de ces paramètres n'a donc pu être déterminée. Il reste donc encore à trouver un critère simple permettant de prédire et de contrôler le type d'organisation tridimensionnelle obtenue dans les multicouches durant leur croissance, puisque l'alignement des îlots a un impact majeur sur les propriétés optoélectroniques des structures résultantes.

La plupart des études portant sur les propriétés optiques des multicouches de BQ ont été effectuées sur le système In(Ga)As/GaAs. Même si ce dernier peut être considéré comme un système modèle pour l'étude des propriétés optoélectroniques d'ensemble de boîtes quantiques, le confinement des excitons n'y est souvent pas assez grand pour prévenir leur fuite vers la couche de mouillage ou vers les barrières pour des températures de quelques centaines de Kelvin. La combinaison de matériaux InAs/InP, malgré son apparente similitude avec l'hétérostructure InAs/GaAs, présente potentiellement des propriétés optiques complètement différentes de cette dernière, puisque l'énergie du niveau fondamental des excitons, si on vise la région d'émission autour de 1,55 µm, est beaucoup plus éloignée de celle de la couche de mouillage et des barrières (plus de 400 eV et 600 eV, respectivement). L'étude de l'émission de photons par les multicouches d'InAs/InP présente donc non seulement un intérêt technologique, mais en plus, ces hétérostructures peuvent servir de système modèle pour l'étude des propriétés d'ensemble de BQ Stranski-Krastanov qui confinent de manière plus efficace les porteurs de charge. Nous avons d'ailleurs vu que, dans le cas de ce système, le processus thermiquement activé causant la chute de l'intensité n'était pas clairement identifié.

De même, au niveau du couplage électronique entre différents plans de BQ, la distance de séparation maximale requise peut différer grandement dans un tel système, en comparaison avec

les résultats obtenus pour In(Ga)As/GaAs, à cause de la différence d'énergie de confinement des excitons (la fonction d'onde dans la barrière décroît de manière exponentielle avec l'énergie de confinement).

CHAPITRE 3 TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Nous présentons dans ce chapitre la méthodologie utilisée pour la fabrication des multicouches d'InAs/InP par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (section 3.1), puis les techniques servant à leur caractérisation structurale, optique et chimique aux sections 3.2, 3.3 et 3.4 respectivement.

3.1 Épitaxie des échantillons d'InAs/InP

3.1.1 Épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOVPE)

Le principe de l'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOVPE) est la réaction à la surface d'un substrat de molécules organométalliques (OM) gazeuses pour former des composés monocristallins. Des hydrures sont également fréquemment employés comme sources d'éléments V. Les OM, qui sont généralement liquides ou solides à température ambiante, mais qui ont une tension de vapeur élevée, sont contenus dans des barboteurs dans lesquels on fait passer un gaz porteur afin d'acheminer les molécules gazeuses vers le réacteur. Le substrat est chauffé à une température suffisante pour provoquer la pyrolyse des OM (dans notre cas au-dessus de 400ºC environ) et ainsi stimuler le dépôt des éléments ciblés sur le substrat. Typiquement, les matériaux obtenus contiennent une concentration d'impuretés non intentionnelles de l'ordre de 10^{14} cm^{-3}, en majorité du carbone provenant des OM.

Dépendamment de la température de substrat T_s utilisée, on peut distinguer trois régimes de croissance, selon le processus limitant le taux de dépôt r_g [105]. À basse température, la croissance est limitée par la décomposition des précurseurs. Comme ces réactions chimiques sont thermiquement activées, r_g varie alors de manière exponentielle avec T_s et on qualifie ce régime de « croissance limitée par la cinétique ». À haute température, r_g chute rapidement en fonction de la T_s (plusieurs hypothèses sont avancées pour expliquer ce phénomène : désorption des espèces, réaction dans la phase gazeuse chaude au-dessus du substrat plutôt qu'à sa surface, etc. [105]). Pour des températures moyennes, c'est plutôt la diffusion des espèces qui limite le dépôt (« croissance limitée par le transport de masse »). La diffusion se fait à travers la couche limite, définie comme la région au-dessus du substrat dans laquelle la vitesse tangentielle du gaz est réduite à cause de la présence d'une surface solide (à l'interface gaz-solide, la vitesse est nulle).

L'intervalle de température pour lequel on est dans le régime de transport de masse dépend évidemment des sources utilisées, mais il se situe par exemple entre 550 et 750 °C pour la croissance du GaAs avec du triméthylgallium (TMGa) et de l'arsine [105].

Le MOVPE est généralement opéré dans le régime de croissance limitée par le transport de masse, puisque la dépendance en température du taux de croissance y est moins importante, ce qui favorise l'uniformité des couches déposées. Le taux de croissance est alors proportionnel au flux d'élément III et indépendant du flux d'élément V, à condition que le rapport V/III entre eux soit grand. En effet, comme les éléments V désorbent facilement de la surface, ils doivent être en surpression par rapport à l'élément III pour assurer l'obtention d'un matériau stœchiométrique. Dans ces conditions, le flux d'éléments III qui arrive à la surface du substrat après avoir diffusé à travers la couche limite d'épaisseur δ_0 peut être exprimé par la formule suivante, dans le modèle simplifié de la couche limite entièrement stagnante [105] :

$$J_{III} = D/\delta_0 \frac{\phi_{III} P}{\phi_T R T_s}, \tag{3-1}$$

où ϕ_{III} et ϕ_T sont respectivement les flux d'élément III entrant et le flux total de gaz dans le réacteur, R est la constante des gaz parfaits et T_s est la température du substrat. Le coefficient de diffusion D à travers la couche limite est proportionnel à T_s^b/P, avec b d'environ 1,7-1,9 [105]. Pour ce qui est de l'épaisseur de la couche limite, elle dépend de la géométrie du réacteur et du porte-échantillon. Dans notre cas (voir description plus bas), $\delta_0 \propto (\phi_T)^{-1/2}$. Au final, comme le taux de croissance devrait être proportionnel au flux d'élément III arrivant à la surface (toujours dans l'approximation du transport de masse), on obtient

$$r_g \propto J_{III} \propto T^{b-1}/\phi_T^{1/2} \cdot \phi_{III} \approx \left(T^{.8}/\phi_T^{1/2}\right) \cdot \phi_{III} \tag{3-2}$$

Une fois les espèces sur la surface de croissance, la morphologie finale de la couche devrait dépendre principalement de la diffusion des espèces sur celle-ci, donc des facteurs cinétiques présentés à la section 2.1.2 : vitesse de diffusion sur la surface, taux de croissance, temps de recuit (interruption de croissance), etc. Le coefficient de diffusion sur une surface (en

contraste avec la diffusion à travers la couche limite) présente en général une dépendance exponentielle en fonction de la température.

3.1.2 Système utilisé

Le système MOVPE utilisé est le système no. 1 du Laboratoire d'épitaxie et de caractérisation de semi-conducteurs composés (MOCVD) de l'École Polytechnique dont le responsable est le professeur Remo A. Masut. Nous utilisons un réacteur à parois froides (refroidies à l'air) constitué d'un tube de quartz de section carrée de 4 cm de côté (voir Cova *et al*. [106] pour une description détaillée). Le porte-échantillon est composé de graphite et est chauffé par radiation infrarouge à l'aide de lampes halogènes. Il est de forme trapézoïde, afin que le substrat soit incliné dans le réacteur, ce qui permet d'obtenir une couche limite (et donc un dépôt) d'épaisseur constante sur tout l'échantillon (voir [105]). L'introduction des OM dans le réacteur se fait à l'aide de vannes ultra-rapides et à faible volume mort contrôlées par ordinateur afin de permettre l'obtention d'interfaces abruptes entre les matériaux déposés. Nous utilisons de l'hydrogène purifié comme gaz porteur et la tension de vapeur des OM, qui dépend de la température, est contrôlée grâce à des bains thermiques dans lesquels sont plongés les barboteurs.

3.1.3 Préparation des substrats

En général, nous effectuons les dépôts sur deux types de substrats d'InP à la fois : conducteur de type n (dopé Si, n ~ 10^{18} cm^{-3}) et semi-isolant (dopé Fe) (certaines techniques de caractérisation nécessitent l'emploi de l'un ou l'autre). L'impact du dopage du substrat utilisé sur la morphologie de l'échantillon est imperceptible. À moins d'indications contraires, la surface des substrats est orientée selon le plan cristallographique (001) (pas de mésorientation).

Avant l'introduction des morceaux de substrat dans le réacteur, nous procédons à un dégraissage dans des bains chauds d'acétone et de propanol, suivi d'un trempage dans de l'eau déionisée (DI). Une gravure de l'oxyde natif (et d'une certaine épaisseur d'InP) est ensuite effectuée à l'aide d'une solution « piranha », constituée d'acide sulfurique (H_2SO_4), de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et d'eau DI dans une proportion 4:1:1. Les substrats sont ensuite séchés pendant plusieurs minutes à l'azote gazeux avant l'insertion dans le réacteur.

Après la purge suivant l'ouverture du réacteur, nous effectuons un recuit des substrats à 600 °C pendant 10 minutes de manière à décomposer l'oxyde natif s'étant formé depuis l'attaque

chimique. Ce recuit est fait sous flux de phosphore, en plus de l'hydrogène qui est réducteur, afin d'éviter la dégradation de la surface par son appauvrissement en éléments V (P dans ce cas). Finalement, le dépôt d'une couche tampon d'InP de l'ordre de 100 nm est exécuté préalablement à la croissance d'InAs (ou de la multicouche) afin de recouvrir toute contamination résiduelle et d'uniformiser la surface.

3.1.4 Conditions de croissance de l'InAs et de l'InP

Les précurseurs utilisés sont le triméthylindium (TMIn), le *tert*-butylarsine (TBAs) et le *tert*-buthylphoshine (TBP). À moins d'indication contraire, les dépôts ont été effectués avec un débit total de gaz de 2 litres standards par minute (slm) dans le réacteur. La pression totale dans le réacteur est typiquement de 40 ou 160 Torr.

Le flux d'OM peut être varié de deux manières : à l'aide du débitmètre contrôlant le flux de H_2 à l'entrée du barboteur ou encore en changeant la température du bain thermique le contenant. Les bains thermiques ont été maintenus aux températures suivantes : 10 °C pour le TBAs et 6 °C pour le TBP. La température du bain d'In a été variée entre 15 et 18 °C afin de varier le taux de croissance. Les températures sont mesurées à l'aide de thermocouples de type K indépendants des bains, puisque le contrôle de la température n'est pas nécessairement identique pour différents bains. Les taux de croissances obtenus sont de l'ordre de 1-3 Å/s.

La température de croissance de l'InAs est variée entre 500 et 600 °C. Pour ce qui est de l'InP, les études menées antérieurement dans notre groupe de recherche par Martin Couture, Daniel Frankland et Sylvain Tambourgi sur la croissance d'InP avec TBP ont montré que le matériau présente une meilleure mobilité des porteurs de charge lorsque déposé à 600 °C et qu'un rapport V/III de 40 est suffisant pour obtenir une bonne morphologie. Les barrières d'InP dans les multicouches sont par contre généralement crues à 500 °C pour éviter de trop nombreux changements de température.

3.1.4.1 Séquences d'interruption de croissance

Afin d'obtenir des interfaces abruptes, nous utilisons la séquence d'interruption développée par Tran *et al.* [107] pour les puits d'InAsP/InP, qui correspond en fait à un compromis entre limiter l'échange (ou l'interdiffusion) entre les d'éléments V et la désorption de ces derniers, qui entraîne la détérioration de la surface. Plus explicitement, le passage de la

croissance d'un matériau à l'autre s'exécute de la manière suivante (illustrée à la figure 3-1) : on interrompt tout d'abord la croissance en coupant l'élément III (le flux du précurseur de l'élément III (TMIn) passe alors à une ligne dirigée vers la sortie qui se trouve balancée à la même pression que la ligne vers le réacteur). Puis, après un temps t_1, le flux d'élément V du premier matériau est coupé et une purge du réacteur sous flux d'H_2 de durée t_2 est effectuée. L'élément V du second matériau est ensuite introduit dans le réacteur, puis l'élément III lui est ajouté après un temps t_3. Nous avons utilisé l'interruption de croissance (t_1, t_2, t_3) = (1 s, 2 s, 1 s).

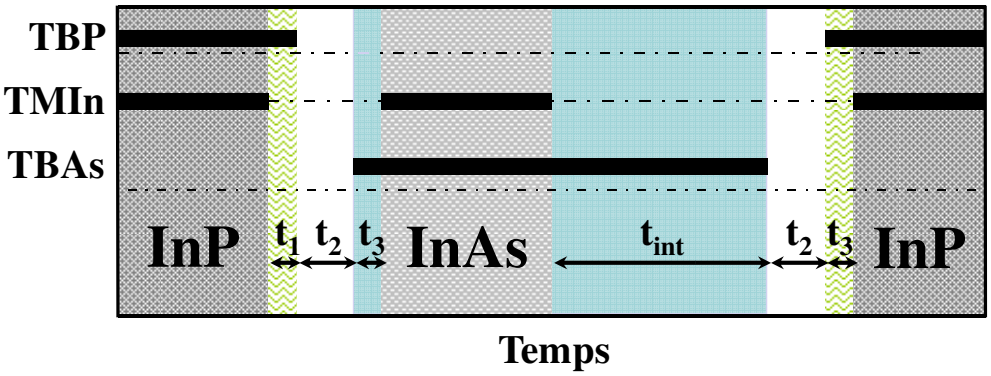


Figure 3-1 : Séquences d'interruption de croissance lors des changements de matériau déposé. Les traces solides (en noire) représentent les périodes où le flux d'un précurseur est introduit dans le réacteur.

De plus, comme il a été vu à la section 2.1.2, lors du dépôt d'un échantillon comportant des BQ couvertes par une couche d'encapsulation, la croissance doit être interrompue pendant un certain temps t_{int} de l'ordre de la dizaine de secondes afin de permettre la formation des îlots suite au dépôt de l'InAs, en particulier pour une température du substrat plus faible (500 °C) pendant la croissance. Pour un échantillon sans couche d'encapsulation, cela se produit pendant le refroidissement qui, dans notre cas, se fait à un taux d'environ 1,3°/s sous flux d'As et qui débute dès que l'indium est coupé. Nous avons utilisé un temps d'interruption de 60 s, puisqu'il permet d'obtenir des résultats similaires aux dépôts sans couche d'encapsulation. Après le dépôt de la dernière couche d'InAs, une couche d'InP d'une dizaine de nanomètres est ensuite déposée sur les îlots avant d'augmenter la température du substrat à 600 °C pour compléter la croissance de la couche d'encapsulation.

3.2 Caractérisation structurale

3.2.1 Microscopie électronique en transmission (TEM)

Nous utilisons la microscopie électronique en transmission (TEM pour *transmission electron microscopy*) pour l'observation, parallèlement à la surface (en vue plane), des îlots enfouis, ainsi que pour les mesures transversales (vue en coupe de l'échantillon, perpendiculaire à la surface). Cette technique permet de faire de l'imagerie avec une résolution de l'ordre de 0,1 nm (limite causée par l'aberration des lentilles électroniques) [108], ainsi que des clichés de diffraction électroniques. Pour ce type de microscopie, les images obtenues correspondent en fait à des projections bidimensionnelles de l'échantillon (il est quand même possible, dans des conditions particulières, d'obtenir de l'information sur la position verticale de certains défauts) [108]. Les vues planes ne sont donc utilisées que pour les échantillons d'une seule couche, puisqu'il est impossible de discriminer les nanostructures situées sur différents plans. De plus, il est à noter qu'il n'est possible d'observer par cette technique qu'une portion extrêmement limitée d'un matériau.

Les appareils utilisés sont des JEOL 2010F et 2100F (dans la plupart des cas), dotés d'un canon électronique à effet de champ et opérés à 200 keV, ainsi qu'un Phillips CM30 (émission thermoélectronique d'un cristal LaB_6 d'électrons accélérés à 300 keV). Les deux derniers appareils ont été utilisés au Centre de Caractérisation Microscopique des Matériaux $(CM)^2$ de l'École Polytechnique (Prof. Gilles L'Espérance). Quelques mesures ont été effectuées au laboratoire du professeur Gianluigi Botton de McMaster University (*Materials Science and Engineering*).

Nous présentons dans cette section uniquement les sources de contraste liées à l'imagerie d'îlots épitaxiaux, afin de guider le lecteur dans l'interprétation des images TEM contenues dans la thèse. Pour une explication détaillée du fonctionnement de la technique, nous suggérons l'ouvrage de Williams et Carter [108].

3.2.1.1 Imagerie en illumination parallèle (TEM standard)

3.2.1.1.1 Contraste de diffraction et condition « deux faisceaux »

L'imagerie en illumination parallèle est faite en fond sombre ou en fond clair. Dans le premier cas, illustré à la figure 3-2 a), l'image est obtenue en utilisant un diaphragme de manière à ne laisser que le faisceau transmis, c'est-à-dire les électrons n'ayant pas dévié de leur trajectoire en traversant l'échantillon, atteindre l'écran. Toutes les régions qui diffractent les électrons apparaissent alors en noir. Pour l'imagerie en fond sombre (figure 3-2 b)), un seul faisceau diffracté (vecteur ***g***) à un angle de Bragg correspondant à un plan spécifique est sélectionné à l'aide du diaphragme et donc seules les régions qui diffractent les électrons selon cette direction paraissent claires, le reste étant éteint. En pratique, pour l'imagerie en fond sombre, plutôt que de déplacer le diaphragme, on incline le faisceau incident de manière à y faire passer le faisceau diffracté sélectionné, comme montré à la figure 3-2 c). Le faisceau diffracté est alors dans l'axe optique, ce qui est préférable pour limiter les aberrations de sphéricité.

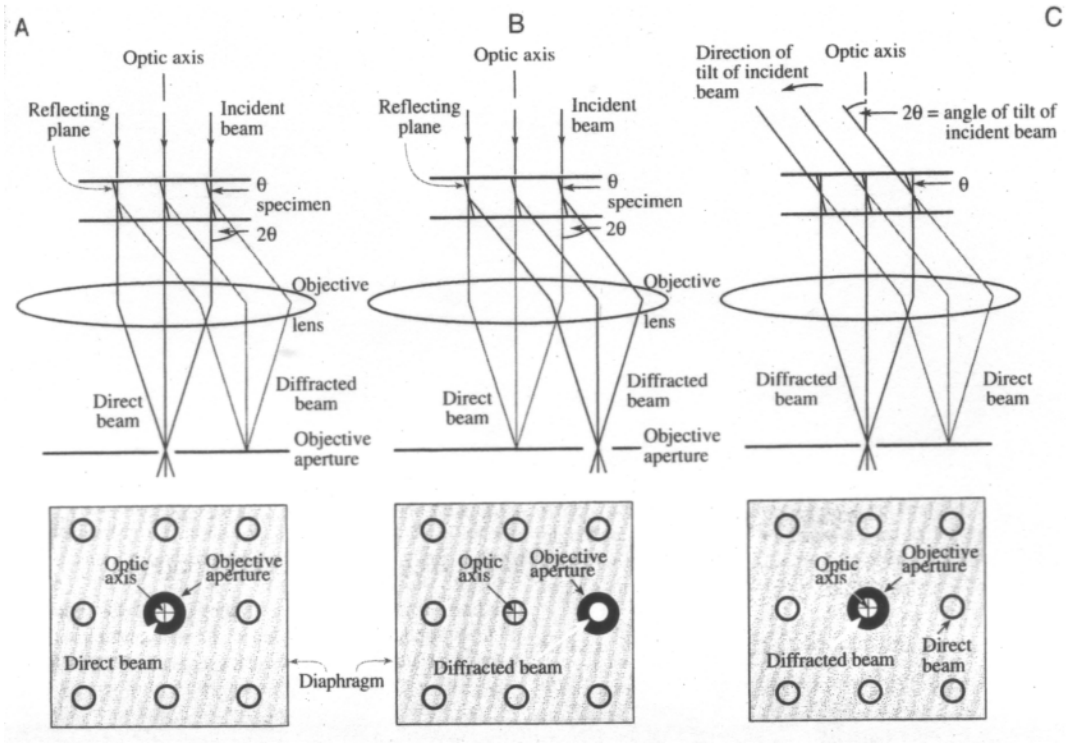


Figure 3-2 : Imagerie TEM en fond a) clair; b) sombre; c) sombre centré. [108]

L'imagerie en contraste de diffraction est généralement effectuée en condition « deux faisceaux », où un seul faisceau diffracté, en plus du faisceau transmis, apparaît sur le cliché de diffraction. Pour ce faire, l'échantillon est incliné de telle sorte que l'écart à Bragg s_g soit faible (ou nul) pour un seul faisceau diffracté par un plan spécifique, tandis que l'intensité des autres $\boldsymbol{g}$ est très faible, leur écart à Bragg étant très grand ($|s_g| >> 0$). La totalité du contraste de diffraction provient alors d'un seul plan, ce qui simplifie l'interprétation de l'image obtenue. Afin d'optimiser le contraste provenant de la déformation du cristal (due à des défauts ou des nanostructures cohérentes), on peut également se placer à s_g légèrement positif, de telle sorte que ce soient les plans déformés par la présence de ceux-ci qui se retrouvent à Bragg plutôt que ceux du cristal parfait de la matrice [108].

Afin d'obtenir un vecteur de diffraction spécifique et unique, l'échantillon doit être incliné perpendiculairement à celui-ci. Comme l'échantillon est incliné par rapport à l'axe de zone correspondant à la normale de la surface, la taille des nanostructures doit donc être mesurée parallèlement à $\boldsymbol{g}$ dans le cas des images prises en condition « deux faisceaux ».

3.2.1.1.2 Franges d'égale épaisseur et d'égale inclinaison

Un échantillon dont l'épaisseur ou encore la courbure (et donc l'écart à Bragg s_g) varie localement présente, selon le cas, des franges d'égale épaisseur ou d'égale inclinaison. Elles sont dues à un contraste de phase (interférence) : l'intensité d'un faisceau transmis ou diffracté varie périodiquement avec l'épaisseur t et avec s_g [108].

Par exemple, en condition deux faisceaux, les intensités des faisceaux direct (I_0) et diffracté I_g sont données par la théorie dynamique, qui s'applique près de Bragg (pour $s \approx 0$) :

$$I_g = \left|\phi_g\right|^2 = 1 - I_0 = \left(\frac{\pi\, t}{\xi_g}\right)^2 \left(\frac{\sin\left(\pi\, t\, s_{eff}\right)}{\pi\, t\, s_{eff}}\right)^2 , \tag{3-3}$$

où $s_{eff} = \left(s_g{}^2 + \xi_g{}^{-2}\right)^{1/2}$ et t représente la distance parcourue par le faisceau (l'épaisseur si l'échantillon lui est normal). La distance d'extinction ξ_g est quant à elle une longueur caractéristique dont les multiples, dans le cas où $s_g = 0$ en condition deux faisceaux,

correspondent aux épaisseurs de l'échantillon pour lesquelles il y a extinction du faisceau diffracté. Elle est définie, pour un vecteur de diffraction ***g*,** comme

$$\xi_g = \frac{\pi V_c \cos\theta_B}{\lambda \left| F\left(\theta_B\right) \right|}, \tag{3-4}$$

où V_c est le volume de la maille élémentaire, λ est la longueur d'onde des électrons et $F(\theta_B)$ est le facteur de structure du matériau évalué à l'angle de Bragg.

Il est à noter qu'il existe également un autre type de contraste dépendant fortement de la composition (densité) de l'échantillon et de son épaisseur : le contraste « masse-épaisseur ». Il provient de la diffusion élastique incohérente des électrons (diffusion de Rutherford) qui, comme la diffraction, augmente avec la densité de l'échantillon ainsi qu'avec son épaisseur. Une région plus épaisse ou plus dense apparaît donc plus foncée que son environnement en fond clair (plus d'électrons sont bloqués par le diaphragme après avoir été déviés de leur trajectoire initiale). Ce type de contraste est en général négligeable par rapport à celui provenant de la diffraction dans les échantillons cristallins.

À cause de cette dépendance du contraste à l'écart à Bragg et à l'épaisseur de l'échantillon, les images présentent souvent un contraste non uniforme provenant de la matrice qui n'est pas représentatif de l'échantillon de départ, mais plutôt causé par la préparation de la lame mince. En effet, les lames très minces se déforment facilement et leur épaisseur varie en général assez rapidement, tandis que dans les régions plus épaisses, le signal est faible et on obtient un mauvais contraste. De plus, comme l'InP absorbe fortement les électrons et que l'énergie de ceux-ci dans les appareils utilisés est relativement faible (200 keV), les lames doivent être plus minces que pour le Si ou le GaAs (maximum d'environ 150 nm). Il est donc difficile d'obtenir des régions d'observation affranchies de franges.

3.2.1.1.3 Contraste dû à la déformation et contraste des lobes

L'amplitude du faisceau diffracté lorsque le cristal est déformé est proportionnelle à $\boldsymbol{g} \bullet \boldsymbol{R}$, où $\boldsymbol{R}$ est le déplacement de l'atome par rapport à la position qu'il aurait dans un cristal parfait (on peut ajouter le facteur de phase $2\pi \cdot \boldsymbol{g} \bullet \boldsymbol{R}$ à l'argument de la fonction sinus de l'équation (3-3)). Pour un îlot et la matrice environnante, I_g sera donc plus grand que dans la

matrice non déformée. Pour l'îlot, cela s'ajoute à la variation du contraste de diffraction dû à la composition ($I_g \propto |F|^2$ avec $|F_{InAs}| > |F_{InP}|$). On obtient donc, pour une vue transversale en fond clair, un contraste plus sombre pour les îlots et la matrice déformée autour de ces derniers, puisque $I_0 = 1 - I_g$ (voir par exemple la figure 3-3 (a)). Il est souvent difficile, dans ces conditions, de déterminer la forme exacte des nanostructures, en particulier lorsque ces dernières sont très proches les unes des autres (dans les multicouches à faible période par exemple) et que les champs de déformation provenant de différents îlots se superposent.

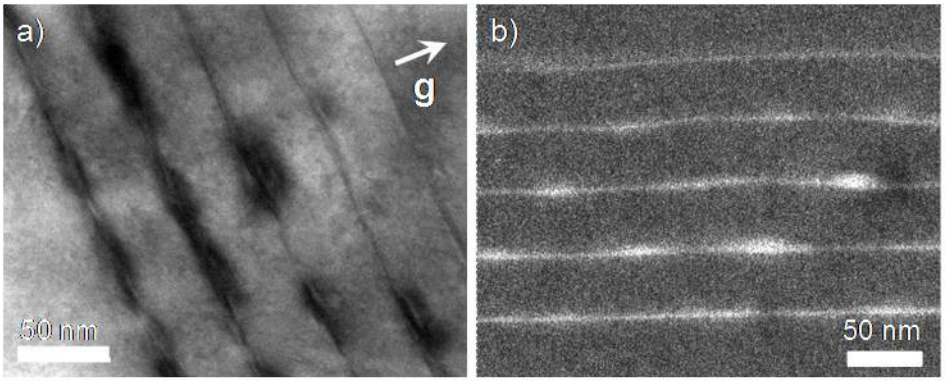


Figure 3-3 : Comparaison, pour un même échantillon en vue transversale, entre les images obtenues en utilisant (a) le contraste de diffraction en illumination parallèle (fond clair avec **g** = 002, près de l'axe de zone [110]) et (b) le contraste chimique en STEM (fond sombre, avec détecteur annuaire à angle élevé).

En vue plane et en condition « deux faisceaux », les nanostructures apparaissent comme deux lobes d'intensités opposées (qu'on caractérise par un vecteur ***l*** orienté du coté sombre vers le côté clair), générés par la déformation cristalline dans les îlots et la matrice environnante (voir figure 3-4). Ceci est dû au fait que, pour un vecteur de déplacement de symétrie radiale, peu importe la direction du vecteur de diffraction ***g***, il y a toujours une ligne médiane de contraste nul, perpendiculaire à ***l***, pour laquelle $\boldsymbol{g} \bullet \boldsymbol{R} = 0$. Dans ce cas, le vecteur ***l***, en fond clair et lorsque l'absorption est négligeable, est parallèle (antiparallèle) à ***g*** pour des nanostructures dont le paramètre de maille est plus grand (faible) que celui de la matrice. L'absorption d'une partie des électrons par la matrice a pour conséquence une variation de la grandeur et de l'orientation de ***l*** (qui oscille entre parallèle et antiparallèle à ***g***) en fonction de la profondeur, dû à l'effet de l'absorption (voir Williams et Carter [108] pour plus d'information). Pour réduire cet effet, il est

préférable d'insérer la lame mince dans le microscope de manière à ce que la surface de l'échantillon soit celle du bas dans le microscope, soit la dernière surface traversée par les électrons. Ainsi, si les nanostructures sont assez près de la surface (distance inférieure à $\approx 0{,}3\xi_g$), on retrouve le contraste attendu dans un échantillon où l'absorption est négligeable.

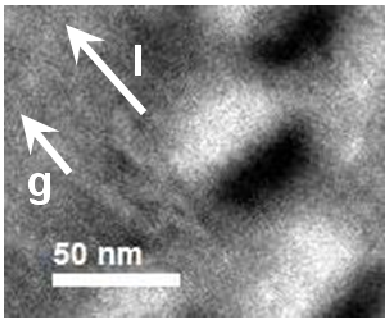


Figure 3-4 : Îlots d'InAs/InP présentant le contraste des lobes en fond clair pour ***g*** = 220 près de l'axe de zone [001], avec le vecteur ***l*** décrivant le contraste des lobes.

3.2.1.1.4 Franges de Moiré : îlots incohérents (relaxés)

Les franges de Moiré proviennent d'un contraste de phase, mais elles sont observées dans des conditions d'imagerie favorisant le contraste de diffraction. Elles sont dues à l'interférence entre deux cristaux (qui ne sont pas nécessairement en contact), par la double diffraction s'y produisant. Il en existe deux principaux types : les franges de Moiré de translation et de rotation. Les premières surviennent lorsque les deux cristaux comportent des paramètres de maille légèrement différents, comme le montre le schéma de gauche à la figure 3-5. Les franges de rotation sont pour leur part causées par la rotation de quelques degrés de deux ensembles de plans de même paramètre de maille (figure 3-5, centre). Le schéma de droite de la figure 3-5 montre des franges mixtes, qui résultent de l'addition des deux effets.

On peut observer ces franges dans les précipités de taille relativement grande, dont le paramètre de maille est différent de celui de la matrice. Les îlots incohérents, c'est-à-dire ceux dont le paramètre de maille a relaxé grâce à la formation de dislocations, présentent des franges de Moiré de translation [49,109].

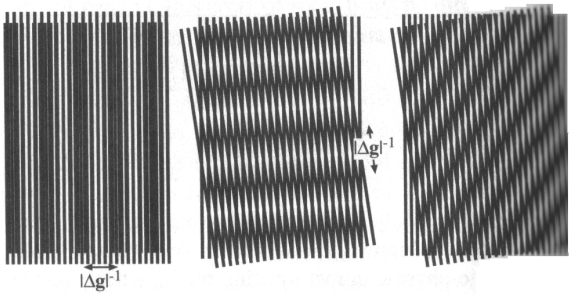


Figure 3-5 : Les différents types de franges de Moiré. À gauche : franges de translation, pour des paramètres de maille d_1 et d_2 légèrement différents. Au centre : franges de moiré de rotation: l'angle α entre les deux réseaux est non nul. À droite : Cas mixte: $d_1 \neq d_2$ et $\alpha \neq 0$. [108]

3.2.1.2 Microscopie électronique en transmission à balayage (STEM) en fond sombre avec un détecteur à angle élevé : contraste chimique

La microscopie électronique en transmission à balayage, plus communément appelée STEM pour *scanning transmission electron microscopy*, consiste au balayage de l'échantillon à l'aide du faisceau d'électrons convergé en une fine sonde dont le diamètre peut être ajusté dans notre cas entre 0,2 et 1 nm. Dans ce mode d'imagerie, comme illustré à la figure 3-6, deux détecteurs différents servent à recueillir, selon le cas, les électrons transmis non déviés pour l'imagerie en fond clair et les électrons diffusés pour l'opération en fond sombre. Pour cette dernière, un détecteur annulaire (DA) est utilisé.

Comme on l'a vu à la section 3.2.1.1.2, le contraste dû à la diffusion de Rutherford dépend fortement de la composition de l'échantillon (contraste chimique). Il est cependant dominé, pour les échantillons cristallins, par le contraste dû à la diffraction qui lui est superposé. Afin d'obtenir uniquement un contraste chimique, l'observation doit être effectuée dans des conditions telles que le contraste de diffraction soit négligeable. Pour ce faire, les images sont prises en fond sombre avec un DA à angle élevé (HAADFD pour *high-angle annular dark-field detector*), c'est-à-dire un détecteur pourvue d'une ouverture centrale très large. La réduction de la longueur de caméra, la « distance » entre l'échantillon et l'écran (en fait, c'est plutôt l'excitation des lentilles qui est modifiée), permet en outre d'augmenter l'angle minimal pour la collection par le DA et ainsi de s'affranchir des rayons diffractés aux angles de Bragg. Nous avons utilisé la longueur de caméra la plus courte, c'est-à dire 2 cm, pour faire ce type de mesures. Ainsi,

pratiquement seuls les électrons diffusés de manière incohérente sont récoltés par le DA et le contraste est essentiellement de nature chimique. Cette technique permet donc de s'affranchir du contraste provenant de la déformation de la matrice et ainsi d'obtenir la forme réelle des îlots (voir la figure 3-3, où on compare, pour le même échantillon, les images obtenues en STEM à l'aide d'un HAADFD et en illumination parallèle en condition « deux faisceaux »).

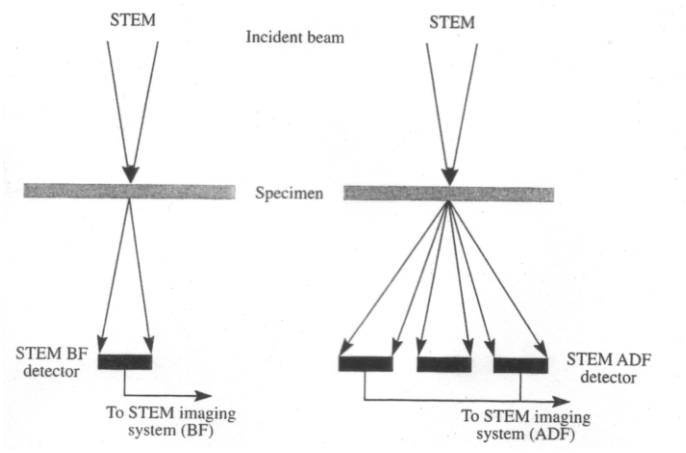


Figure 3-6 : Schéma d'opération du STEM : à gauche, imagerie en fond clair (BF) et à droite, imagerie en fond sombre (DF) à l'aide d'un détecteur annulaire. [108]

3.2.1.3 Préparation des échantillons

Nous avons préparé les vues planes (observation du plan de la surface) en procédant à un polissage mécanique jusqu'à une épaisseur d'environ 20 µm, suivi d'un amincissement ionique de précision.

Pour les vues transversales (observation selon la direction de croissance), les étapes suivantes ont été effectuées :

i. Fabrication d'un sandwich composé de deux échantillons collés surface contre surface et entourés de morceaux de silicium.
ii. Forage d'une carotte dans le sandwich.
iii. Coupe de la carotte en tranches de 600 µm.
iv. Amincissement d'une tranche par polissage mécanique standard jusqu'à 90 µm, puis à l'aide d'un disque pour graver une cuvette (au centre de laquelle l'épaisseur de l'échantillon est réduite à environ 10 µm).

v. Polissage ionique de précision à l'argon des deux côtés de l'échantillon, avec perçage final sur le côté plat.

Dans les deux cas, le polissage ionique à l'argon est effectué avec un angle de 4° par rapport à la surface et à une énergie de 5 keV. Une fois l'échantillon percé, il est poli quelques minutes à 3 keV, puis à 2 keV.

3.2.2 Microscopie à force atomique (AFM)

Les mesures de microscopie à force atomique (AFM pour *atomic force microscopy*) ont été prises à l'aide d'un appareil Dimension 3100 de Digital Instrument. Le mode contact a été employé avec une pointe composée de Si_3N_4 en forme de pyramide à base carrée avec, à l'extrémité, un hémisphère dont le rayon nominal est de 20 nm. Ce dernier change cependant en cours d'utilisation, l'usure pouvant causer autant son augmentation que sa diminution.

La résolution verticale pour ces mesures est de l'ordre de 0,1 nm. Pour ce qui est de la résolution latérale, comme elle est déterminée par la taille de la pointe et que le diamètre de son extrémité est du même ordre de grandeur que la largeur des îlots que nous mesurons, seules la hauteur et la densité de nos nanostructures peuvent être directement obtenues avec précision, tandis que la forme et le diamètre réels pourraient être déterminés en sachant la forme exacte de la pointe au moment de la mesure. La surévaluation des dimensions latérales peut tout de même être estimée en trouvant une limite supérieure au rayon de l'extrémité de la pointe, correspondant à la taille apparente du plus petit objet de l'image.

De plus, nous avons procédé à un traitement des données brutes afin d'obtenir une image de la topographie représentative de la surface de l'échantillon. En effet, il est nécessaire de ramener le niveau moyen des données au centre de l'échelle verticale et de compenser pour l'inclinaison de l'échantillon ainsi que pour la dérive de la céramique piézoélectrique. Pour ce faire, nous ajustons à chacune des lignes de balayage un polynôme de premier degré[†] qui est ensuite soustrait à tous les points de cette même ligne. Cette opération cause une perte

[†] Les polynômes de degrés supérieurs sont nécessaires seulement pour un balayage de plusieurs dizaines de µm afin de compenser pour la non-uniformité de la céramique piézoélectrique quant à sa déformation par rapport à la tension qui lui est appliquée.

d'information selon l'axe perpendiculaire à la direction de balayage. Les structures sont donc toujours mesurées selon les lignes de balayage.

3.2.3 Diffraction des rayons X à haute résolution

Les mesures de diffraction des rayons X à haute résolution (HRXRD) ont été faites avec un appareil Philips HRD/MRD utilisant la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre (λ = 0,1540597 nm) comme source de rayons X et un monochromateur Bartels Ge(220) à quatre cristaux permettant de limiter la divergence à 12 secondes d'arc et l'élargissement spectral à $\Delta\lambda/\lambda \approx 7 \cdot 10^{-5}$. L'analyse des courbes de diffraction (détermination des épaisseurs des couches et de leur composition) se fait à l'aide du logiciel de simulations HRS de Philips.

Le volume d'InAs(P) dans nos échantillons est trop petit pour générer un pic de diffraction distinguable de ce matériau. De plus, comme dans les îlots les plans sont déformés de manière non uniforme à cause de la relaxation s'y produisant, la diffraction ne s'y fait pas à un angle de Bragg précis, réduisant d'autant plus le signal. Il nous est donc impossible de mesurer avec cette technique si les couches minces d'InAs(P) contiennent effectivement du phosphore ou encore d'obtenir une mesure exacte de leur épaisseur.

L'information qui nous est accessible provient plutôt des différentes couches d'InP. Leur séparation cause des franges d'interférence dont la fréquence est reliée à l'épaisseur des différentes couches. La position relative entre les franges et le pic du substrat mène à une épaisseur apparente pour l'InAs. Cette dernière ne peut pas être associée à des structures réelles de l'échantillon, puisque l'analyse est faite à l'aide de simulations de couches planes. La quantité nominale totale d'InAs déposée peut quant à elle être déterminée à l'aide du taux de croissance de l'InP, en supposant que celui de l'InAs est le même. Cette hypothèse s'applique dans des conditions de croissance « normales », c'est-à-dire dans le régime de croissance limité par le transport de masse (voir section 3.1.1), puisque dans ce cas, r_g est contrôlé par le flux d'élément III et que ce dernier est constant durant la croissance de tout l'échantillon.

Pour les multicouches d'îlots, la période (épaisseur totale des deux couches répétées) peut être déterminée, en plus de l'épaisseur de la couche d'encapsulation. Cependant, pour les échantillons de faible période, la déformation importante dans les couches de séparation d'InP, l'alignement vertical des îlots et la variation probable de l'épaisseur de la couche de mouillage

avec l'empilement causent une non-uniformité latérale et verticale du réseau (au niveau de la composition et du paramètre de maille) et donc une diminution du rapport signal/bruit qui peut entraîner la perte de la résolution des franges.

3.3 Caractérisation de l'émission de photons par photoluminescence

Dans les expériences de photoluminescence (PL), l'excitation est faite en continu et à des énergies plus grandes que la bande interdite du substrat. Les porteurs de charge générés par le laser relaxent ensuite vers les niveaux d'énergie fondamentaux des nanostructures et s'y recombinent de manière radiative (transition e1-hh1 entre les niveaux fondamentaux de l'électron et celui du trou lourd).

Les mesures ont été faites au Laboratoire de caractérisation des semi-conducteurs du professeur Richard Leonelli, au département de physique de l'Université de Montréal. Nous avons utilisé la longueur d'onde 532 nm d'un laser Verdi Coherent V6 dont la puissance est ajustable jusqu'à 6 W. La source est en général faiblement focalisée à l'aide d'une lentille convergente sur la surface de l'échantillon. Le signal émis par ce dernier est recueilli par un spectromètre à transformée de Fourier Bomem DA8 doté d'un détecteur InSb refroidi à l'azote. Ce dernier permet de couvrir la plage d'énergie comprise entre 0,5 et 1,6 eV. Il est à noter que l'absorption par l'eau du signal émis par les BQ entraîne une diminution du rapport signal/bruit autour de 0,65 eV.

Les échantillons ont été refroidis dans un cryostat à flux continu d'hélium liquide, qui assure une bonne uniformité de la température grâce à l'échange gazeux. La température a été variée à l'aide d'un élément chauffant relié au porte-échantillon.

Pour une partie de l'analyse en fonction de la puissance d'excitation, afin que la densité de puissance soit constante sur la surface excitée (le faisceau laser est gaussien), nous avons utilisé un masque de Ti comportant des ouvertures circulaires de 460 ± 40 µm et le laser n'a pas été focalisé sur l'échantillon. Ainsi, seule la partie centrale d'intensité quasi-constante du faisceau est utilisée et sa taille effective demeure constante lorsque la puissance du laser est changée. En effet, lorsqu'on n'utilise pas de masque, à faible puissance, la surface exposée à la périphérie de la gaussienne n'est pas nécessairement excitée suffisamment pour provoquer la luminescence de l'échantillon. Avec l'augmentation de la puissance du laser, même si la largeur à mi-hauteur du

faisceau est constante en fonction de la puissance, la surface excitée au-dessus du seuil nécessaire à la luminescence de l'échantillon s'élargit. Par conséquent, la densité de puissance moyenne d'excitation n'est pas linéaire en fonction de la puissance du laser. L'utilisation du masque permet donc de résoudre ce problème. Cependant, la densité de puissance obtenue est considérablement plus faible, pour la même puissance à la sortie du laser, que dans le cas où on utilise l'intégralité du faisceau laser et que ce dernier est en plus focalisé sur l'échantillon.

Finalement, il faut noter que l'intensité détectée dépend de la position de l'échantillon dans le cryostat et de l'alignement de l'optique. Il est donc délicat de comparer les intensités obtenues pour différents échantillons, en particulier si les mesures n'ont pas été prises dans la même journée. Pour les séries d'échantillons que nous mesurons en même temps, nous estimons l'incertitude sur l'intensité pour la comparaison à environ 20%.

3.4 Caractérisation chimique par spectroscopie de masse des ions secondaires en temps de vol (TOF-SIMS)

La caractérisation chimique par spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS) en temps de vol (TOF pour *time of flight*) a été effectuée par Mme Suzie Poulin du Laboratoire pour l'Analyse de la Surface des Matériaux (LASM) de l'École Polytechnique, avec un appareil ION-TOF SIMS IV. Cet appareil permet la détection de tous les isotopes (de l'hydrogène à l'uranium) et de molécules, incluant les organiques.

Le principe général du SIMS est l'utilisation d'une source d'ions primaires afin de pulvériser la surface et l'analyse subséquente par un spectromètre de masse des espèces éjectées (ions secondaires). Dans le cas d'un spectromètre à temps de vol, les espèces sont toutes accélérées à la même énergie cinétique et le temps qu'elles prennent pour franchir la distance (connue) jusqu'au détecteur (temps de vol) est mesuré afin d'en déduire le ratio masse/charge d'un ion. Le faisceau primaire est pulsé afin de permettre l'analyse des espèces selon leur temps de vol. Le courant associé à chacune, une fois qu'elles sont séparées selon leur ratio masse/charge, est ensuite mesuré à l'aide d'une coupe de Faraday.

Les mesures ont été faites en régime dynamique en utilisant deux faisceaux ioniques, afin d'obtenir un profil de concentration en fonction de l'épaisseur. Un faisceau de pulvérisation de Cs^+ a été utilisé pour graver à basse énergie (1 ou 3 keV dans notre cas) un cratère de

500 X 500 μm^2 au centre duquel l'analyse est faite sur une région de 40 X 40 μm^2 afin d'éviter des anomalies causées par la proximité des extrémités du trou. L'utilisation du Cs^+ permet un meilleur rendement pour les ions secondaires négatifs. Pendant la pulvérisation, le champ d'extraction des espèces est éteint. Au début de chacun des cycles d'une durée de l'ordre de 100 µs, le faisceau de Cs^+ est arrêté et l'extraction est activée pour une période d'environ 10 µs au début de laquelle une impulsion à haute énergie du faisceau primaire est envoyée sur la région d'analyse. Des faisceaux de Ga^+ et de Bi_1^+ (dépendamment des mesures) ont été utilisés comme source primaire avec une énergie de 15 keV.

L'intensité du signal obtenu pour chaque espèce dépend, en plus de sa concetration dans l'échantillon, du matériau composant la matrice. Pour déterminer si une impureté a été incorporée dans l'InP durant la croissance, nous vérifions que le signal de l'ion associé est supérieur à celui obtenu dans un substrat la même journée et dans les mêmes conditions de mesure. Pour ce qui est de l'InAs, nous pouvons seulement comparer les échantillons entre eux pour savoir lequel contient la plus grande concentration d'une espèce donnée.

Une mesure quantitative de la concentration d'une impureté aurait pu être faite en fabriquant des échantillons standards par implantation ionique de celle-ci, ce que nous n'avons pas fait ici.

CHAPITRE 4 AUTO-ASSEMBLAGE D'ÎLOTS DE INAS/INP ET LEUR AUTO-ORGANISATION DANS LES MULTICOUCHES

Ce chapitre porte sur la croissance de multicouches d'InAs/InP(001) et, en particulier, sur l'étude de l'auto-organisation 3D des îlots qui y survient. Il est sous-tendu par deux objectifs : 1) le contrôle du type d'organisation des îlots d'une couche à l'autre (définis à la section 2.2.2) et 2) l'obtention de multicouches de très faible période, dont les propriétés optiques sont étudiées au chapitre 5, afin de stimuler le couplage entre les BQ des différents plans d'InAs.

Tel qu'explicité à la section 2.2.2, l'épaisseur de la couche de séparation est en fait le seul paramètre structural dont l'effet sur l'organisation des nanostructures dans les multicouches est clair, puisque c'est le seul qu'il est facile de varier. Afin d'évaluer l'impact de la taille et de la densité des îlots de la première couche déposée sur l'arrangement tridimensionnel des îlots, nous avons réalisé au préalable une étude de l'impact des conditions de croissance sur la morphologie des couches d'InAs non recouvertes d'InP dont les résultats sont présentés à la section 4.1. Nous insistons, dans cette section, sur la corrélation entre la densité surfacique et la taille des îlots, ainsi que sur l'impact majeur de traces d'oxygène dans le réacteur lors de la croissance. Ces dernières influencent l'auto-assemblage des nanostructures de manière drastique, sans pour autant affecter la qualité cristalline des échantillons ou leur luminescence de manière notable. Elles ont donc contribué à obtenir des échantillons différents de ceux fabriqués en conditions normales, ce qui a enrichi notre étude sur l'organisation tridimensionnelle des nanostructures.

La section 4.2 porte sur la croissance de multicouches et l'auto-organisation tridimensionnelle s'y produisant. En particulier, la section 4.2.1 est consacrée à l'étude de la transition entre les régimes d'auto-organisation aligné et anti-aligné dans les multicouches. Ce travail a été publié dans la revue *Physical Review Letter* (janvier 2008) et nous reproduisons ici l'article dans sa forme originale. Nous comparons ensuite les résultats que nous avons obtenus pour InAs/InP avec d'autres systèmes de matériaux (4.2.2) et nous revenons, à la section 4.2.3, sur l'évolution de la forme des îlots d'une couche à l'autre dans les différents types d'organisation 3D. Finalement, la section 4.2.4 est dédiée à la croissance de multicouches comportant des couches séparatrices de quelques nanomètres.

4.1 Morphologie des îlots dans les couches simples

L'objectif de cette section est d'identifier des conditions de croissance permettant de varier de manière importante la taille et la densité d'îlots, et non d'étudier systématiquement l'effet de chacun des paramètres (couverture nominale d'InAs, température, taux de croissance, rapport V/III, pression, flux d'hydrogène total dans le réacteur). Cette étude est effectuée sur des couches d'InAs non recouvertes d'InP (sans couche d'encapsulation) afin d'observer la morphologie obtenue par microscopie à force atomique (AFM). Cette technique, en plus d'être simple et rapide, permet l'observation d'une grande surface de l'échantillon et une détermination précise (+/- 0,3 nm) de la hauteur des îlots.

4.1.1 Corrélation entre la taille et la densité des îlots

Nous allons tout d'abord présenter les résultats obtenus en variant différents paramètres pour des échantillons déposés sans présence d'oxygène dans le réacteur, comme il sera confirmé par des mesures SIMS à la section 4.1.2. Les conditions de croissance pour ces échantillons sont présentées dans la section « série 1 » du tableau 4-1 (les échantillons y sont désignés sans le préfixe QD). Toutes les images et les mesures de la morphologie des échantillons (densité, taille) sont présentées pour un substrat d'InP(001) sans mésorientation. La couverture nominale d'InAs (θ_{nom}) indiquée dans le tableau 4-1 a été déterminée à l'aide des épaisseurs d'InP mesurées par XRD[‡] en considérant que les taux de croissance (en MC/s) pour les deux matériaux sont les mêmes. En effet, comme on l'a vu à la section 3.1.1, dans le régime de transport de masse, la croissance est contrôlée par le flux d'élément III et ce dernier est constant pendant tout le dépôt. Les taux de croissance r_g sont mesurés sur des multicouches ou des échantillons comportant une couche d'encapsulation faisant partie de la même série (nous reviendrons plus tard sur la séparation en séries) et crus dans des conditions de croissance équivalentes à celui dont on veut estimer la couverture nominale (voir les détails à l'annexe 1). Nous avons mesuré que l'élévation de la température du substrat de 500 à 600 °C durant la croissance d'un échantillon (par exemple,

---

[‡] Nous avons utilisé les taux de croissance obtenus par XRD plutôt que par TEM pour plus de cohérence d'un échantillon à l'autre (nous n'avons pas de mesures TEM pour tous ces échantillons) et parce que la diffraction est représentative d'un volume plus grand que les mesures TEM.

pour le dépôt des couches de séparation à 500 °C et de la couche d'encapsulation à 600 °C) entraîne une légère augmentation de r_g : en moyenne, $< r_g^{600°C}/r_g^{500°C} > = 1{,}2$. En outre, nous avons trouvé dans cet intervalle de température que le taux de croissance de l'InP a un comportement près d'une tendance linéaire, ce qui est cohérent avec l'équation (3-2), qui donne $r_g \propto T^d$, avec $d \approx [0{,}7\text{-}0{,}9]$.

4.1.1.1 Température et couverture d'InAs

Pour la première série d'échantillons nous avons trouvé le résultat suivant : en augmentant la quantité d'InAs déposée ou la température T_s du substrat durant la croissance, la taille des îlots augmente et leur densité diminue. Ce comportement est illustré à la figure 4-1. En comparant les figures a) et b), on remarque que la morphologie des îlots évolue très rapidement avec la durée du dépôt d'InAs (t_{InAs}) : la densité passe de $6{\cdot}10^{10}$ à $1{\cdot}10^{10}$ cm^{-2} et la hauteur moyenne de ~ 2 à 9 nm entre $t_{InAs} = 5$ s et 6 s. Aussi, pour un dépôt de 12 s, on peut constater l'apparition de très gros îlots de 25 à 50 nm de hauteur et de plus de 100 nm de diamètre, qui côtoient un autre groupe de nanostructures de taille beaucoup plus faible. Les très gros îlots sont en général incohérents, c'est-à-dire que leur paramètre de maille a été relaxé par la formation de dislocations. La figure 4-2 montre une image TEM typique d'une de ces structures, encore une fois entourée d'îlots de taille beaucoup moins importante. Le contraste des franges de Moiré du très gros îlot est causé par la différence entre son paramètre de maille et celui du substrat comme expliqué à la section 3.2.1.1.4, tandis que les autres sont cohérents avec la matrice. Comme les structures incohérentes sont anormalement grosses, il n'est pas nécessaire de faire des mesures TEM pour s'assurer de la cohérence des îlots avec la matrice : l'indication par des mesures AFM que les nanostructures ont une hauteur de moins d'environ 20 nm de hauteur est suffisante. Avec l'élévation de T_s, la tendance à former des îlots incohérents augmente, comme montré à la figure 4-1 d), où on présente l'AFM pour un dépôt de 12 s à 550 °C; c'est pourquoi nous favorisons le dépôt à 500 °C. Aussi, on peut voir en comparant les figures c) et d) que la densité diminue et la taille moyenne augmente avec l'élévation de la température.

Tableau 4-1 : Conditions de croissance pour les échantillons sans couche d'encapsulation des séries présentées à la figure 4-4 : température T_s et temps de dépôt t_{InAs} de la couche d'InAs, pression P dans le réacteur et flux des précurseurs. Couverture nominale θ_{nom} évaluée à partir du taux de croissance d'InP d'un échantillon de la même série (voir annexe 1). Estimé de la couverture équivalente au volume d'InAs réel $\theta_{équi}(0,15)$ à partir des mesures d'AFM (hauteur moyenne et densité des îlots), en considérant un rapport d'aspect de 0,15 et une couche de mouillage de 2 MC ; rapport d'aspect $RA_{équi}$ et diamètre $b_{équi}$ correspondant requis pour obtenir $\theta_{équi} \approx \theta_{nom}$ (en considérant 2 MC planes), ainsi que la comparaison avec le diamètre moyen mesuré par AFM b_{AFM}. Les échantillons surlignés en gris sont ceux qui ne présentaient pas d'îlots distinguables à l'AFM. Pour QD68, 72 et 74, les incertitudes sur les mesures de la hauteur moyenne et de la densité par AFM est trop importante pour estimer $\theta_{équi}$. Ces derniers, comme les échantillons surlignés, ne sont donc pas inclus dans le graphique de la figure 4-4

Série	Échantillon	T_s (°C)	t_{InAs} (s)	P (Torr)	TMIn ($\mu mol \cdot s^{-1}$)	TBP ($\mu mol \cdot s^{-1}$)	TBAs ($\mu mol \cdot s^{-1}$)	θ_{nom} (MC)	$\theta_{équi}(0,15)$ (MC)	$RA_{équi}$	$b_{équi}$ (nm)	$b_{AFM}/b_{équi}$
1	51	550	12	160	0,082	4,2	1,1	9,0	7,8	0,14	94	> 1
	61	500	12	160	0,082	4,2	1,1	8,5	11,3	0,18	68	> 1
	62	500	6	160	0,082	4,2	1,1	4,3	6,5	0,21	43	> 1
	67	500	4	160	0,082	4,2	1,1	2,8	≤ 2,0	0	∞	-
	68	500	5	40	0,082	4,2	1,1	3,6	-	-	-	-
	72	500	10	160	0,041	2,1	1,1	3,6	-	-	-	-
	73	500	10	160	0,041	2,1	0,55	3,6	3,5	0,15	24	> 1
	74	500	9,5	160	0,041	2,1	0,55	3,4	-	-	-	-
2	89	550	5	160	0,087	4,2	1,1	3,4	≤ 2,0	0	∞	-
	90	500	6,5	160	0,087	4,2	1,1	4,4	≤ 2,0	0	∞	-
	91	500	9,5	160	0,087	4,2	1,1	6,4	2,2	0,03	120	< 1
3	94	500	6,5	160	0,082	4,2	1,1	4,0	≤ 2,0	0	∞	-
	95	550	6	160	0,081	4,2	1,1	4,2	≤ 2,0	0	∞	-
	96	500	9	40	0,081	4,2	1,1	5,5	2,0	0,01	290	<< 1
	97	500	12	40	0,082	4,2	1,1	7,3	3,4	0,08	53	≈ 1
	98	600	6	40	0,082	4,2	1,1	4,6	3,0	0,09	97	< 1
4	107	500	5	40	0,10	4,2	1,1	4,0	2,1	0,03	120	< 1

Série	Échantillon	T_s (°C)	t_{InAs} (s)	P (Torr)	TMIn (mol·s^{-1})	TBP (mol·s^{-1})	TBAs (mol·s^{-1})	θ_{nom} (MC)	$\theta_{équi}$(0.15) (MC)	$RA_{équi}$	$b_{équi}$ (nm)	$b_{AFM}/b_{équi}$
5	116	500	6	40	0,087	4,2	1,1	5,0	2,0	0,02	270	<< 1
	118	500	9	40	0,087	4,2	1,1	7,6	2,3	0,03	170	< 1
	119	550	6	40	0,087	4,2	1,1	5,6	4,8	0,13	150	< 1
6	133	500	12	40	0,088	4,2	1,1	8,6	2,4	0,04	68	
	134	500	10,5	40	0,088	4,2	1,1	7,6	2,7	0,05	50	< 1
	135	500	9	40	0,088	4,2	1,1	6,5	2,1	0,03	88	< 1
7	136	500	5	40	0,088	4,2	1,1	3,9	2,0	0,00	640	<< 1
	137	500	6	40	0,088	4,2	1,1	4,7	2,0	0,01	280	<< 1
	138	500	9	40	0,088	4,2	1,1	7,0	2,8	0,06	69	< 1

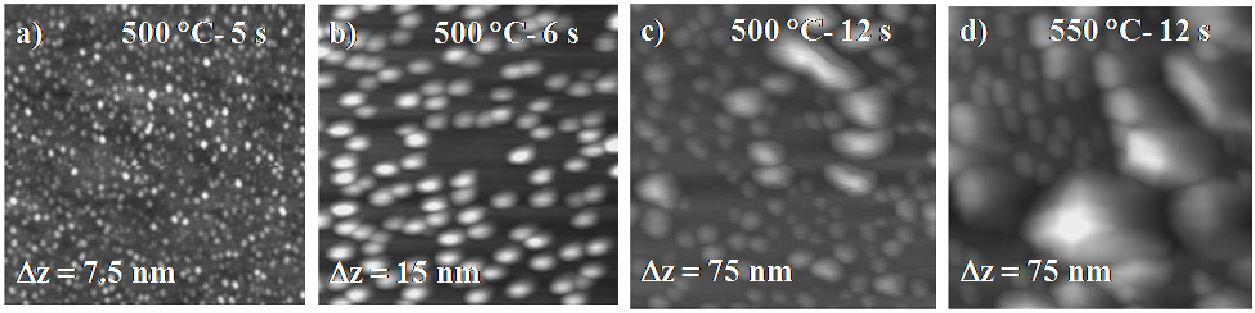


Figure 4-1 : Images AFM (1×1 µm^2) pour un dépôt d'InAs à 500 °C de a) 5 s, b) 6 s, c) 12 s et d) pour une croissance d'InAs à 550 °C de 12 s (QD68, 62, 61 et 51). L'échelle en tons de gris a une étendue Δz (différence de hauteur entre les niveaux blanc et noir).

Les résultats obtenus pour l'impact de la température du substrat et de la quantité d'InAs sont consistants avec ce qu'avait observé Marchand *et al.* [30] (voir figure 2-2). Nous nous attendions à ce résultat, qui s'explique à l'aide des arguments cinétiques qui ont été présentés à la section 2.1.2 et que nous rappelons ici : à couverture faible, pendant le dépôt, le flux d'adatomes sur la surface favorise la germination d'une quantité élevée de petits îlots. En continuant le dépôt, une fois que des nanostructures sont formées, il y a compétition entre la germination de nouveaux îlots et le mûrissement des îlots préexistants par l'ajout d'atomes. Ce dernier est favorisé par la thermodynamique (l'augmentation du volume diminue l'énergie de surface par l'élévation du

rapport volume/surface). À mesure que certains îlots grossissent, la probabilité qu'ils retiennent les atomes attachés à leur surface augmente, ce qui cause la dissolution des plus petites structures au profit des grosses. À haute température, la diffusion est rapide (dépendance en température exponentielle du coefficient de diffusion), ce qui favorise le mûrissement même pour une faible densité d'îlots.

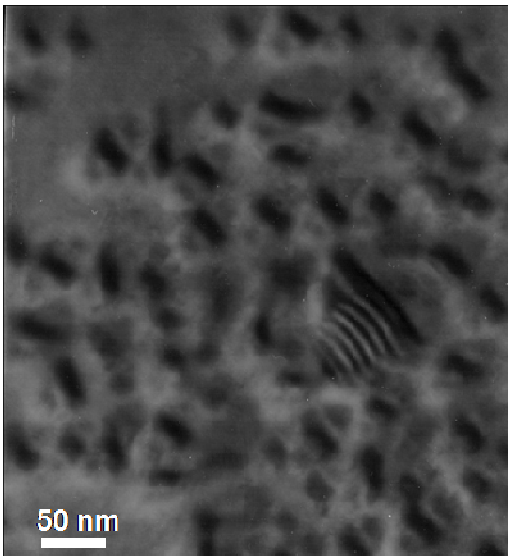


Figure 4-2 : Image TEM en vue plane montrant un îlot incohérent présentant un contraste de franges de Moiré, près de l'axe de zone [001] (QD45 : 600 °C – 6 s).

4.1.1.2 Taux de croissance et rapport V/III

Nous avons observé que le taux de croissance et le rapport V/III, dans les intervalles à l'intérieur desquels ils ont été variés, n'avaient pas d'impact sur la morphologie des échantillons. Par exemple, pour la série 1, qui constitue notre série de référence, nous avons pu constater que réduire le taux de croissance de moitié ou doubler le rapport V/III n'avait pas d'effet notable sur la taille ou la densité des îlots, comme montré à la figure 4-3.

Taux de croissance

Tout d'abord, en comparant les figures 4-3 a) et b), on voit qu'en coupant en deux le flux d'indium afin de réduire de moitié le taux de croissance et en doublant temps de dépôt d'InAs (couverture nominale $\theta_{nom} = 3{,}6$ MC), l'impact sur la morphologie finale de l'échantillon est

mineur[§]. On peut constater que les deux échantillons contiennent une distribution bimodale, mais que le nombre d'îlots de plus petite taille est inférieur dans le cas de l'échantillon montré en b), dont la distribution en taille est plus étroite. Cependant, si on observe l'image AFM (en c)) ayant été prise pour l'échantillon crû dans les mêmes conditions mais avec un temps de dépôt de 9,5 s (θ_{nom} = 3,4 MC), on constate qu'une variation du temps de dépôt de 5% cause une différence notable de morphologie et que la distribution de taille de l'échantillon crû à plus haut taux de croissance (en a)) se situe entre celles des échantillons montrés en b) et en c). La morphologie des îlots évolue donc extrêmement rapidement avec la durée du dépôt lorsque leur taille est petite. Ainsi, la variation de taille et de densité entre les échantillons crus avec différents taux de croissances pourrait très bien venir d'une légère différence de température (inférieure à 0,6 °C) du barbotteur d'indium par exemple (le taux de croissance dépende de la pression partielle de l'OM dans le barbotteur). Elle est en tout cas inférieure au niveau de reproductibilité qu'il nous est possible de garantir dans de telles conditions.

En fait, comme les échantillons présentés au tableau 4-1 sont soumis à une longue séquence d'interruption correspondant au refroidissement de la surface (environ 260 s pour passer de 500 à 300 °C), il est normal que l'impact du taux de croissance sur la morphologie finale soit négligeable. Pour étudier son impact, il faudrait le diminuer de plusieurs ordres de grandeur ou encore réduire substantiellement la durée de l'interruption de croissance. Comme notre système ne comporte pas de dispositif de refroidissement (nous ne pouvons que cesser le chauffage du substrat et augmenter d'une quantité limitée le flux d'hydrogène) et que la diminution abusive du taux de croissance rendrait excessif le temps nécessaire à l'obtention d'un échantillon, cette étude n'est pas pertinente dans nos conditions. Nous avons en outre observé que l'augmentation du taux de croissance à 3 MC/s (soit plus de 4 fois le taux correspondant aux

---

[§] Cette série n'ayant pas été faite de manière systématique, ces deux échantillons n'ont pas été crus à la même pression (40 Torr pour QD68 et 160 Torr pour QD73) Comme exposé à la section 3.1.1, la pression du réacteur n'affecte pas le taux de croissance dans le régime de croissance limitée par le transport de masse (voir équation 3-2). Cela est confirmé en comparant les taux de croissance d'InP obtenus dans les mêmes conditions de croissance, mais à des pressions différentes (ex. voir dans QD69 et 71 dans le tableau A1-2 de l'annexe 1). L'effet de la pression sur la cinétique des atomes à la surface du substrat devrait également être négligeable et donc ne pas affecter la morphologie des échantillons (dans les limites du MOVPE à basse pression).

échantillons de la série 1) a mené à des échantillons de mauvaise qualité, comportant, en plus des îlots, des structures tridimensionnelles de très grande taille.

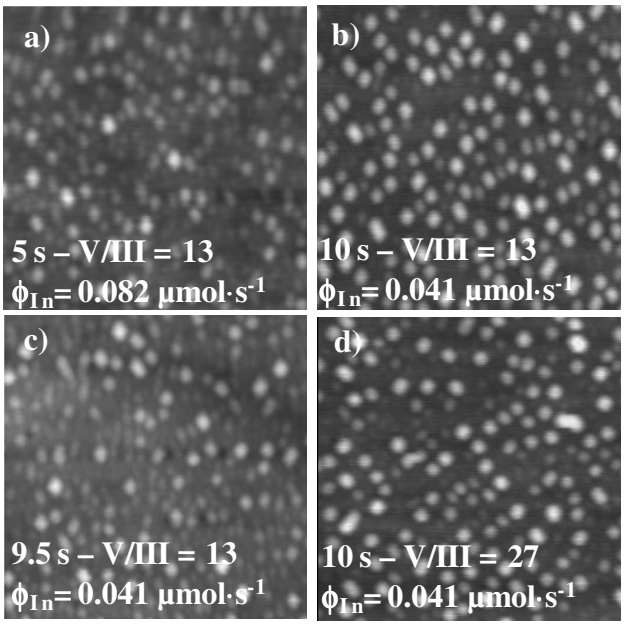


Figure 4-3 : Images AFM (0,5×0,5 µm^2; Δz = 10 nm) pour un dépôt d'InAs à 500 °C. Les temps de dépôt (en secondes), les rapports V/III et les flux ϕ_{In} d'indium sont indiqués pour chacun des échantillons (a) QD68, b) QD73, c) QD74 et d) QD72).

Rapport V/III

Pour ce qui est du rapport V/III, on voit, en comparant les figures 4-3 b) et d), que son effet est également négligeable, du moins dans cet intervalle (entre 13 et 27). Encore une fois, il semble que pour obtenir un effet notable sur la morphologie, il faille varier ce paramètre de plusieurs ordres de grandeur. Or, on sait que le flux d'arsenic doit être suffisant pour assurer la stœchiométrie du matériau, ce qui nous empêche de le réduire de manière substantielle.

Sukho Yoon *et al.* [32] ont fait l'expérience, également par MOVPE à basse pression, d'augmenter d'un facteur dix le rapport V/III (de 30 à 300, mais en utilisant de l'arsine) et ont obtenu une réduction importante de la densité d'îlots, accompagnée d'une augmentation de la taille moyenne. L'évaluation du volume des îlots a montré un excès de matériau par rapport à la quantité d'InAs prévue. Le surplus de matériau double lorsque le rapport V/III est élevé à 300 pour T_s = 550 °C, et triple pour une température de croissance de 600 °C. Il n'est par contre pas

clair qu'à 500 °C l'effet serait notable. Ils ont montré que cet excès de matériau était probablement dû à l'échange As/P, qui est plus important à haute température et lorsque le flux d'arsine est élevé. L'effet d'augmenter substantiellement le rapport V/III est donc équivalent au niveau morphologique à augmenter la quantité de matériau déposé. Une composition différente est également envisageable dans le cas d'un rapport V/III très élevé, en plus de l'excès de matériau.

Nous pouvons donc conclure que les deux seuls paramètres permettant de varier efficacement la taille de la densité des îlots sont la quantité d'InAs déposée et la température de dépôt. Aussi, pour tous les paramètres de croissance que nous avons variés, l'augmentation de la taille est accompagnée d'une diminution de la densité d'îlots. Le temps de recuit aurait pu être allongé, mais, comme exposé à la section 2.1.2, l'effet dans ce cas devrait aller dans le même sens que l'élévation de la température : les petits îlots seront dissous au profit des plus gros. Nous n'avons donc pas pu identifier comment découpler la densité de la taille des nanostructures. Dans ces conditions, il est très difficile d'obtenir une gamme d'échantillons de morphologies variées.

4.1.2 Impact de traces d'oxygène sur l'auto-assemblage

Malgré la complexité habituellement attribuée aux procédés de croissance par MOVPE et le fait que la morphologie finale soit dictée principalement par la cinétique des atomes à la surface de l'échantillon, il s'avère que la synthèse de boîtes quantiques auto-assemblées est somme toute assez reproductible, en particulier en ce qui a trait à la corrélation taille-densité présentée à la section précédente. À partir de la croissance de l'échantillon QD83, nous avons observé des problèmes de reproductibilité ainsi que certaines incohérences (intermittentes) avec la dite corrélation. Cela nous a poussés à réaliser des analyses de la composition de certains échantillons. Tel que nous le décrivons dans cette section, des analyses SIMS ont révélé que ces différences pouvaient être attribuées à la présence de traces d'oxygène lors du procédé de dépôt.

La présence d'oxygène, même si elle influence l'auto-assemblage des îlots, n'entraîne apparemment pas de détérioration de la qualité cristalline ni de changement notable de l'émission de lumière des échantillons, tel qu'observé par les mesures de HR-XRD, de TEM et de photoluminescence. De plus, selon les spectres de PL, l'épaisseur des couches de mouillage n'est pas non plus influencée par la présence d'oxygène dans le réacteur. En ce qui nous concerne, la présence inattendue d'oxygène s'est avérée très avantageuse, car cela a permis de fabriquer des

échantillons dont la taille et la densité des boîtes quantiques étaient sensiblement différentes de celles obtenues auparavant. Nous avons ainsi pu réaliser notre objectif de fabriquer les échantillons requis pour l'étude des régimes d'organisation tridimensionnelle (voir la section 4.2).

4.1.2.1 Perturbation de la cinétique de croissance

Les informations présentées au tableau 4-1 révèlent les différences causées par la présence d'oxygène. Aucun des échantillons de la série 1 que nous avons décrite à la section 4.1.1 ne contient de l'oxygène et le comportement observé est tel qu'attendu et reproductible. Par contre, certaines des autres séries sont affectées. Les différentes séries regroupent des échantillons crus à l'intérieur d'une période maximale d'une dizaine de jours à l'aide du même tube de quartz (la chambre de réaction) et du même porte-échantillon en graphite. Notons que nous ne présentons ici, aux séries 2 à 7, que des groupes d'échantillons dont la morphologie diffère, dans les mêmes conditions de croissance, de celle obtenue pour les échantillons de la première série (série de référence), afin de montrer l'influence de la présence d'oxygène, qui a été démontrée par des mesures de composition chimique effectuées par spectroscopie de masse des ions secondaires en temps de vol (TOF-SIMS).

Par exemple, en consultant le tableau 4-1, où les échantillons pour lesquels on n'observe pas d'îlots tridimensionnels bien définis sont surlignés en gris, on constate que la couverture nominale minimale nécessaire à l'obtention d'îlots varie d'une série à l'autre, passant par exemple de moins de 3,6 MC pour la série 1 à plus de 4,4 MC pour la série 2.

Les résultats sont résumés à la figure 4-4 sous forme d'un graphique de la hauteur moyenne des îlots en fonction de leur densité (toutes deux obtenues par AFM). La quantité nominale d'InAs déposée (ou couverture nominale θ_{nom}), en MC, est indiquée près de chacun des points, avec le numéro de l'échantillon entre parenthèses, et les échantillons d'une même série sont reliés entre eux (avec le numéro de la série entre crochets). On peut premièrement remarquer que la corrélation entre la densité surfacique et la taille des îlots que nous avons observée pour la série 1 et qui est attendue à cause de la cinétique des adatomes, c'est-à-dire que l'augmentation de la taille s'accompagne d'une diminution de la densité, ne tient plus pour les autres séries d'échantillons présentées. Nous avons en fait trouvé le résultat inverse pour les séries 3, 5 et 7 : la taille et la densité augmentent avec la couverture pour les dépôts effectués à $T_s = 500$ °C. Le

comportement en température semble par contre cohérent avec ce qui a été obtenu pour la première série. Pour un même temps de dépôt d'InAs (6 s), la densité est plus faible et la taille moyenne augmente en élevant T_s de 500 à 550 °C, pour les échantillons QD116 et 119 (θ_{nom} est plus grande dans le cas de QD119 à cause du taux de croissance légèrement plus élevé à 550 °C).

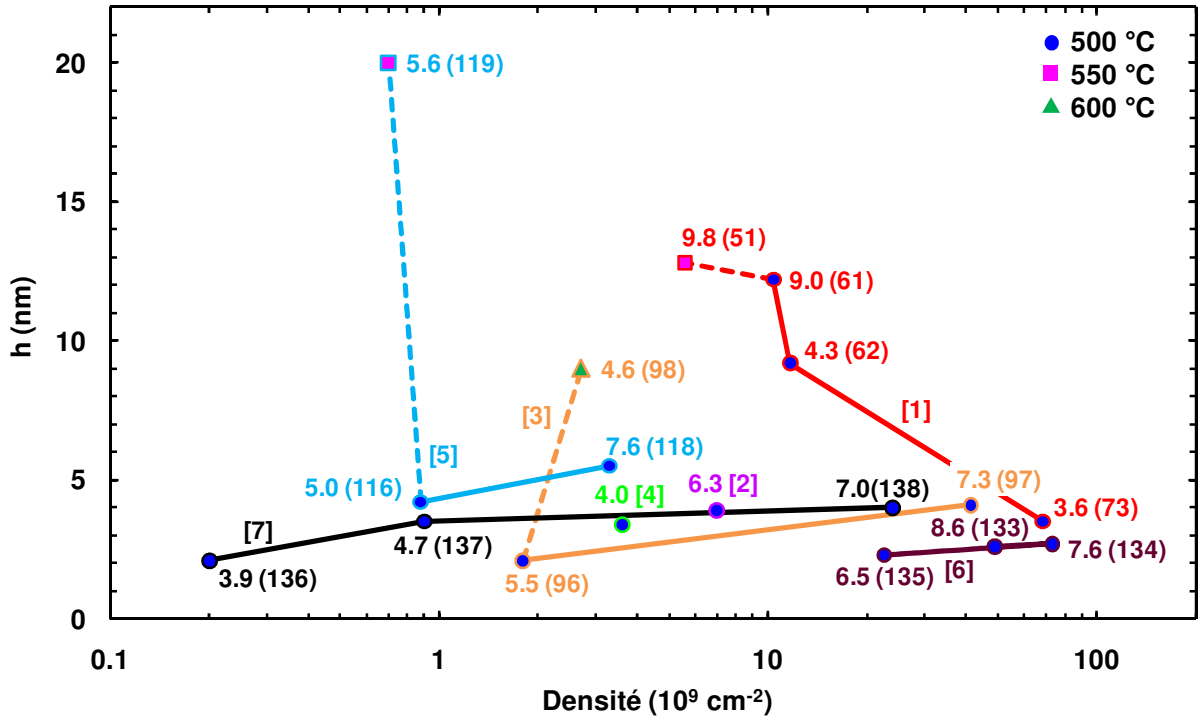


Figure 4-4 : Relation entre la densité et la taille des îlots auto-assemblés pour les séries présentées au tableau 4-1. Les échantillons appartenant à une même série, identifiée entre crochets, sont reliés par des traits (pointillés lorsque T_s diffère). La couverture nominale (en MC) est donnée pour chaque point, avec entre parenthèse le numéro de l'échantillon, sauf s'il est le seul élément de sa série représenté dans le graphique.

Ensuite, on peut remarquer que pour les mêmes T_s et θ_{nom}, les points du graphique ne sont pas du tout situés au même endroit d'une série à l'autre, et ce, même lorsque les paramètres de croissance sont équivalents. En fait, les valeurs de θ_{nom} sont incohérentes avec la morphologie mesurée par AFM. En effet, l'échantillon QD73 de la série 1 comporte à la fois une densité et une hauteur moyenne d'îlots plus élevées que QD96, 107, 133, 134, 136 et 137, sur lesquels nous avons pourtant déposé une quantité nominale d'InAs plus grande. Nous avons donc voulu estimer la quantité réelle d'InAs sur l'échantillon. Pour ce faire, nous avons déterminé, à partir des

mesures AFM la couverture équivalente ($\theta_{équi}$) au volume d'InAs, en considérant une couche de mouillage de 2 MC et un rapport d'aspect de 0,15 pour tous les échantillons (voir la 10e colonne du tableau 4-1). L'estimé de l'épaisseur de la CM provient de l'analyse de la PL des échantillons (voir chapitre 5). Dans le cas des séries 2 à 7, $\theta_{équi}(0,15)$ est systématiquement inférieure à θ_{nom} et les rapports d'aspect $RA_{équi}$ nécessaires à l'obtention de $\theta_{équi} \approx \theta_{nom}$ (en considérant encore une CM de 2 MC) sont généralement faibles. Comme le rapport d'aspect varie en fait d'un avec la taille des îlots, nous avons également indiqué le diamètre $b_{équi}$ et l'avons comparé aux diamètres apparents obtenus par AFM, qui constituent une limite supérieure au diamètre réel des nanostructures (voir la dernière colonne du tableau 4-1). Dans le cas de la série 1, le critère $b_{équi} < b_{AFM}$ est respecté. Pour les autres séries, on remarque que, pour beaucoup d'échantillons, il est impossible d'obtenir $\theta_{équi} \approx \theta_{nom}$, puisque $b_{équi}$ est franchement plus grand que b_{AFM}.

L'incohérence entre la quantité nominale d'InAs déposée et la morphologie réelle des échantillons des séries 2 à 7 peut donc être expliquée de deux manières : i) la couverture réelle est inférieure à θ_{nom} ou bien ii) l'épaisseur de la couche plane est supérieure à 2 MC. La seconde hypothèse peut être exclue puisque, comme il sera vu au chapitre suivant, l'émission de la couche de mouillage survient essentiellement à la même énergie indépendamment des séries et cette dernière est cohérente avec une épaisseur légèrement plus élevée que 2 MC, du moins pour $T_s = 500$ °C (d'autres facteurs, comme l'épaisseur de la couche séparatrice dans le cas de multicouches, l'influencent cependant). En plus, supposer une couche de mouillage de 3 MC n'est pas suffisant pour expliquer les écarts entre les couvertures apparentes et nominales. Il semble donc que nous surestimions la quantité d'InAs déposée. Pourtant, dans une étude antérieure effectuée avec le même réacteur sur des puits d'InAsP ([As] d'environ 20%), un taux de croissance d'InAsP légèrement plus élevé que le taux de dépôt de l'InP avait même été obtenu avec T_s = 600 °C [107]. En plus, les résultats pour la série 1 tendent à confirmer que l'approximation $r_g^{InAs} \approx r_g^{InP}$ est valable.

On peut également remarquer, en observant dans le tableau 4-1 les résultats des séries 3 et 5, que pour des températures de dépôt plus élevées (550 et 600 °C), $\theta_{équi}$ est plus près de θ_{nom} que pour les échantillons des mêmes séries crus avec $T_s = 500$ °C.

4.1.2.2 Détection de l'incorporation d'oxygène par spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS)

Il semble donc qu'il y ait une perte d'InAs, à divers degrés, dans le cas des séries 2 à 7. En fait, nous avons observé une forte corrélation entre l'étanchéité du réacteur[**] et la quantité d'InAs minimale requise pour obtenir des îlots en observant la stabilité de la pression du réacteur durant les périodes d'inactivité. Le taux de croissance de l'InP n'est quant à lui pas affecté par la présence de l'oxygène. De même, aucun impact (taux de croissance, qualité cristalline, PL et absorption) n'a été noté sur les échantillons de GaAs et de GaAsN crus dans la même période avec les mêmes tubes de quartz. Nous avons donc fait faire des analyses de composition par spectroscopie des ions secondaires en temps de vol (TOF-SIMS) sur certains échantillons, qui sont présentées aux figures 4-5 et 4-6.

Tout d'abord, on peut remarquer à la figure 4-5 que pour l'échantillon de la série 1 (QD68), qui consiste en une structure InAs/InP(tampon)/InP(substrat), les niveaux de toutes les espèces suivis par SIMS sont les mêmes dans la couche tampon d'InP et dans le substrat, sauf à la surface de l'échantillon, sur laquelle il y a de l'oxyde et une couche d'InAs, et à l'interface (indiquée par une flèche) entre le substrat et la couche tampon d'InP déposée dans le réacteur, où on trouve également de l'oxyde. Le recuit préalable à la croissance n'est donc pas suffisant pour le désorber entièrement.

Les niveaux de détection de tous les ions dans le substrat, à part ceux de l'In et du P, correspondent fort probablement au minimum de détectabilité, dû au bruit. Les concentrations

---

[**] Après la fermeture du réacteur, nous nous assurons que la pression dans le réacteur sous vide reste stable pendant quelques minutes. On considère alors que le réacteur est suffisamment étanche pour procéder au dépôt. Cependant, le suivi de la pression de la chambre de réaction sous vide durant de longues périodes (une nuit à quelques jours) nous permet d'obtenir une mesure semi-quantitative plus précise de l'étanchéité des joints quartz-métal aux deux extrémités de la chambre de réaction. Il est important de noter que pour tous les autres types de matériaux qui ont été fabriqués dans ce réacteur, aucun impact de l'étanchéité du réacteur sur le dépôt n'a été observé. Aussi, l'augmentation de la pression doit être causée par un problème au niveau du joint situé en amont de l'échantillon pour perturber la croissance. L'augmentation de la pression peut également être causée par la désorption des produits de décomposition du porte-échantillon et des parois de la chambre, en particulier suite à un recuit à haute température.

d'oxygène et d'oxyde à l'interface ne peuvent cependant pas être quantifiées. Pour ce faire, il faudrait en effet utiliser des échantillons standards comportant une concentration connue de l'impureté à mesurer dans une matrice de la même composition que nos échantillons, ce qui n'était pas justifié compte tenu des objectifs visés ici. L'information qu'il nous est possible de tirer à l'aide de ces mesures se limite donc à détecter la présence d'oxygène dans nos matériaux. Dans le cas de l'échantillon de la première série, nous pouvons conclure qu'il n'y a pas d'incorporation d'oxygène dans l'InP tampon, comme nous nous y attendions.

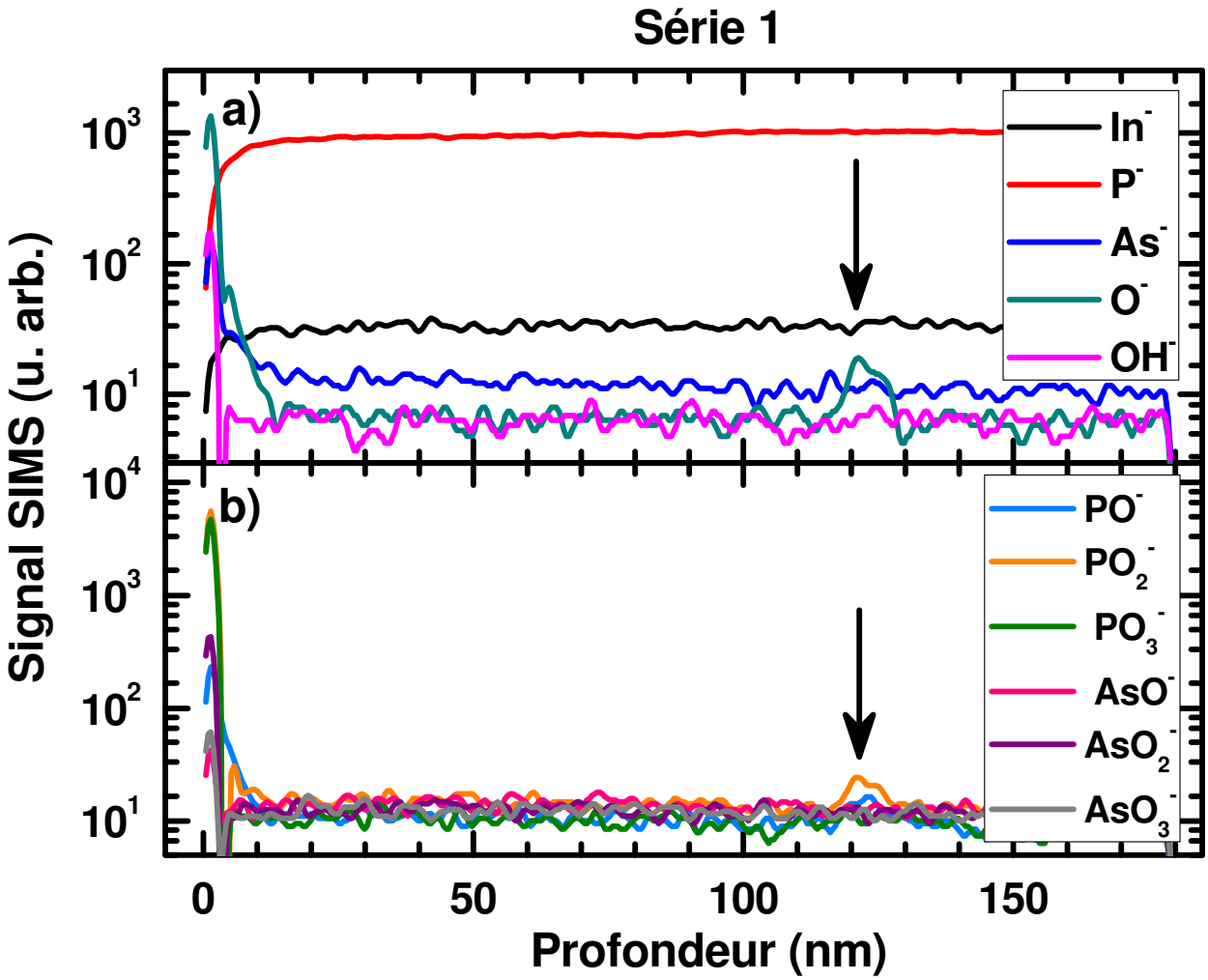


Figure 4-5 : Profils SIMS de l'échantillon QD68 (série 1), normalisés selon le niveau du phosphore, pour les ions secondaires suivants : a) In^-, P^-, As^-, O^- et OH^-; b) PO^-, PO_2^-, PO_3^-, AsO^-, AsO_2^-, AsO_3^-. La flèche indique l'interface couche tampon/substrat.

Nous avons également fait faire des mesures pour deux multicouches : la première contient trois couches et appartient à la série 3 (QD101) et l'autre, de quatre périodes, fait partie de la série 4 (QD113). Pour la série 4, l'échantillon pour lequel θ_{nom} = 4 MC contient des îlots, tandis que celui de la série 3 sur lequel la même quantité d'InAs a été déposée présente une surface plane (réf. tableau 4-1). Même pour une couverture nominale de 5,5 MC, on peut voir à la figure 4-4 que les conditions de croissance de la série 3 ont résulté en un volume réel d'îlots tridimensionnels inférieur au dépôt de 4 MC pour la série 4. On peut donc supposer une quantité plus grande d'oxygène dans le réacteur lors des croissances de la série 3 que lors de celles de la quatrième. Les mesures SIMS des deux multicouches de ces séries sont présentées à la figure 4-6, où sont montrés, en a)-c), les niveaux de détection des ions O^-, OH^-, In^-, As^- et P^-, et, en d)-f), l'intensité associée aux fragments d'oxydes. Comme nous n'avons pas gravé ces échantillons jusqu'à l'interface couche tampon/substrat, nous incluons aussi, comme référence, une mesure effectuée sur un substrat d'InP semi-isolant la même journée (c) et f)). L'intensité des signaux a été normalisée de manière à ramener à 10^4 le niveau de l'ion P^- pour les trois échantillons. Les régions correspondant aux multicouches d'InAs (les couches individuelles d'InAs et d'InP sont indiscernables) peuvent être identifiées par la montée du signal d'arsenic et par la descente de celui du phosphore dans les échantillons des deux séries.

Tout d'abord, on peut voir que le niveau de l'O^- dans l'InP est plus élevé dans les deux multicouches que dans le substrat de référence. Par contre, on remarque que les concentrations détectées pour l'OH^- et les fragments d'oxydes de phosphore sont environ au même niveau dans l'échantillon de la série 4 que dans le substrat, tandis qu'ils sont beaucoup plus élevées pour l'échantillon de la série 3. Au total, il semble donc qu'il y ait plus d'oxygène (toutes formes confondues) incorporé dans l'échantillon de la série 3 que dans celui de la série 4, malgré le fait que le niveau de l'ion O^- est plus élevé pour ce dernier.

On peut également observer qu'il y a aussi incorporation d'oxygène dans l'InAs puisqu'il y a détection d'oxyde d'arsenic dans le cas de l'échantillon de la série 3. Pour la série 4, les signaux SIMS des oxydes d'arsenic sont très faibles dans la région correspondant à la multicouche. Ils sont par contre légèrement plus élevés que dans l'InP, mais cela pourrait être dû au changement de composition effectif de la matrice et n'est donc pas concluant. De même, la baisse de niveau des ions secondaires de O^- et OH^- ne signifie pas une diminution de leur incorporation dans l'InAs. En fait, le signal de l'In^- diminue aussi. Comme le niveau de

sensibilité de la détection d'une espèce varie selon la composition de la matrice environnante, on ne peut rien conclure sur ce point.

En résumé, les informations que nous pouvons tirer des mesures SIMS sont les suivantes : en présence d'oxygène dans le réacteur, il y a, en plus de la perturbation de la cinétique des atomes à la surface lors de l'auto-assemblage, incorporation d'oxygène dans les échantillons, au moins sous forme d'OH et d'oxydes d'InAs et d'InP. La quantité d'impuretés incorporée semble en outre suivre la tendance attendue : plus la concentration d'oxygène dans les échantillons d'une série est élevée, plus la couverture nominale minimale requise pour obtenir des îlots est grande (perte de matériau plus importante associée à la présence d'oxygène).

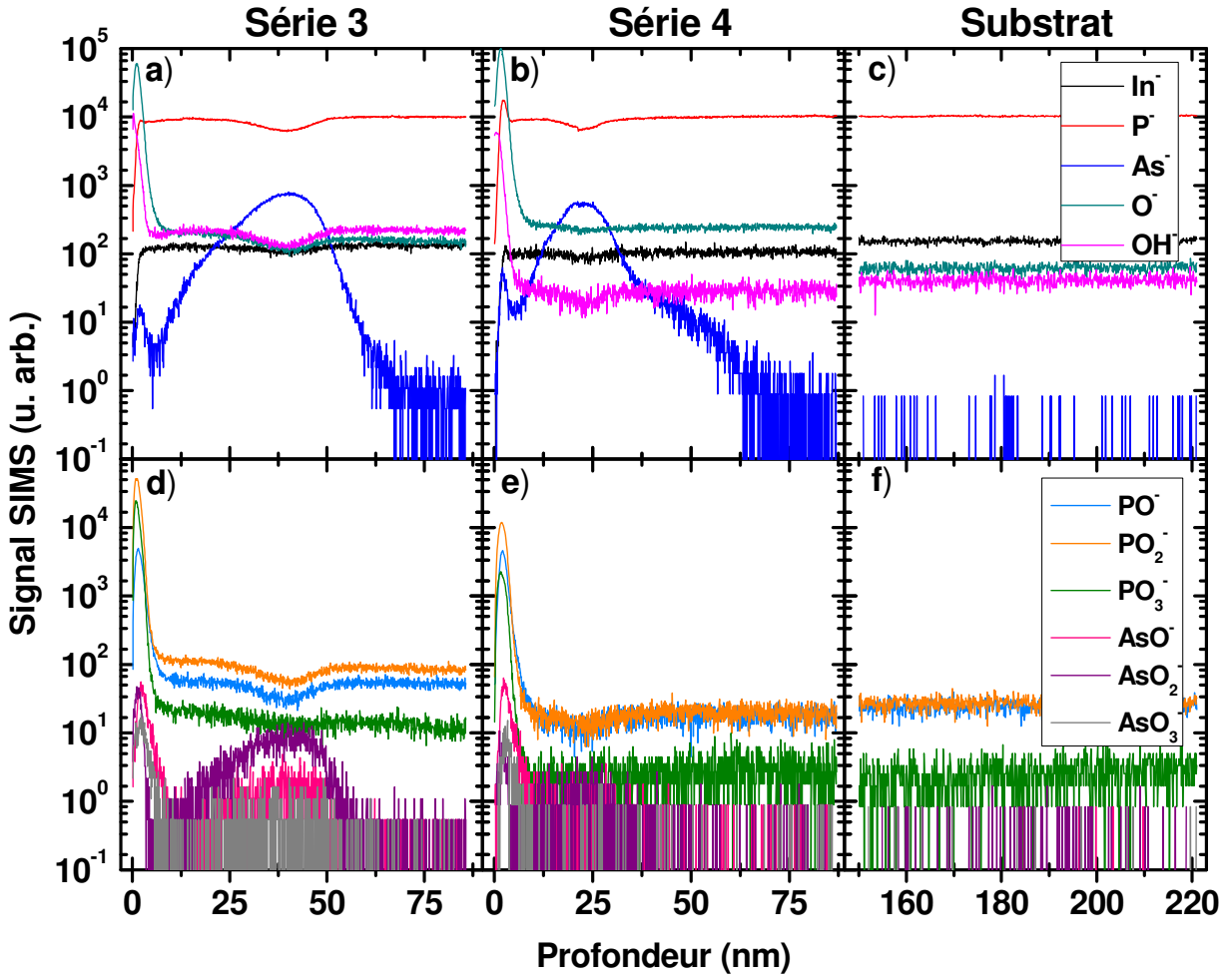


Figure 4-6 : Pour QD101 de la série 3 (a) et d)), QD113 de la série 4 (b) et e)) et un substrat de référence (c) et f)), profils SIMS, normalisés selon le niveau du phosphore, des ions secondaires suivants : a)-c) In^-, P^-, As^-, O^- et OH^-; d)-f) PO^-, PO_2^-, PO_3^-, AsO^-, AsO_2^-, AsO_3^-.

L'hypothèse la plus plausible pour expliquer la perte d'InAs (essentiellement une perte d'In), puisque qu'il ne semble pas y avoir de perte de matériau dans le cas de l'InP et du GaAs, est qu'elle survient durant l'interruption de croissance sous atmosphère de TBAs/H_2 suivant le dépôt de celui-ci. La surface de la couche d'InAs est alors toujours soumise à un apport d'oxygène, mais comme la croissance est arrêtée, une plus grande portion de la surface peut être oxydée et la probabilité que les oxydes (notamment d'indium) aient le temps de désorber augmente.

Finalement, nous avons vu que la présence de traces d'oxygène dans le réacteur permettait de découpler la densité d'îlots et leur taille d'une manière unique, qu'il n'est pas possible de reproduire pour des dépôts effectués dans les conditions normales, en perturbant la cinétique des adatomes à la surface. Nous avons ainsi pu obtenir, grâce à ce paramètre supplémentaire, des densités très faibles d'îlots de petite taille, ce que n'avions pas réussi à faire en l'absence d'oxygène.

4.1.3 Rugosité de la couche de mouillage en fonction de la taille des îlots

La faible densité d'îlots obtenue lorsque les échantillons sont crus en présence d'oxygène nous permet d'observer la structure de la couche de mouillage à faible couverture (voir figure 4-7). On peut voir qu'avec l'augmentation de la taille des îlots (ou encore du volume réel occupé par les îlots), la rugosité de la couche de mouillage diminue fortement. On peut donc conclure que la quantité de matériau dans la couche plane diminue avec l'apparition des îlots, puisque les atomes sont liés plus fortement à ces derniers qu'à la CM (énergie du lien moléculaire plus faible dans les nanostructures), comme nous l'avons vu à la section 2.1.1. Cela entraîne une diffusion nette d'InAs de la couche de mouillage vers les nanostructures 3D, qui est accentuée par l'augmentation de la taille de celles-ci [39]. La quantité de matériau dans la CM diminue donc à la fois avec l'augmentation de la densité et de la taille des îlots. Comme l'alignement vertical des îlots dans une multicouche entraîne l'augmentation de leur taille d'un plan à l'autre, les couches de mouillage devraient s'amincir graduellement pendant l'empilement, ce qui a été observé par Schmidt *et al*. [110] pour des BQ de Ge/Si. Comme il sera vu au chapitre 5, nous avons observé que ce phénomène a un impact majeur sur la luminescence des multicouches des BQ épaisses avec des couches de séparation minces.

De plus, une température plus élevée favorise fortement l'aplanissement de la couche de mouillage (et l'augmentation de la taille des îlots), grâce au fait que la diffusion des adatomes est alors beaucoup plus élevée (figure 4-7 c)). Les couches de mouillage sont alors probablement plus minces. Cela contribue à expliquer que, pour T_s = 550 °C et 600 °C, nous avons trouvé, en supposant une épaisseur de la CM de 2 MC pour toutes les températures de croissance, une disparité moins grande entre $\theta_{équi}$ et θ_{nom} qu'à 500 °C.

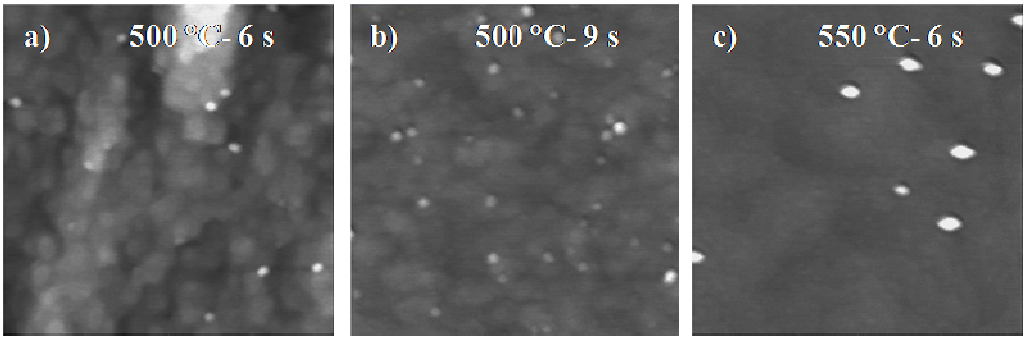


Figure 4-7 : Images AFM (1×1 µm^2; Δz = 10 nm) pour un dépôt d'InAs de a) 6 s à 500 °C, b) 9 s à 500 °C et c) 6 s à 550 °C (QD116, 118 et 119).

4.1.4 Synthèse

En résumé, nous avons vu dans cette section que la morphologie des îlots auto-assemblés dépend essentiellement, dans des conditions normales de croissance, de la quantité d'InAs déposée sur le substrat et de la cinétique des atomes sur la surface. Cette dernière se résume essentiellement à la compétition entre la formation de nouveaux germes et l'enrichissement en atomes des îlots existants. Comme il est plus avantageux énergétiquement de s'attacher à un îlot déjà formé, lorsque les adatomes d'indium peuvent franchir de grandes distances sans trouver de site de germination, c'est-à-dire lorsque leur diffusion est rapide (T_s élevée) ou qu'ils sont peu nombreux sur la surface (taux de croissance faible ou temps d'interruption long), les îlots grossissent rapidement et, à un certain point, les plus petits se dissolvent au profit du mûrissement des plus gros (la probabilité pour un atome de quitter une nanostructure est en moyenne plus élevée lorsque cette dernière a un petit volume). Ainsi, il est extrêmement difficile de varier indépendamment la taille et la densité des îlots. (Noter que cette conclusion est indépendante de la technique d'épitaxie en phase vapeur utilisée (MBE, CBE, MOVPE, etc.)).

Aussi, en conditions normales, la germination est évidemment favorisée aux premiers stades du dépôt, puisqu'il n'y a pas d'îlots sur la surface; une densité très élevée d'amas d'atomes sont alors formés quasi simultanément. Un recuit ou un apport supplémentaire d'atomes permet ensuite le mûrissement de ces petits îlots. La présence d'oxygène dans le réacteur vient par contre perturber cette cinétique. En effet, nous avons pu observer dans ces conditions un nombre réduit d'îlots de petite taille sur la surface des échantillons. Dans ce cas, l'évolution de la morphologie est probablement à peu près normale durant le dépôt et perturbée davantage par l'oxydation durant l'interruption de croissance, qui serait assez longue pour permettre la perte de matériau par la désorption d'un composé contenant notamment de l'indium et de l'oxygène une fois les îlots formés, ce qui entraînerait la dissolution de certaines nanostructures, suite à une diminution de leur volume. Comme le nombre d'adatomes d'indium sur la surface est faible durant l'interruption de croissance et que d'autres îlots sont présents à la surface, le mûrissement de ceux-ci est alors nettement favorisé par rapport à la germination de nouvelles nanostructures, même si la couverture finale à la surface de l'échantillon est faible.

La présence d'oxygène dans le réacteur, au départ accidentelle, s'est finalement révélée avantageuse en nous permettant de contourner la corrélation taille-densité normalement observée et d'obtenir une gamme d'échantillon plus variée pour l'étude de l'impact de la première couche d'îlots sur l'auto-organisation tridimensionnelle des nanostructures dans les plans subséquents. À notre connaissance, l'introduction contrôlée d'espèces réactives dont le produit de réaction est volatil n'a pas encore été considérée pour améliorer le contrôle des structures nanométriques fabriquées dans le mode Stranski-Krastanov.

4.2 Croissance de multicouches et auto-organisation tridimensionnelle des îlots

Cette section est consacrée à l'étude structurale des multicouches de BQ auto-assemblées. Pour mettre à profit l'étude des couches d'îlots non recouvertes d'InP présentée à la section précédente, nous avons utilisé un temps d'interruption de croissance $t_{int} = 60$ s sous atmosphère de TBAs/H_2 après le dépôt de l'InAs et préalable à la croissance de l'InP, afin que les deux types de dépôts (îlots enfouis ou non sous une couche d'InP) résultent en des morphologies similaires. En effet, pour obtenir le même résultat, il faut tenir compte non seulement du temps du recuit, mais également de sa température, puisque le coefficient de diffusion est proportionnel à

$\exp\left(-E/k_B T\right)$, avec E de l'ordre de 1 eV [56]. En supposant $E = 1$ eV et un taux de refroidissement linéaire de 1,3 °C/s, nous pouvons en fait estimer, en évaluant $\int_0^{t_{\text{int}}} t \cdot \exp\left(-E/k_B T\right) dt$, que la descente en température sous flux d'arsenic suivant le dépôt de l'InAs à 500 °C équivaut à t_{int}(500 °C) ≈ 50 s, ce qui est près de ce que nous avons utilisé. Pour T_s = 600 °C, nous trouvons t_{int}(600 °C) ≈ 60 s. Aussi, afin de limiter la relaxation des îlots, nous avons effectué les croissances de multicouches avec une température T_s = 500 °C pour les couches d'InAs et les couches de séparation d'InP (couche tampon et complétion de la couche d'encapsulation à 600 °C, comme expliqué à la section 3.1.4.1).

Les multicouches résultantes ont été observées en vue transversale par TEM et STEM afin de déterminer le type d'organisation des îlots en fonction de la morphologie de la première couche et de la distance entre les différents plans d'InAs. Nous avons trouvé, suite à l'analyse de nos résultats expérimentaux et de calculs atomistiques de déformation effectués par le Dr. Nikolay Shtinkov à l'aide de la méthode de Keating (présentée à l'annexe 2) pour un réseau enfoui d'îlots d'InAs/InP(001), un paramètre simple permettant de prédire l'arrangement 3D des îlots dans les multicouches, qui peut être utilisé pour de multiples combinaisons de matériaux. Nous avons également trouvé les conditions limites pour la croissance de multicouches avec des couches de séparation très minces, permettant de minimiser la distance entre les îlots de différents plans.

4.2.1 Auto-organisation dans les multicouches et transition entre les régimes aligné et anti-aligné

Article 1 : ***Self-organization of InAs/InP quantum dot multilayers: Pseudophase diagram describing the transition from aligned to antialigned structures***

A. Lévesque,[1] N. Shtinkov,[2] R.A. Masut,[1] and P. Desjardins[1]

[1]*Groupe de recherche en physique et technologie des couches minces, and Département de Génie Physique, École Polytechnique de Montréal, P.O. Box 6079, Station Centre-ville, Montréal, QC, H3C 3A7 Canada*

[2]*Department of Physics, University of Ottawa, Ottawa, Ontario, Canada K1N 6N5.*

Article publié dans le

Physical Review Letters **100**, 046101 (2008).

Sélectionné pour le *Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology*, février 2008.

Soumis le 28 février 2007, publié le 28 janvier 2008.

4.2.1.1 Résumé

S'appuyant sur nos résultats expérimentaux pour des multicouches d'îlots d'InAs/InP(001) ainsi que sur des calculs atomistiques de déformation basés sur la méthode de Keating, nous proposons un pseudo-diagramme de phase décrivant les régimes d'auto-organisation 3D dans les multicouches de boîtes quantiques (BQ). L'analyse combinée des résultats expérimentaux et théoriques - en variant l'épaisseur de la couche de séparation (*H*), ainsi que la hauteur (*h*), la largeur de la base (*b*) et la distance de séparation latérale des BQ (*D*) – indique que la transition entre l'alignement vertical et l'anti-alignement survient pour une valeur critique de *H/D* qui augmente légèrement avec *b/D*, tandis qu'un changement de la valeur de *h* n'a pratiquement aucun effet sur le point de transition entre les deux régimes.

4.2.1.2 Abstract

Based on experimental observations for the InAs/InP(001) system and atomistic strain calculations using Keating's valence force field method, we propose a pseudophase diagram describing the regimes of 3D self-organization in quantum dot (QD) multilayers. The combined experimental and theoretical analysis – varying the spacer thickness (*H*), QD height (*h*), base (*b*), and lateral spacing (*D*) – indicate that the vertically-aligned to antialigned transition occurs for a critical value of *H/D* which increases weakly with *b/D*, while varying h has virtually no effect on the transition point.

4.2.1.3 Letter

Much effort has been devoted to achieve periodicity and size uniformity of self-assembled semiconductor quantum dot (QD) structures grown in the Stranski-Krastanov mode for device applications. Improving dot size uniformity is deemed essential to optimize QD-based device performance [14,15]. It was observed that the strain-driven 3D self-organization occurring when stacking multiple QD layers leads to an improved uniformity in QD size and distribution [17,18][19]. Two regimes of vertical organization have been reported: (i) vertical alignment (VA), when the QDs grow on top of those from the previous layers and (ii) antialignment (AA), when the QDs are positioned between QDs from the previous layer. While the aligned regime is characterized by larger nanostructures from one layer to the next [16,18,20-23], anticorrelated structures present much more uniform island sizes and shapes throughout the multilayer [20-23].

A detailed understanding of the physical origins of such phenomena is a prerequisite for obtaining the required three-dimensional arrangement for a particular application.

It was initially believed, based on strain-minimization arguments, that a preferential site for QD nucleation is created on the surface directly above a buried QD because of the matrix deformation at this position [16,69]. While this treatment provides a simple, intuitive explanation for the aligned growth of successive QD layers, it cannot describe the antialigned regime observed in PbSe/PbTeEu [20], InGaAs/GaAs [21], and Ge/Si [22] QD multilayers, and in InAs/InP quantum stick stacks [23]. Two approaches were proposed to explain the appearance of this regime. (i) Calculations based on a single embedded quantum dot by Holy *et al*. [71] have shown that the minimum of the elastic energy on the surface above an isolated QD can be displaced from the vertical due to strain anisotropy. (ii) Based on energy-minimization calculations for a system composed of two planes of fully grown 2D islands, one embedded and one on the surface, Shchukin *et al.* [75] have demonstrated that the overlap of the strain fields of buried QDs can favor their antialignment. Case (i) tends to ignore the overlap of strain fields, while it is not obvious that case (ii) appropriately represents epitaxial growth in the kinetic regime: islands nucleate and grow on the strained surface; they do not move on the surface once grown. Recent experimental results have shown that while strain anisotropy is a determining parameter in samples with low island densities, the overlap of strain fields of neighboring islands leads to antialignment of QDs in higher density structures [73]. Furthermore, the transition between regimes depends on island plane separation distance, QD size, and areal density in a complex manner that still needs to be clarified [73].

Unfortunately, the only parameter that can easily be varied experimentally is the spacer thickness, although the growth conditions can be tailored to modify the QD geometry and areal density to a certain extent [30]. Experimental studies have demonstrated that increasing the spacer thickness H leads to a transition from aligned to antialigned nanostructures [20-22], and then to a random growth regime [20,69]; theoretically, this has been confirmed using continuous strain calculations [20,77], and Kinetic Monte Carlo (KMC) simulations [76].

The effect and importance of other parameters (dot base, height, and lateral spacing), however, have not been systematically investigated either experimentally or theoretically. KMC simulations [76] have shown a transition from AA to uncorrelated growth and then to VA with

increasing coverage. Shchukin *et al.* [75] identified the lateral dot spacing as an important parameter determining the correlation behavior of successive layers for 2D islands (no shape effect). The effect of dot size was the subject of a few theoretical studies: one found a transition from VA to AA with the increase of *H/h* without actually changing the dot height *h* [77], and another with the increase of the ratio between *H* and the dot base size *b*, varying *b* but keeping the shape (aspect ratio) constant [20]. Although they reproduce certain experimental results for different systems (PbSe/PbEuTe, CdSe/ZnSe, InAs/GaAs), these studies have limited predictive value because they do not account for all structural parameters.

In this Letter, we present the results of an investigation of the three-dimensional self-organization of self-assembled InAs/InP(001) QD stacks. The combined experimental and theoretical analysis – varying all multilayer parameters (spacer thickness (*H*), QD dimensions (height (*h*), and base (*b*)) and lateral spacing (*D*)) – indicate that the vertically aligned to antialigned transition occurs for a critical value of *H/D* which varies weakly with *b/D* and that the value of *h* has no incidence on the transition point. We present a simple pseudo-phase diagram describing the type of vertical ordering as a function of these two parameters for InAs/InP(001) QDs, which is corroborated by experimental results.

The multilayers, comprising from 5 to 20 periods, were grown by low-pressure metalorganic vapor phase epitaxy in a cold-wall reactor described in [106]. We used trimethylindium (TMIn), tertiarybutylarsine (TBAs), and tertiarybutylphosphine (TBP) as precursors and Pd-purified hydrogen as the carrier gas. Quantum dot multilayers were deposited with a susceptor temperature T_s of 500 ºC on an InP(001) oriented substrate, sandwiched between a buffer (120 nm) and a capping InP layer (100 nm), both grown at $T_s = 600$ ºC. For each QD layer, the deposition of 3-7 ML of InAs was followed by a 60 s growth interruption under a TBAs/H_2 ambient to promote island formation [30]. The gas interruption sequence required to obtain abrupt interfaces has been described in [30]. The resulting islands have a nominal aspect ratio (height-to-base ratio) of 0.1-0.25. Their size and areal density were varied by changing two growth parameters: the growth rate (with TBAs flux constant) and the quantity of InAs deposited. Cross-sectional scanning transmission electron microscopy (STEM) observations were carried out at 200 kV on JEOL 2010F and 2100F instruments. A high-angle annular dark-field detector (HAADFD) was used in order to obtain Z contrast.

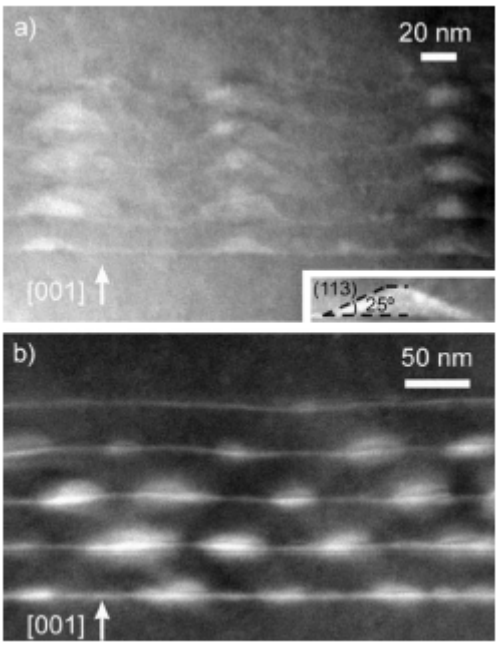


Figure 4-8 : HAADFD STEM images ([110] zone axis) of two samples showing a) vertical alignment (H = 21 nm) and b) antialignment of islands (H = 38 nm). The inset in (a) presents a typical truncated pyramidal island.

Fig. 4-8 presents typical STEM images of (a) a sample that presents aligned islands (H = 21 nm) and (b) an antialigned nanostructure stack (H = 38 nm). While Fig. 4-8 (a) presents pure Z contrast that reveals the real island shape, we left a diffraction contribution in Fig. 4-8(b) in order to easily locate the quantum dots. The inset in Fig. 4-8(a) presents a typical truncated pyramidal island with 25º side angles that can be attributed to (113) facets. It should be noted that, in Fig. 4-8(b), the density and size of islands for the fifth layer are very low due to a change in the growth conditions for the last layer on this particular sample[††].

[††] For this sample, a full InP spacer layer was not deposited on the last layer at 500°C before interrupting the growth and increasing substrate temperature to 600°C, but only a precapping layer of about 5 nm.

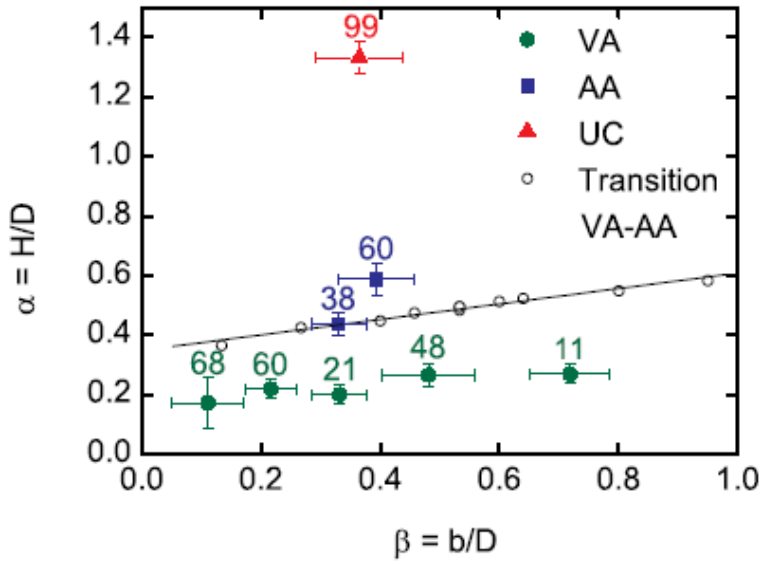


Figure 4-9 : Pseudo-phase diagram showing experimental results for VA, AA, and uncorrelated (UC) stacking, with spacer thickness values (in nm). The error bars correspond to the standard deviations. Calculated critical points (○) are presented with linear fit for the VA-AA transition.

By varying the multilayer parameters, we have shown that organizational behavior depends not only on spacer layer thickness *H* (varied between 11 and 99 nm), but also on the dot separation distance and/or size (height: $5 \leq h \leq 18$ nm; base: $25 \leq b \leq 85$ nm) of the first layer deposited (fully coherent islands). The results are summarized in Fig. 4-9 (the pertinence of this choice of axis will become obvious later). Experimental measures were obtained from cross-sectional STEM, so the values of *D* correspond really to projections on {110} planes. As can be seen in Fig. 4-9, in these samples the 3D self-organization regimes - VA (solid circles), AA (squares), uncorrelated (triangles) - appear sequentially with increasing *H/D* values. Indeed, vertical alignment is favored for low density (large *D*) samples of the order of 10^9 cm^{-2} with relatively large *H* (up to 68 nm), while for a multilayer with a smaller *D* of around 90 nm (~ 10^{10} cm^{-2}), an antialigned stacking of the QDs is observed for 38 nm-thick spacer layers. None of the other parameters among the ones suggested in the literature allow a separation of the stacking types of our samples. Our experimental data, however, do not permit to unambiguously isolate the effect of the island size (neither *h* nor *b*) on the organization regime from that of the separation distance *D* since these parameters are highly correlated for self-assembled QDs (increasing island size generally comes with a decrease of areal density [30]).

In order to systematically investigate the effect of h and b, we have carried out atomistic strain calculations using Keating's valence force field method [111] with the parameters of Martins and Zunger [112]. The model structure (see the inset of Fig. 4-10(c)) consists of an InP(001) substrate, an array of InAs QDs lying on a wetting layer (WL), an InP spacer layer, and a second InAs WL with a free unreconstructed surface. The WLs are As-terminated, with topmost atoms bonded along the [110] direction. The atomic coordinates are relaxed using a conjugate-gradient algorithm until a minimum of the elastic energy is found. To simulate strained growth on InP substrate, the in-plane lattice constant is kept equal to that of InP and only the positions of the atoms in the bottom layer of the substrate are fixed. This is essential for obtaining a realistic strain field since it allows the structure to relax below the QD. We have fixed the substrate thickness at 18 nm since increasing it above this value does not further modify the resulting strain profiles. The QDs are shaped as truncated square pyramids with (113) side facets as observed by TEM, and the array is laterally periodic along the [110] and $[\bar{1}10]$ axes. We have calculated 11 different structure geometries, varying independently each of the parameters of the buried QD layer: lateral period $16.6 \leq D \leq 29$ nm; QD base $3.3 \leq b \leq 15.8$ nm; QD height $1.2 \leq h \leq 3.6$ nm. The simulated WLs are one monolayer (0.3 nm) thick, and the thickness of the spacer layer H (including one WL - see Fig. 4-10) was varied between 5.6 and 38 nm. The entire structures consist of between 5×10^5 and 2×10^6 atoms. We verified the scaling by doubling the size of every parameter in an entire structure and confirmed that it had no incidence on the results.

For each QD layer geometry, we have calculated the evolution with spacer layer thickness H of the hydrostatic stain (typical results are shown in Figs. 4-10(a) and (b)) and the corresponding surface misfit strain ε_s [‡‡]. Nucleation of a QD is most probable at the positions on the surface corresponding to a minimum of ε_s (smallest lattice mismatch with InAs, which is equivalent to the minimum of the surface elastic energy invoked in Refs. [19] and [71]). This minimum occurs either in the central position C (above the buried dot) or in one of the three

---

[‡‡] The surface misfit strain ε_s with respect to InAs is calculated along the direction of the bonds between the In adatoms and the sample surface: $\varepsilon_s=(l-l_0)/l_0$, where l is the <-110> distance between two As atoms on the surface and l_0 is the corresponding distance in unstrained InAs.

symmetry points A1, A2, or A3 situated between the QDs (note that A3 is undistinguishable from A1 and A2 by STEM observations). The strain in each of these four points depends on H in a complex way. However, the detailed analysis of the calculation results shows that the differences between ε_s at these points have remarkably similar dependences on the dimensionless parameter $\alpha = H/D$. Typical dependences of $\Delta\varepsilon_s = \varepsilon_s(A) - \varepsilon_s(C)$ on α are presented in Fig. 4-10(c) for the three positions A1-A3. Note that since InAs is compressively strained (ε_s < 0), a negative difference $\Delta\varepsilon_s$ means that the top InAs WL is less strained at the central point C. From Fig. 4-10(c), one can follow the evolution of the alignment regime with increasing spacer thickness. For thin spacers the aligned growth is favored (all $\Delta\varepsilon_s$ are negative). With increasing H, there is a transition to antialigned growth as the strain energy minimum shifts to A2 (α > 0.47) and later to A3 (α > 0.78). This difference between those two directions originates from the bond direction (C-A3 axis) in the WL, which makes it harder for the layer to deform along [110] as compared with $[\bar{1}10]$ (C-A2 axis). For thick spacers, the strain at the surface becomes uniform and random (uncorrelated) growth can be expected.

We have further detailed our analysis by considering the effect of the different parameters on the critical ratio α^{cr} for the VA-AA transition. When independently varied, the dot height h has no significant effect on the critical spacer thickness H^{cr} for which the transition occurs, contrary to what was assumed by some authors [77]. However, our calculations indicate that increasing the dot base width b increases H^{cr}. The analysis of our calculations thus justifies the choice of variables α and β in Fig. 4-9. All simulations results (open circles) have been added to our experimental data to form a pseudo-phase diagram describing the transition between VA and AA regimes. One can see that there is an excellent agreement between our theoretical and experimental results. The calculated transition points can be fitted with a linear curve, so the critical H/D ratio can be expressed as $\alpha^{cr} = 0.26\,\beta + 0.35$, where $\beta = b/D$ is equal to the square root of the surface coverage. Therefore, the ratio $\alpha = H/D$ is the dominant parameter determining the self-organization type, and, as expected, the VA regime is always favored for small spacer thicknesses (positive y-intercept). Preliminary calculations for other materials (Ge/Si and InAs/GaAs) indicate a weak effect of the elastic anisotropy of the materials: α^{cr} tends to be slightly lower for higher anisotropy materials (consistent with Pei's results [77]). This is

supported by the fact that experimental data obtained from the literature for In(Ga)As/GaAs [21,73] and (Si)Ge/Si [22] systems also fit well our diagram of Fig. 4-9.

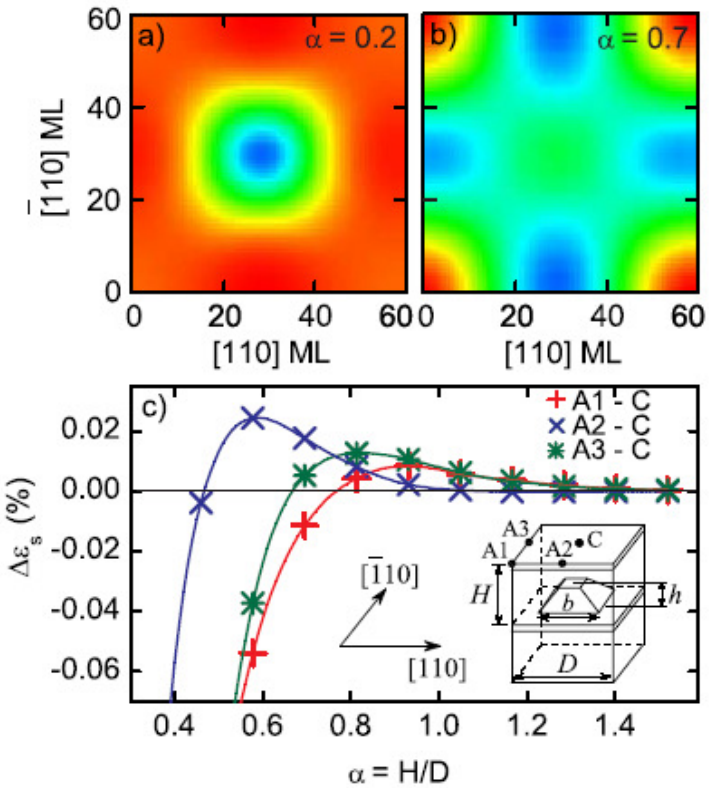


Figure 4-10 : Hydrostatic strain distribution (normalized, blue is minimum) for D = 60 ML (24.9 nm), b = 32 ML (13.3 nm), h = 8 ML (2.4 nm), and spacers H of a) 19 ML (5.6 nm) and b) 59 ML (17.3 nm). c) Differences in the surface misfit strain $\Delta\varepsilon_s$ between an antialigned (*A1-A3*) and the aligned (*C*) position on the surface vs. $\alpha = H/D$ near the transition VA-AA. The inset shows the geometry of the structures used in the simulations and the positions of points *A1-A3* and *C* on the surface.

In conclusion, we have shown, using a combination of atomistic calculations and experimental observations, that the type of self-organization in epitaxial quantum dot multilayers is mainly governed by the spacer layer thickness and the areal density of islands, but there is also a less important effect of their lateral dimension. One should thus be able to determine with this pseudo-phase diagram the range of spacer thicknesses required to obtain the desired stacking type from the characteristics of a single layer deposited.

The authors acknowledge the technical assistance of Mr. Joël Bouchard and the contribution of Pr. G. Botton (McMaster University) for TEM measurements. This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Canada Research Chair Program.

4.2.2 Comparaison avec les autres systèmes de matériaux

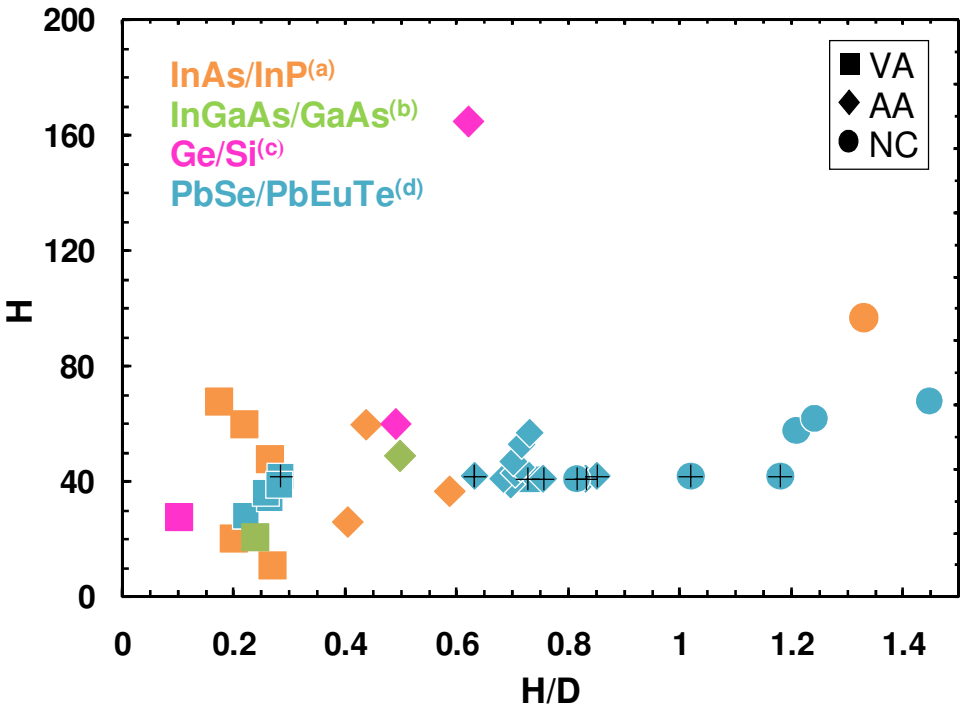
À la section précédente, nous avons montré que le paramètre déterminant pour contrôler le type d'organisation 3D des îlots dans les multicouches le ratio $\alpha = H/D$ entre l'épaisseur de la couche de séparation et la distance latérale entre les îlots. Selon les calculs de déformation, la transition entre les régimes aligné et anti-aligné survient pour une valeur critique $\alpha^{cr}(\beta = b/D)$ située entre les limites théoriques $\alpha^{cr}(\beta = 0) = 0{,}35$ et $\alpha^{cr}(\beta = 1) = 0{,}6$.

Comme la valeur de la différence entre les déformations au-dessus des îlots et aux positions anti-alignées diminue avec H, il est cependant probable que, pour de très faibles densités d'îlots, on passe directement du régime aligné à une organisation non-corrélée avec les couches précédentes avec l'augmentation de H. Autrement dit, à faible densité, l'interaction entre les îlots voisins est trop faible pour générer des minima de déformation favorisant la germination entre les îlots.

De plus, puisqu'en pratique D ne peut être inférieur à environ 30 nm pour nos matériaux, il y a une limite inférieure de l'épaisseur de la couche de séparation en dessous de laquelle les îlots sont forcément alignés, qui se situe autour de $H = 10$ nm.

Nous avions aussi mentionné, dans l'article, que les données expérimentales trouvées dans la littérature pour les systèmes de matériaux In(Ga)As/GaAs(001) et Ge/Si(001) étaient en accord avec notre diagramme théorique. Nous montrons, à la figure 4-11, les données obtenues pour nos échantillons en plus de celles disponibles dans la littérature pour différents matériaux, incluant, en plus de ceux mentionnés précédemment, le système PbSe/PbEuTe(111), en fonction de H et de α. Nous rappelons que cette dernière combinaison de matériaux comporte une structure de type cubique simple avec une importante anisotropie élastique $A = Y_{<111>}/Y_{<100>} \approx 0{,}3$ (voir section 2.2.2). Les carrés correspondent, à la figure 4-11, à un alignement vertical des nanostructures d'un plan à l'autre, les losanges à l'anti-alignement et les

cercles à une organisation non corrélée avec les plans précédents. On peut voir effectivement que pour les matériaux CFC, les données rapportées peuvent être séparées en trois régimes selon la valeur de α, avec une transition entre les deux types d'organisation corrélée avec les couches enfouies autour de 0,35. Les transitions sont moins franches dans le cas du matériau CS, mais on observe tout de même que tous les échantillons sont dans le régime aligné pour $\alpha < 0{,}3$, que l'organisation est non corrélée dans tous les cas pour $\alpha > 0{,}9$ et que l'anti-alignement domine pour α entre 0,4 et 0,9. De plus, on remarque qu'une organisation anti-alignée a été observée (Ge/Si) pour une distance entre les plans d'îlots aussi grande que 165 nm [22]. On peut donc obtenir une organisation tridimensionnelle corrélée à très longue portée dans les multicouches d'îlots.



(a) Ce travail
(b) Réf. [21]
(c) Réf. [22]
(d) Réf. [20] et [113] (+)

Figure 4-11 : Comparaison entre nos résultats et ceux trouvés dans la littérature pour d'autres matériaux dans un pseudo-diagramme de phase fonction de l'épaisseur de la couche de séparation H et α, le ratio entre H et la distance de séparation latérale D entre les îlots (centre-à-centre).

Ultérieurement à la parution de l'article, Pan *et al*. [114] ont procédé à une investigation théorique similaire, mais avec un calcul de déformation continue, des paramètres structuraux influençant l'organisation pour un réseau dix par dix d'îlots en forme de prisme à base carrée de InAs/GaAs(001). Ils ont obtenu un pseudo-diagramme de phase dont les paramètres sont plutôt $(H/h - 1) = hdist/h$ et $(D/b - 1) = (xdist/b)$, montré à la figure 4-12.

En contradiction avec nos résultats, ils ont désigné la hauteur *h* des îlots comme étant un paramètre important en l'incluant dans le diagramme et ont obtenu une transition entre les régimes anti-aligné et aligné avec l'augmentation de *h*. Cette incohérence peut probablement être attribuée à la différence entre les méthodes de calcul (déformation continue versus déformation à l'échelle atomique), ainsi qu'au fait que nous ayons considéré une forme d'îlots beaucoup plus réaliste. Un aspect très intéressant de leur étude est qu'ils ont obtenu une zone de transition entre les deux régimes corrélés, dans lequel les deux types d'organisation sont favorables, ce qui semble très raisonnable, malgré le fait que, à notre connaissance, ce ne soit pas encore confirmé par l'expérience.

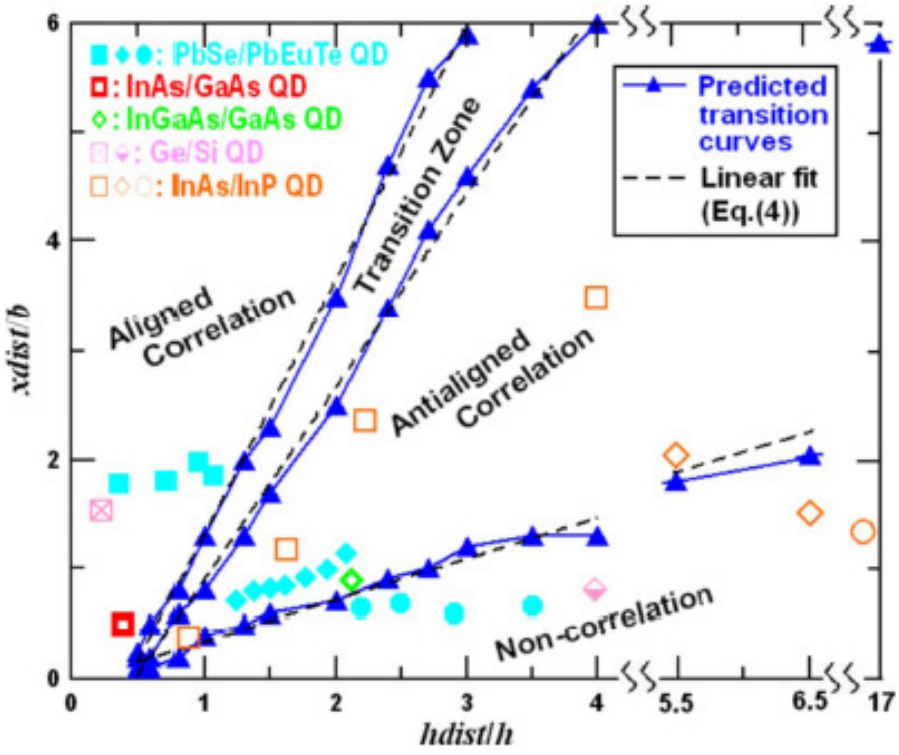


Figure 4-12 : Pseudo-diagramme de phase calculé par Pan *et al.* [114]

Cependant, le diagramme proposé ici ne fait pas ressortir un paramètre critique permettant de séparer les différents types d'organisation. De plus, les limites entre les différents régimes, qui sont décrites par des droites, doivent, selon les auteurs, être décalées d'une valeur de 0,5 (qui semble arbitraire) pour les matériaux pour lesquels $A > 2$ (InAs/InP sur ce graphique). Il est donc clair que le paramètre α que nous avons pointé comme étant déterminant pour le contrôle de l'auto-organisation permet une séparation plus « universelle » des régimes d'auto-organisation 3D pour différents matériaux.

4.2.3 Évolution de la taille et de la forme des îlots dans les multicouches d'îlots alignés verticalement

Nous allons maintenant revenir sur l'évolution de la forme et de la taille des îlots avec l'augmentation du nombre de couches déposées. Pour le régime anti-aligné, on voit à la figure 4-8 b) que la distance latérale entre les îlots s'uniformise très rapidement entre le premier et le quatrième plan déposé. Il y a aussi une diminution de la densité linéaire entre la première et la deuxième couche, puis elle est stable jusqu'à la quatrième. Ce sont les très petits îlots de la première couche qui n'apparaissent plus dans les plans subséquents. La distribution en taille s'améliore également entre la première et la quatrième couche, mais à un moindre degré que l'uniformisation de la distance entre les BQ.

Dans le cas des îlots alignés, un grossissement plus élevé sur l'échantillon avec $H = 21$ nm de la figure 4-8 a), présenté à la figure 4-13, permet d'observer l'augmentation de la taille, mais aussi l'évolution de la forme des îlots d'une couche à l'autre, passant d'une pyramide tronquée avec des facettes (113) à un dôme à la base duquel apparaît des facettes (111). On remarque également que la hauteur augmente rapidement d'une couche à l'autre, tandis que le diamètre croît beaucoup plus lentement. On observe par contre une saturation de la hauteur autour de la quatrième couche, qui entraîne du même coup une stabilisation du rapport d'aspect.

Nous avons par contre observé que ce comportement n'est pas général. Par exemple, on remarque à la figure 4-14 que pour l'échantillon avec $H = 68$ nm (voir figure 4-9), le diamètre, en plus de la hauteur, augmente rapidement d'une couche à l'autre. En fait, on peut voir que les îlots des plans supérieurs ont atteint la taille critique favorisant la déformation plastique et que cette dernière s'accentue graduellement à travers la multicouche. Le rapport d'aspect ne diffère

cependant pas énormément dans les deux cas : il débute par une valeur d'environ 0,2 pour le premier plan, augmente rapidement puis sature autour de 0,3.

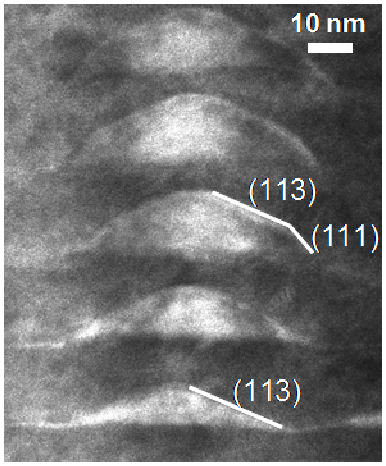


Figure 4-13 : Image STEM prise avec un HAADFD sur l'axe de zone [110] correspondant à l'image de la figure 4-8 a) prise avec un plus fort grossissement et montrant l'évolution de la forme des îlots d'une couche à l'autre à partir d'une pyramide comportant des facettes (113) à un dôme sur les couches supérieure. On observe l'apparition d'une nouvelle facette, (111), à la troisième couche.

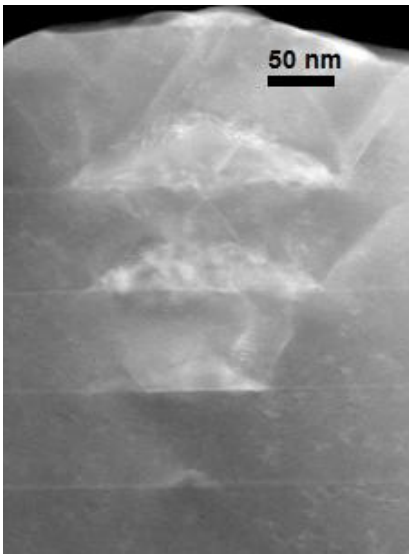


Figure 4-14 : Image STEM prise avec un HAADFD sur l'axe de zone [110] pour l'échantillon avec H = 68 nm (QD83). Les îlots des couches supérieures présentent de la relaxation plastique.

Il semble que le changement de comportement se fait graduellement avec la variation de la densité surfacique d'îlots. Lorsque D diminue, la déformation négative dans la matrice entre les positions latérales des îlots est de plus en plus importante, puisque alors la déformation positive de la maille au-dessus des îlots enfouis doit être compensée dans un volume plus restreint. L'aire de la région de déformation positive favorable à la germination située au-dessus d'un îlot enfoui doit donc diminuer avec l'augmentation de la densité, ce qui restreint la quantité d'atomes qui s'y accumule.

4.2.4 Croissance de multicouches avec des couches de séparation minces

Un de nos objectifs était de fabriquer des multicouches de faible période afin de vérifier si, dans ce cas, un couplage électronique entre les boîtes quantiques des différents plans était obtenu. La distance entre les îlots devrait être de l'ordre de quelques nanomètres pour qu'un tel phénomène se produise. Nous avons donc voulu déterminer la distance minimale de séparation entre les différents plans de BQ qu'il était possible d'obtenir pour ce matériau.

Nous avons donc crû des bicouches séparées d'une épaisseur nominale d'environ 2,5 nm. La figure 4-15, présente des images STEM obtenues pour QD140, qui contient des îlots d'environ 5 nm de hauteur. On peut voir que sur de grandes régions du volume observé, on ne distingue qu'une seule couche d'InAs. Ce résultat est cohérent avec les mesures de photoluminescence qui sont présentées au chapitre suivant et qui indiquent une faible contribution venant vraisemblablement d'une deuxième couche. Nous verrons d'ailleurs, dans ce chapitre, que pour des îlots plus petits ($h \approx 4$ nm), la PL indique qu'une deuxième couche est effectivement formée avec une couche de séparation d'une épaisseur nominale de 2,4 nm.

Évidemment, avec l'élévation du nombre de couches nominalement déposées, l'épaisseur minimale permettant de croître toutes les couches augmente, à cause de l'accroissement de la hauteur des îlots. Par exemple, pour un échantillon de quatre couches avec $h \approx 5$ nm et une épaisseur nominale de la couche de séparation de 4,3 nm, nous avons obtenu une structure dont le nombre de couches distinguables varie entre deux et quatre. Pour $H = 11$ nm, on peut voir à la figure 4-16 que le nombre de couches varie entre trois et cinq, pour sept périodes déposées. Cet échantillon présente d'ailleurs des défauts d'empilements (on en distingue un sur l'image STEM présentée, mais ce type de contraste n'est pas approprié pour l'observation de tels défauts).

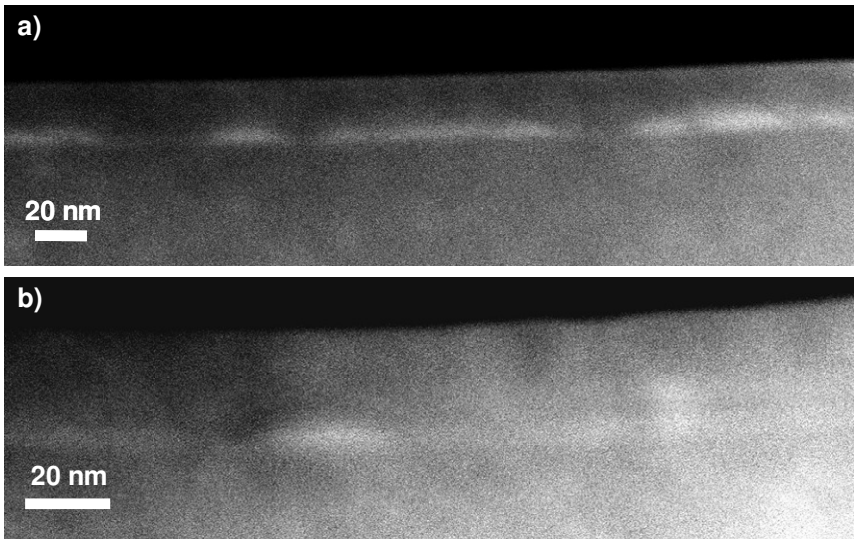


Figure 4-15 : Images STEM prises avec un HAADFD sur l'axe de zone [110] d'une bicouche (QD140) avec une épaisseur nominale de la couche de séparation de 2,6 nm, montrant a) une région ne comportant qu'une seule couche d'InAs et b) une région contenant en partie une seconde couche.

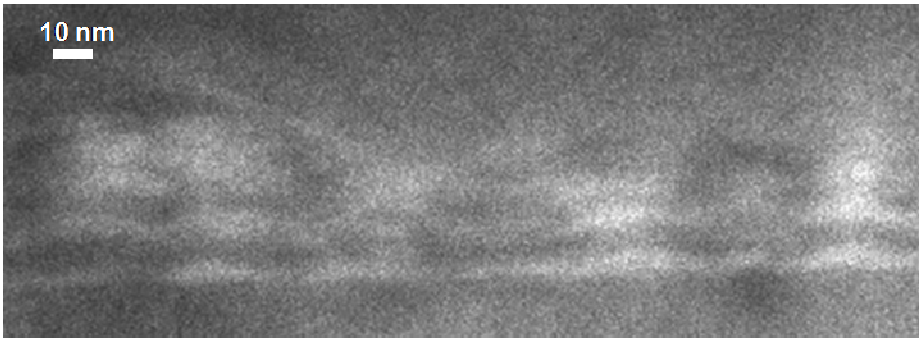


Figure 4-16 : Image STEM prise avec un HAADFD sur l'axe de zone [110] d'un échantillon pour lequel nous avons nominalement déposé sept plans d'InAs séparés de 11 nm d'InP (QD71).

Une explication possible au fait que les couches arrêtent de se former lorsque la déformation est très élevée est qu'il serait alors plus avantageux de former un alliage ternaire. Une investigation plus approfondie du sujet est nécessaire.

Finalement, même lorsque les couches supérieures sont effectivement formées, une couche de séparation trop mince ne peut pas s'aplanir avant le dépôt de la couche subséquente d'InAs. Ainsi, comme le dépôt se fait sur une surface sur laquelle non seulement l'énergie de

déformation, mais aussi l'énergie de surface varie, la germination est perturbée, comme montré à la figure 4-17. On a alors la formation d'îlots de forme différente, comportant une base concave et une hauteur généralement faible. Aussi, la germination peut se produire au-dessus de la jonction entre l'îlot et la couche de mouillage, là où la courbure de la surface est négative, ce qui correspond à un minimum d'énergie de surface (mais pas au minimum d'énergie de déformation).

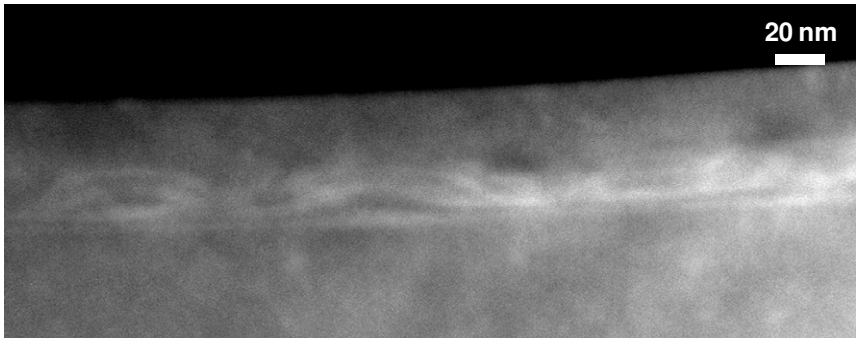


Figure 4-17 : Image STEM prise avec un HAADFD sur l'axe de zone [110] d'un échantillon (QD147) pour lequel nous avons nominalement déposé quatre plans d'InAs séparés de 6 nm d'InP.

4.2.5 Synthèse

La morphologie couches d'InAs est déterminante non seulement pour le contrôle des propriétés optoélectroniques, comme il sera vu au chapitre suivant, mais également pour la germination des îlots sur les couches subséquentes déposées. Nous avons montré que le type d'organisation obtenu dépend principalement du ratio entre l'épaisseur de la couche de séparation des plans de BQ et la distance de séparation inter-îlots ($\alpha = H/D$). De plus, grâce aux résultats d'études expérimentales publiées sur d'autres matériaux, nous avons pu constater que la transition entre les régimes aligné et anti-aligné survient dans tous les cas que nous avons répertoriés pour une valeur de α d'environ 0,35.

Nous avons également observé que l'obtention de multicouches de faible période de qualité était extrêmement difficile, dû à la grande déformation dans la matrice. Cette dernière peut résulter en une couche de séparation non plane, qui vient perturber la germination des îlots en créant une variation latérale de l'énergie de surface. Leur base est alors typiquement concave et leur position peut être décalée par rapport à un alignement parfaitement vertical. À un certain

point, la déformation devient tellement importante que, plutôt que mener à l'assemblage d'îlots Stranski-Krastanov, l'InAs déposé diffuse probablement dans la matrice de manière à former un alliage ternaire.

CHAPITRE 5 EFFET DE LA STRUCTURE SUR LA LUMINESCENCE ET LA DYNAMIQUE DES PORTEURS DE CHARGE DANS DES MULTICOUCHES DE BOÎTES QUANTIQUES D'INAS/INP

Ce chapitre porte sur la dynamique des porteurs de charge affectant l'émission de photons dans les multicouches d'InAs/InP, c'est-à-dire le transfert des particules entre les différents composants de l'hétérostructure, ainsi que leur interaction avec les niveaux excités dans les boîtes quantiques et avec les défauts pouvant stimuler la recombinaison non-radiative. Nous avons effectué cette étude à l'aide de mesures de photoluminescence en régime continu. La variation de la température des échantillons et de la densité de puissance d'excitation affecte l'interaction entre les différents éléments susnommés et permet l'identification des processus affectant l'émission des boîtes quantiques.

Comme explicité à la section suivante, la dynamique des porteurs diffère grandement selon la structure des échantillons, en particulier en fonction de la taille (essentiellement l'épaisseur) des boîtes quantiques. Nous allons donc présenter les résultats selon deux régions spectrales d'émission des BQ : de 0,6 à 0,8 eV (section 5.2) et de 0,7 à 0,9 eV (section 5.3).

Dans la section 5.2.1, nous faisons une analyse détaillée du comportement en température de l'émission de multicouches de faible période émettant dans la région spectrale allant de 0,6 à 0,8 eV. Ce travail a été soumis pour publication dans la revue *Physical Review B*. Nous le reproduisons ici dans sa forme originale. Les conclusions de l'article sont ensuite utilisées afin d'analyser l'émission provenant d'échantillons de structures différentes. Notamment, en plus de l'impact de la taille des nanostructures, nous traitons de l'effet de l'épaisseur de la couche de séparation dans les multicouches, ainsi que de celui de la rugosité de la couche de mouillage.

5.1 Dynamique des porteurs de charge en fonction de la taille des boîtes quantiques

Comme nous l'avons vu à la section 2.3.2, dans le cas des boîtes quantiques d'InAs/GaAs, l'évolution de la photoluminescence avec la température est principalement dictée par la fuite des porteurs de charge hors des îlots, due à la relative proximité entre les niveaux fondamentaux des BQ et ceux de la couche de mouillage (et du GaAs). Gélinas *et al*. [115] ont récemment observé

le même comportement en température que celui obtenu pour InAs/GaAs pour des couches ultra-minces d'InAs/InP (dont certaines ont été fabriquées dans le même système de dépôt que celui que nous avons utilisé) émettant entre environ 0,95 et 1,15 eV : la fuite des porteurs vers la couche de mouillage favorise l'émission provenant des boîtes quantiques les plus épaisses avec l'élévation de la température, ce qui entraîne une réduction de la largeur de bande et une intensité négligeable à température de la pièce. Ils ont par contre obtenu un signal à la température de la pièce pour de plus grandes nanostructures, émettant dans la région spectrale allant de 0,8 à 0,9 eV, puisque l'interaction entre celles-ci et la couche de mouillage y est réduite, en comparaison avec l'autre intervalle d'énergie.

Comme on peut le voir à la figure 5-1 pour des hétérostructures InP/InAs/InP non-dopées sur un substrat d'InP, la séparation énergétique entre les niveaux fondamentaux (en rouge) de la couche de mouillage (au centre), d'une épaisseur ≈ 2 MC, et ceux d'une boîte quantique (représentée schématiquement par un puits quantique de la même épaisseur que la BQ (> 2 MC)) augmente considérablement lorsque la hauteur de cette dernière passe de 4 à 8 MC. On s'attend donc à obtenir une émission importante à température de la pièce pour nos échantillons, qui contiennent typiquement, grâce à la longue interruption de croissance suivant le dépôt de l'InAs, des îlots de l'ordre de 10 à 30 MC d'épaisseur (pouvant aller jusqu'à environ 50 MC). Les niveaux d'énergie à l'intérieur des boîtes quantiques ont été obtenus, afin de simplifier grandement le calcul, en négligeant le confinement latéral s'y produisant. En effet, il est beaucoup plus faible que le confinement dû à la hauteur, puisque, comme il a été vu au chapitre précédent, le rapport d'aspect des îlots est assez faible (0.1-0.25). Nous avons donc calculé, dans l'approximation de la fonction enveloppe, les niveaux d'énergie pour des porteurs de charge indépendants dans des puits quantiques abrupts (les détails du calcul seront présentés à la section 5.2.1.6).

Aussi, selon nos calculs, le premier niveau excité des trous lourds (hh2), en vert sur la figure 5-1, apparaît à partir de 5 MC et devient le niveau le plus près du niveau fondamental à partir d'une épaisseur de 8 MC (voir figure 5-2 a)). La séparation énergétique hh1-hh2 diminue fortement en augmentant l'épaisseur de l'InAs. De plus, il est important de mentionner que pour des puits quantiques, la transition e1-hh2 est interdite. En effet, la parité de l'état hh2 est différente de celle de e1, hh1 et lh1 (les transitions intra-bandes des états de différentes parités

sont par contre permises) [116]. On ne devrait donc pas obtenir de recombinaison radiative importante entre les niveaux e1 et hh2.

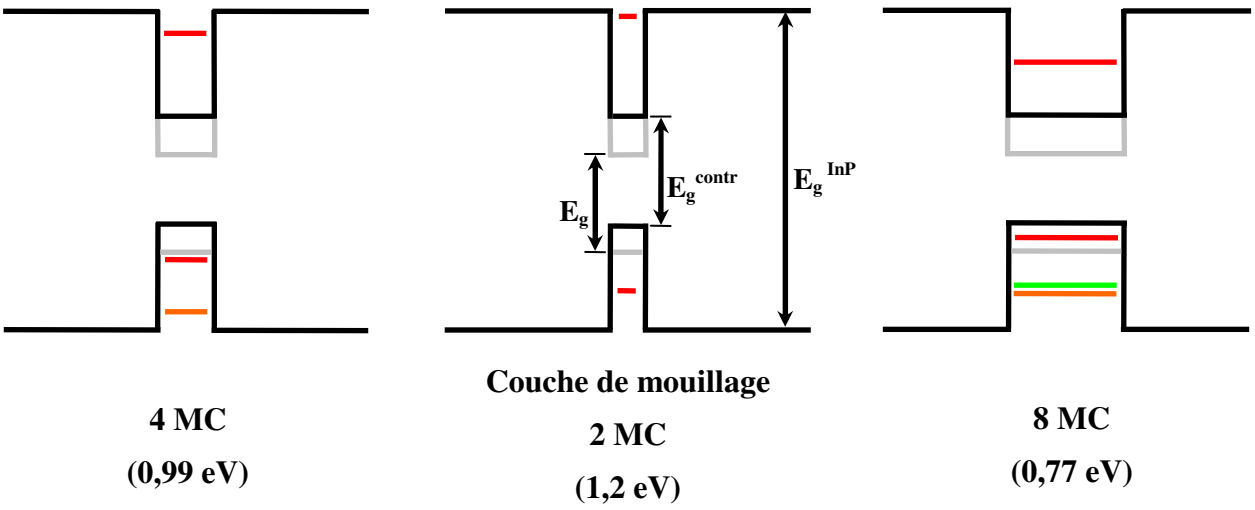


Figure 5-1 : Diagramme de bandes schématique pour l'hétérostructure InP/InAs/InP non-dopée à 0 K, pour des puits d'InAs d'épaisseur de 4 MC (à gauche); de 2 MC, l'épaisseur approximative de la couche de mouillage (au centre); 8 MC (à droite). Les niveaux d'énergie fondamentaux pour les électrons (e1) et les trous (trous lourds, hh1) sont indiqués en rouge et les bandes de conduction et de valence, supposées abruptes et tenant compte de la contrainte, sont tracées en noir. La largeur de bande interdite contrainte (E_g^{contr}) qui en résulte est indiquée. La largeur de bande interdite (E_g) de l'InAs massique et les puits quantiques associés à des couches d'InAs non-contraintes (en gris) sont également montrés. Les niveaux excités confinés existant sont indiqués : le premier niveau du trou léger (lh1), en orange, et le deuxième niveau du trou lourd (hh2), en vert.

D'autre part, comme l'échange entre le phosphore et l'arsenic est typique durant la croissance d'InAs/InP, on s'attend à obtenir des boîtes quantiques avec une concentration non nulle de phosphore, malgré la séquence d'interruptions de croissance utilisée (voir section 3.1.4.1). Pour les couches ultra-minces susmentionnées ayant été fabriquées dans notre système de dépôt et avec des interruptions de croissance similaires [117], la composition en phosphore x a été évaluée à 0,12, en comparant la photoluminescence à des calculs de niveaux d'énergie dans des puits quantiques [118]. De manière similaire, Dion *et al.* [119] ont obtenu x = [0,06-0,1] pour des îlots d'InAs(P)/InP crus par CBE. Nous devrions donc obtenir une composition près de

$x = 0{,}1$ pour nos échantillons (nous avons obtenu $x = 0{,}095$ pour la série d'échantillons étudiée à la section 5.2.1, en comparant la photoluminescence à des calculs sur des puits quantiques).

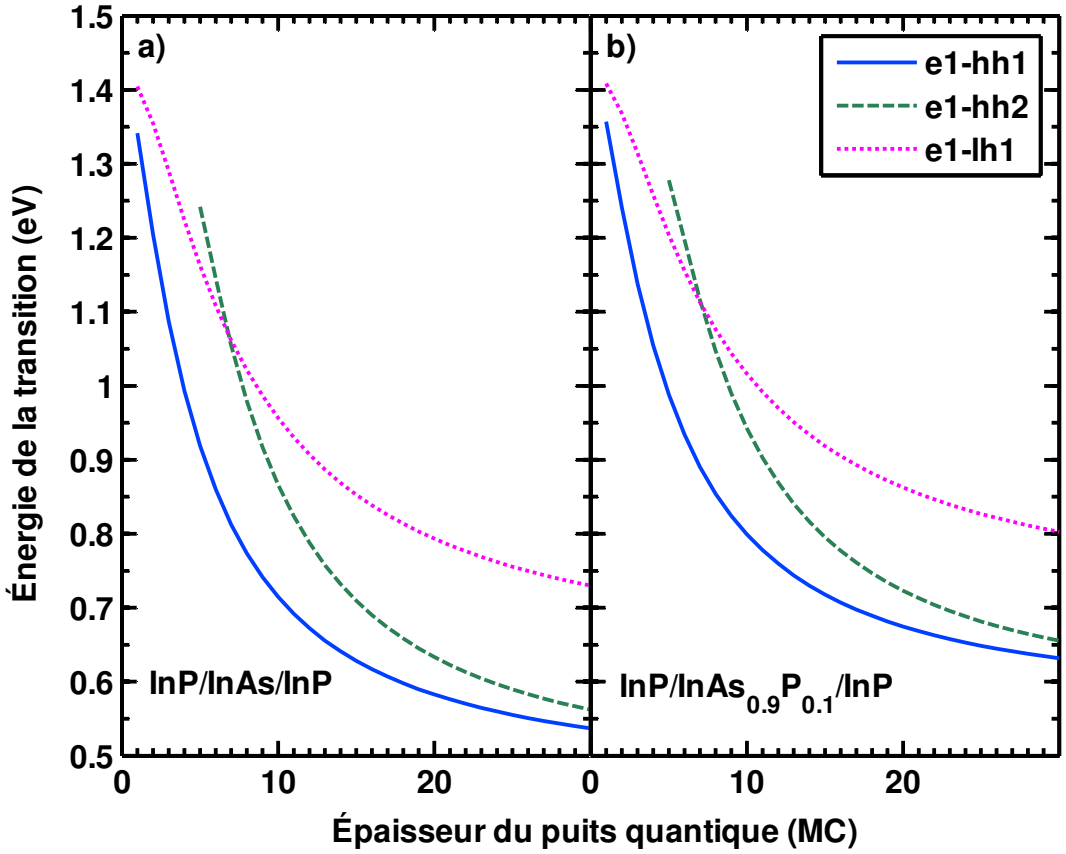


Figure 5-2 : Différences d'énergie entre le niveau fondamental de l'électron (e1) et les trois premiers niveaux des trous calculés pour l'hétérostructure InP/$InAs_{1-x}P_x$/InP à 0 K : le niveau fondamental du trou (hh1), le deuxième niveau du trou lourd (hh2) et le premier niveau du trou léger (lh1). Les détails du calcul sont donnés à la section 5.2.1.6.1. Les résultats sont présentés pour deux compositions : a) $x = 0$ et b) $x = 0{,}1$.

Pour cette raison, nous présentons, à la figure 5-2 b), les résultats du calcul des séparations énergétiques entre e1 et les trois premiers niveaux des trous pour $x = 0{,}1$. On peut d'abord remarquer que la différence d'énergie entre le niveau fondamental et lh1 diminue considérablement lorsque la concentration de phosphore passe à 0,1, tandis que la séparation énergétique entre les niveaux hh1 et hh2 est sensiblement le même pour les deux compostions. Cette dernière devient inférieure à 50 meV pour plus de 20 MC (émission à moins de 0,67 eV).

Cette séparation en énergie est pratiquement constante en fonction de la température (moins de 1 meV de différence entre 0 et 300 K). On peut donc s'attendre à une interaction importante entre hh1 et hh2 pour nos échantillons à température ambiante, en particulier pour ceux émettant à moins d'environ 0,7 eV, au contraire de ceux étudiés par Gélinas *et al.* [115].

Il est d'ailleurs beaucoup plus facile d'obtenir des îlots émettant sous 0,7 eV dans nos conditions (avec $x \approx 0{,}1$). Par exemple, comme on peut le voir à la figure 5-1 b), pour obtenir un spectre se situant entre 0,65 et 0,7 eV, les îlots doivent avoir une épaisseur contenue entre 17 et 24 MC, tandis que pour que l'émission se situe entre 0,75 et 0,8 eV, on doit fabriquer des BQ avec une distribution en hauteur très étroite, de 10 à 12 MC.

Nous avons donc vu, dans cette section, que la taille des boîtes quantiques est déterminante pour la dynamique des porteurs de charge dans le type d'hétérostructures que nous étudions. Pour le système de boîtes quantiques InAs/InP, la possibilité de fuite des porteurs vers la couche de mouillage est fortement réduite pour une émission sous environ 0,9 eV, tandis que l'excitation des trous vers le niveau hh2 devrait être importante à température de la pièce pour les nanostructures émettant sous 0,7 eV. En plus, comme il sera vu à la section 5.2.1, nous avons trouvé que les porteurs ne transféraient pas efficacement de la couche de mouillage aux boîtes quantiques plus épaisses, émettant sous environ 0,7 eV à basse température. La combinaison de ces deux effets entraîne des résultats intéressants pour des échantillons dont l'émission est centrée autour d'environ 0,7 eV à basse température. Entre autres, le décalage de l'émission induit par un changement de température s'en trouve réduit par rapport à celui de la largeur de bande interdite du matériau constituant les îlots.

5.2 Dynamique des porteurs de charge dans des multicouches de boîtes quantiques émettant dans la région spectrale 0,6-0,8 eV

5.2.1 Dynamique des porteurs de charge en fonction de la température dans des multicouches d'InAs(P)/InP de faible période : dépendance de la taille des îlots

Article 2 : ***Temperature dependence of the photoluminescence spectra from InAs(P)/InP multilayers containing thick quantum dots: Dot-size-dependent carrier dynamics***

A. Lévesque,[1,2] P. Desjardins,[1,2] R. Leonelli,[1,3] and R.A. Masut[1,2]

[1]Regroupement québécois sur les matériaux de pointe (RQMP); [2]Département de génie physique, École Polytechnique de Montréal, Case Postale 6079, Succursale Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3A7 Canada. [3]Départment de physique, Université de Montréal, Case Postale 6128, Succursale Centre-ville, Montréal, Québec, H3C 3J7 Canada

Article soumis pour publication dans le
Physical Review B

Soumis le 4 juin 2010.

5.2.1.1 Résumé

Nous avons étudié la dépendance en température (entre ~10 et 293 K) de la photoluminescence (PL) de multicouches de boîtes quantiques (BQ) d'InAs/InP(001) comportant des couches de séparation minces (~ 5 nm) émettant dans la région spectrale 0,6-0,8 eV. Avec l'élévation de la température, les pics d'émission subissent un décalage vers le rouge moins important que celui de l'énergie de bande interdite du matériau InAs massique, en plus d'une importante montée de l'intensité relative de la PL provenant des contributions de plus haute énergie au spectre. L'intensité de la PL est relativement forte à température ambiante, plus de 20% de l'intensité intégrée à basse température, puisque les porteurs de charge sont fortement confinés dans les BQ, ces dernières étant relativement épaisses. De plus, l'augmentation du nombre de périodes de la multicouche change la dynamique des porteurs de charge et mène, à basse température, à une augmentation de leur transfert à partir des couches de mouillage vers les BQ. À l'aide d'un modèle simple basé sur des équations de taux de transferts dépendant de l'épaisseur des îlots, nous avons interprété nos résultats expérimentaux de la manière suivante : i) l'intensité de la PL provenant des boîtes les plus épaisses diminue plus rapidement avec la température que celle émanant des BQ les plus minces, dû à l'excitation des trous vers des états supérieurs, à partir desquels la recombinaison radiative est interdite; ii) les porteurs de charge capturés initialement par les couches de mouillage sont préférentiellement transférés aux BQ les plus minces, dont l'énergie d'émission est supérieure à ~ 0,7 eV. Les résultats relatifs aux multicouches peuvent être expliqués sans considérer de couplage électronique entre les différentes couches, malgré la mince distance de séparation entre les BQ alignées verticalement.

5.2.1.2 Abstract

We have studied the temperature dependence (~10-293 K) of the photoluminescence (PL) from InAs/InP(001) quantum dot (QD) multilayers with thin spacer layers (~5 nm) emitting in the 0.6-0.8 eV spectral region. The emission peaks redshift less than the InAs bulk material band gap with increasing temperature. This behavior is accompanied by an important rise of the relative PL intensity of the higher energy contributions to the spectra. The room temperature emission is rather strong – over 20% of the low temperature value – since strong confinement effects prevent the thermal escape of the carriers out of these relatively large QDs. In addition,

increasing the number of QD periods in the multilayer leads to an increased carrier transfer from the wetting layers to the QDs at low temperatures. A dot-size dependent analysis of the carrier dynamics using a rate equation model leads to the following interpretation of our experimental results: (i) the radiative emission intensity from thicker dots quenches at lower temperature through thermalization to dark excited states and (ii) carriers initially captured by the WL are preferentially transferred to smaller QDs whose emission energy is higher than ~0.7 eV. In QD multilayers, the experimental observations can be explained without involving electronic coupling between the layers, even though the distance between the vertically aligned islands is small.

5.2.1.3 Introduction

Understanding the temperature dependence of the optical properties of quantum dot (QD) structures is of crucial importance for their utilization in emitter devices. There have been several studies on this subject for the InAs/GaAs system [89-94]. While the latter can be regarded as a model system to understand the behavior of Stranski-Krastanov (SK) inhomogeneous QD ensembles, its large misfit strain (7.2%) causes different optical properties than for a system such as InAs/InP, where a smaller lattice mismatch (3.2%) can allow for a rich variety of nanostructures of different shape and size distributions as well as more deeply confined carriers. In fact, SK grown InAs nano-islands embedded in InP(001) have shown optical emission spectra covering a wide photon energy range, depending on the quantity of material deposited and on the duration of the growth interruption time during which island formation takes place [30,98,118-120]. Indeed, one can observe emission from well defined peaks, each associated to a family of thin dots of the same heights, in the 0.8 to 1.1 eV energy range [118,119], while emission from thicker dots in the 0.6 to 0.8 eV region rather results in broader peaks [98,120] with indiscernible contribution from the different families, since the energy separation between two successive families decreases as the thickness of the dots is increased. In the latter case, the exciton energy levels in the nano-islands are very far apart from the ones in the wetting layer (WL) and the InP barriers. Therefore, one could expect more stable emission behavior with temperature from such nanostructures, as compared with the thinner InAs/InP nanostructures or InAs/GaAs QDs.

For InAs/GaAs QD samples, the energy of the emission peak from the QDs has been shown to shift faster with temperature than the bulk InAs band gap [89-93], this redshift being

smaller for samples with larger dots [92,93]. Fafard *et al*. [89] have however shown that the temperature dependence of the emission from individual QDs is much closer to that of the band gap than the luminescence arising from large ensembles of QDs from the same sample, which redshifts more rapidly [89]. In fact, the large ensemble behavior can be explained by the fast quenching of the smaller dot emission by the thermal escape of carriers to the barrier [89,94] or to the wetting layer (WL) [90-92]. Indeed, the quenching of the intensity with temperature is well described by activation energies of the order of the energy difference between the QD exciton ground states and either the barrier band gap [94] or the WL ground state [90,91]. Once in the barrier or the WL, the carriers are either lost through recombination or recaptured by the QDs. The radiative emission from larger QDs is thus favored over that from smaller ones when increasing the temperature. Furthermore, the quenching of smaller dot emission by thermal escape often results in weak emission intensity at room temperature (RT) for the InAs/GaAs system, as less than about 6% of the low temperature emission remains for larger dots emitting in the 1-1.2 eV region [92-94], and 0,1% for emission over 1.25 eV [90,91,94]). The same general temperature behavior has been observed for thin InAs/InP(001) QDs emitting at high energy, upwards from 0.95 eV [115]. In contrast, for larger InAs/InP QDs emitting in the 0.6 to 0.95 eV region for which the carriers are well confined, strong RT luminescence has been observed, typically of the order of 30-50% of the LT intensity [98,101,115,120,121]. Bansal *et al*. [120] have however observed a different behavior from the various components of a multimodal emission: the low energy (0.6 eV) peak intensity drops faster than that at 0.8 eV, while the high energy contribution (1 eV) quenches much more rapidly than the other two. Also, the temperature-induced redshift of around 70 meV found by Chouaib *et al*. [122] for the emission peaks of InAs/InP(001) quantum sticks emitting in the 0.8 to 0.95 eV region is consistent with the expected InAs band gap shrinkage. The overall temperature dependence of the PL from InAs/InP QDs emitting below 0.95 eV is therefore quite different from that for the InAs/GaAs system, for which the carriers are much less confined.

For multilayer QD samples, a large carrier confinement should improve even more the temperature stability of the PL emission. Indeed, the deterioration of the barrier material quality when reducing the spacer layer thickness have been shown to have a major impact on the emission intensity as strain-induced nonradiative centers reduce the transfer efficiency of the carriers toward the QDs for InAs/GaAs [102] and InAs/InAlGaAs on InP substrate [104]. In

addition, Sanguinetti *et al*. [102] have shown that for InAs/GaAs multilayers with thin spacers, the PL intensity drops faster with temperature when increasing the number of layers. Still, Mazur *et al*. [80]. have shown that is it possible to improve the temperature stability of the optical properties in that materials system by taking advantage of the coupling between vertically aligned pairs of QDs, that favors emission from larger dots (with deeper confinement) at all temperatures.

In summary, while the dynamics of the carriers between the QDs of different sizes, the WL, and the barriers is well understood in systems with rather weak confinement, the temperature-activated processes that deteriorate PL emission in systems with well confined carriers, such as relatively thick InAs/InP QDs, remain unclear. In addition, the consequences of stacking vertically aligned islands on the stability of the optical properties as a function of temperature have still to be explored.

We have therefore investigated the temperature dependence of the optical emission from multilayers comprising planes of self-assembled InAs quantum dots in an InP matrix. The growth conditions were adjusted such as to obtain QD ensembles emitting in the 0.6 to 0.8 eV spectral region. We have found that the temperature-induced redshift of the emission energy peaks in these heterostructures is smaller than that for the bulk InAs band gap. In addition, the PL intensity remains rather strong at room temperature whereas the PL contribution from the smaller QDs to the spectra increases with temperature. The stacking of aligned QD layers changes the carrier dynamics from the second deposited layer and up, and leads to an increase of the ratio between the QD and the WL signal intensities at low temperature. The results are explained using (i) temperature-dependent approximate effective mass calculations to allow discrimination of the otherwise indiscernible contributions of the different QD families, combined with (ii) a rate equation model to explain the size-dependent free-carrier dynamics between the dots and the WL. Remarkably, no interlayer QD (or WL) coupling was deemed necessary to quantitatively explain the PL observations for these closely spaced QD multilayers. We have also found that emission from the thicker dots is quenched at RT through thermalization of the carriers to dark excited states and that the carriers initially captured by the WL preferentially transfer to the thinner QDs, within the same layer.

5.2.1.4 Experimental Details

The samples were grown on Fe-doped InP(001) oriented substrates by metalorganic vapor phase epitaxy in a cold-wall reactor [106]. We have used trimethylindium (TMIn), tertiarybutylarsine (TBAs), and tertiarybutylphosphine (TBP) as precursors and Pd-purified hydrogen as the carrier gas. The reactor pressure was kept at 40 Torr and the precursor supply flow rates were 0.09 $\mu mol \cdot s^{-1}$ for TMIn, 1.1 $\mu mol \cdot s^{-1}$ for TBAs and 4.2 $\mu mol \cdot s^{-1}$ for TBP. After a 10 min anneal of the substrate under TBP at 600 °C, a 140-nm-thick buffer layer was deposited with a susceptor temperature T_s of 600 ºC. The buffer layer was then followed by an InAs/InP multilayer, where the InAs layer is grown in the SK mode leading to QDs on a wetting layer. Both the InAs and the InP spacing layers were grown at T_s = 500 ºC. For each QD layer, the deposition of InAs (8 s) was followed by a 60 s growth interruption under a TBAs/H_2 ambient to promote island formation [30]. This procedure leads to distributions containing rather thick nano-islands (~ 3-8 nm) while still avoiding plastic relaxation [123]. The gas interruption sequence required to obtain abrupt interfaces has been described in Ref. [30]. The deposition of the last InAs layer of each sample was followed by the deposition of an InP pre-cap of around 9 nm at 500 ºC. The susceptor temperature was then raised to 600 ºC (without growth interruption) to complete the deposition of the capping layer to a total thickness of 25 nm. Plan-view transmission electron microscopy (TEM) measurements on a single-layer sample show that the first layer deposited in those conditions has a planar density of $6 \cdot 10^9$ cm^{-2}, with an average diameter of around 40 nm.

We have grown multilayers up to four periods with nominally 2.8, 4.6 and 6 nm-thick spacer layers. The spacer thickness chosen for these multilayers places them in a spatial self-organization regime where the QDs tend to be aligned on top of each other with increasing island size from one layer to the next [20,69,123]. However, cross-sectional TEM measurement have shown that for the 2.8 nm spacer, the formation of the second QD layer is inhibited in most areas, probably due to the excessive deformation brought about by thicker islands of the first layer. In the same way, for the 4.6 nm spacer, there are only two complete and distinguishable QD layers when nominally depositing four. In the case of the 6 nm-thick spacers, the third and fourth WLs are not flat, so the islands have a concave base lens shape and, as a result, their height is not necessarily larger than for those in the second layer.

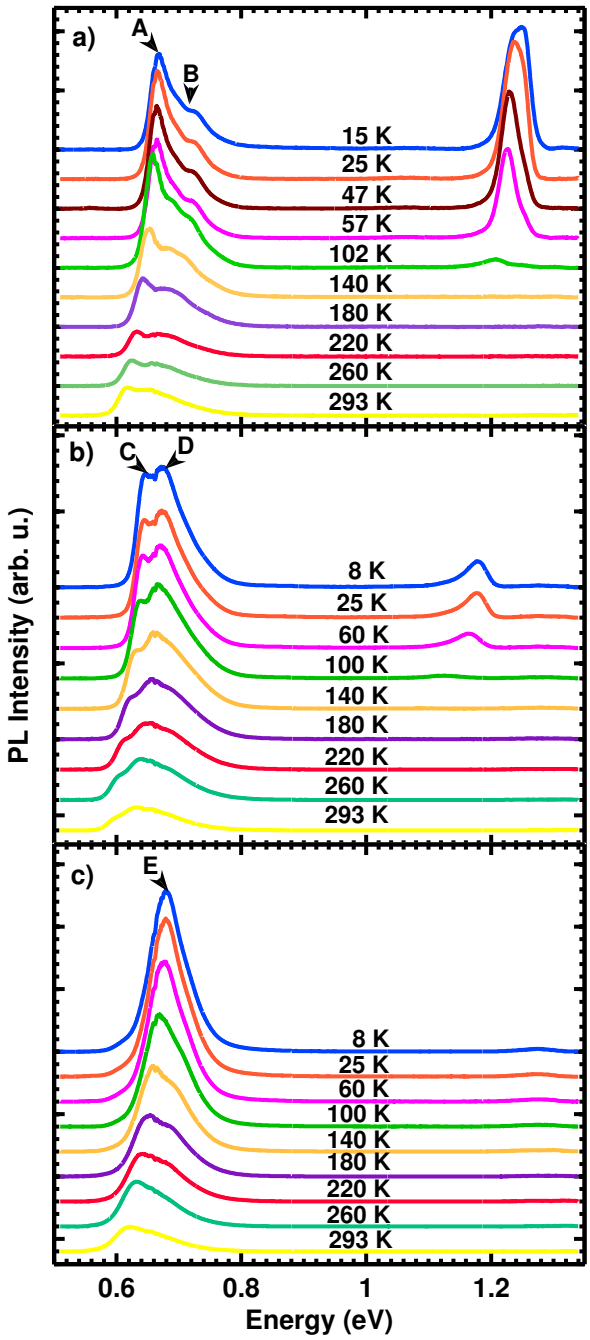


Figure 5-3 : Temperature dependence of the photoluminescence spectra (shifted for visualization) for samples with a) one, b) two, and c) four QD layers. The arrows indicate the characteristic peaks followed in Fig. 5-5 (peaks of maximum intensity in the case of A, D, and E).

We present optical emission results from three samples nominally containing: (i) a single InAs layer, (ii) two InAs layers separated by 4.6 nm, and (iii) the four-layer sample with 6 nm spacers. Photoluminescence measurements were carried out as a function of temperature in a He-flow cryostat using the 532 nm line of a solid-state laser as the excitation source within the linear excitation regime. The signal was acquired using a DA8 Bomem Fourier transform spectrometer with a nitrogen cooled InSb detector.

5.2.1.5 Results

The PL spectra from the three samples, acquired at temperatures ranging from 8 to 293 K, are presented in Fig. 5-3. The broad emission in the 0.6 and 0.8 eV range is attributed to the QDs, while the structures at much higher energies, near 1.15 to 1.25 eV, correspond to emission from the WL. We will first compare the results obtained at low temperature for the three samples. We will then concentrate on the evolution of the PL spectra with temperature.

The QD emission band in the low-temperature (LT) spectra for the single-layer sample presents a maximum peak (labeled as A in Fig. 5-3(a)) at 0.668 eV and a shoulder (B) at 0.723 eV. The latter most likely corresponds to emission from a group of smaller dots rather than excited states since measurements as a function of excitation intensity reveal that this feature remains present at much lower excitation power densities. The bilayer sample (Fig. 5-3(b)) presents two peaks of comparable intensity at LT: peak C at 0.645 eV and D at 0.674 eV, with peak C arising essentially from the second deposited QD layer. Indeed, the LT emission from the one-period sample is negligible at 0.645 eV; the presence of this lower energy emission peak in the two-layer sample can be attributed to the fact that vertically aligned nano-islands tend to grow larger for subsequent layers [20,69,123]. The LT spectrum from the four-layer sample (Fig. 5-3(c)) presents a rather smooth peak at 0.680 eV with a full width at half maximum (FWHM) of 65 meV. This peak is much more symmetric than the corresponding emission from the other two samples, where the intensity drops rather abruptly on the low energy side. Even though its maximum is at an energy higher than peaks A and D, the LT spectrum from the four-layer sample extends comparatively further towards low energies. Emission from the three samples extends to about the same high energy value. Our results suggest that electronic coupling between nanostructures from different layers is negligible since this should favor emission from

the thicker dots and thus lead to a higher relative intensity at lower energies, a behavior that is not observed experimentally.

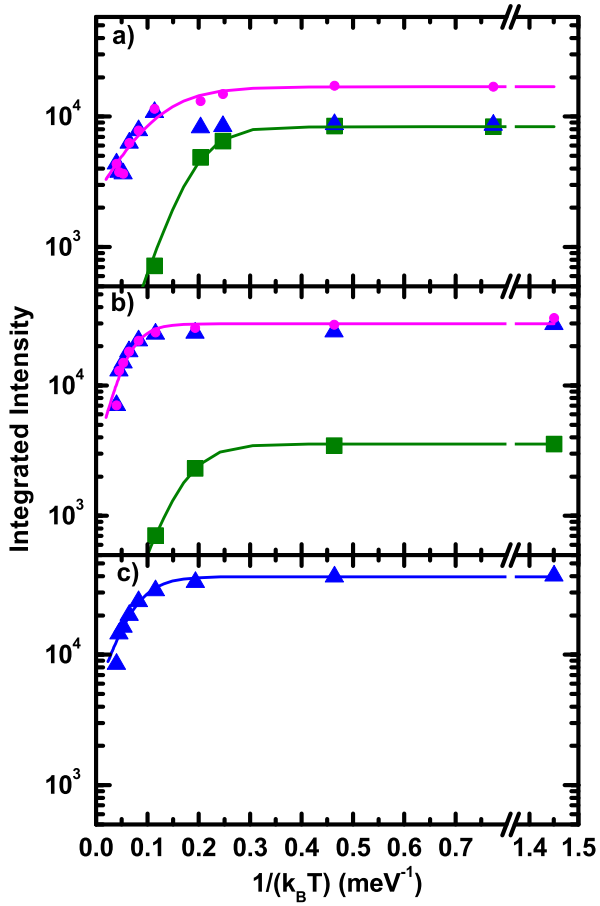


Figure 5-4 : Temperature dependence of the PL integrated intensity from QDs (triangles) and WL (squares) for the a) one, b) two, and c) four-layer samples. The circles in (a) and (b) represent the total intensity, *i.e.* the sum of the QD and WL signals. The solid lines correspond to fits of Eq. (5-1) to the data with parameters presented in Table 5-1.

The LT emission from the WL decreases rapidly with an increasing number of QD periods. Indeed, the integrated PL intensity data in Fig. 5-4(a) reveals that the LT WL emission in the single-layer sample is nearly equal to that from the QDs: it represents 49% of the total integrated intensity. This proportion drops to 11% and near 0 when depositing two and four layers respectively. Although our PL measurement set-up does not allow for a precise comparison of the absolute values of the emission intensities between the different samples, Fig. 5-4 reveals that the integrated emission intensity from the bilayer sample is twice that for the

single layer one. The total intensity from the four-layer sample is, however, only a factor of 2.4 larger than that of the single-layer. We attribute this result to the fact that excessive strain in the deformed upper spacer layers results in a large defect density, as was previously suggested for InAs/GaAs [102] and InAs/InAlGaAs on InP substrate [104] multilayers with thin spacer layers. The increase of the proportion of the total emission arising from the QDs when increasing the number of layers leads to a 3:1 ratio between the LT emission from the QDs of the bilayer and the single layer, and of 4.5:1 between the four-layer sample and the single-layer one. The carrier dynamics between the QDs and the WL is thus quite different in multilayers with thin spacer layers and favors the emission from the QDs, as compared with a single layer of nanostructures.

Increasing the PL measurement temperature leads to an almost complete quenching of the WL emission by 100 K, whereas the integrated intensity from the QDs decreases much more slowly: the RT integrated intensities of the PL emission from the QDs are 51%, 24%, and 21% of their LT value for the one, two, and four-period samples, respectively. Figures 5-3(a) and 5-4(a) clearly show that emission from the QDs increases near 100 K for the single-layer sample, therefore indicating that the WL signal is not lost through non-radiative recombination when increasing temperature up to 100 K, but rather transferred from the WL to the QDs. The higher room to low temperature intensity ratio obtained for the dot emission from the single-layer sample is thus a consequence of this additional carrier supply, transferring from the WL for temperatures higher than 100 K. Comparing instead the evolution of the total emission (combined from both the WL and the QDs) with temperature for the three samples, we obtain that the RT emission corresponds to 26% of the total LT intensity for this sample, close to the value of 21% obtained for both multilayer samples.

Further information can be obtained by determining the activation energy of the PL intensity quench, by means of a least-squares fit to the temperature dependence of the PL integrated intensity (I_{PL}) for the data sets presented in Fig. 5-4 to the following function [89,90,124,125]:

$$I_{PL} = \frac{I_0}{1 + C\exp(-E_a/k_B T)}, \tag{5-1}$$

where I_0 is the intensity at low temperature (we have used $I_{PL}(8\text{ K}) \leq I_0 \leq I_{PL}(25\text{ K})$), the prefactor C is a constant, and E_a is an activation energy. Equation (5-1) is not appropriate to fit the QD emission integrated intensity for the one and two-layer samples on the whole temperature range because of the additional intensity transferred from the WL around 100 K. In addition, from this temperature up, the radiative emission originates quasi uniquely from the QDs (see Fig. 5-3), such that these data points are superposed to that for the total intensity. Therefore, we have fitted only the integrated intensity data corresponding to the signal from the WL and the total emission with Eq. (5-1). The QD intensities will be treated using a more suitable equation set, obtained from a rate-equation model in the discussion section 5.2.1.6.2. The values of E_a (with 95% confidence interval) and C giving the best fits to Eq. (5-1) (solid lines in Fig. 5-4) are presented in Table 5-1. The confidence intervals given for C (shown in brackets in Table 5-1) are delimited by the values minimizing the least-mean square residue for the two E_a confidence boundaries. For all data sets, the activation energy obtained for the average behavior of the emission bands is of the order of a few tens of meV. However, we expect the activation energy to depend on the dot size; the value obtained from the total spectrum is therefore not necessarily quantitatively significant. Still, our results confirm that the thermal escape of the carriers toward the barriers (or to the WLs, for the QDs) is not an important path to non-radiative recombination, even for the carriers that are weakly confined in the WL.

Further observations of the WL signals in Figs. 5-3(a)-(b) reveal that their peak maxima redshift much faster than those for the QDs. Also, the WL bands are fairly wide, reflecting the roughness of the WL which, according to the spectra, may contain thin (2-3 ML) 2D islands with a large distribution of lateral size. Those 2D islands are formed by the modulation of the flat WL thickness, in contrast with 3D islands grown in the SK mode (to which we refer when we use the term “quantum dots”). The rapid quench of the high energy components of the spectra is accompanied by a significant intensity transfer to lower energy features and a decrease of the WL emission bandwidth (in contrast with the emission from QDs, as will be shown later). We thus interpret the rapid shift of the peak maximum as a consequence of the thermal escape of the carriers out of the smaller 2D islands of the WL, where the confinement is weaker and a further transfer to the more favorable radiative recombination sites, either the QDs or the larger 2D islands, for which the ground state energy is lower. This is consistent with the activation energy that we have found for the quench of the WL emission, based on calculations by Shtinkov *et al.*

[126], for such islands formed by the thickness modulation (2-3 MLs) of a thin InAs layer deposited on an InP substrate. On the other hand, comparing Figs. 1(a) and (b), we also note that the WL signal for the bilayer sample is shifted to lower energies compared to that from the single layer sample.

Table 5-1 : Parameters used to fit Eq. (1) to the data of Fig. 2 for the integrated intensity emitted from the wetting layer (WL) and for the total emission integrated intensity (Total). The values of E_a are given with a 95% confidence interval. The confidence intervals (in brackets) for C are delimited by the values minimizing the least-mean square residue for the two E_a confidence boundaries.

Number of periods	E_a (meV)		C	
	WL	Total	WL	Total
1	27±7	18±7	176 [47, 814]	6 [3, 10]
2	26±9	39±19	83 [19, 396]	9 [3, 25]
4	-	30±10	-	7 [4, 14]

The temperature dependence of the QD emission bands (see Fig. 5-3) differs markedly from that for the WLs. The relative intensities of the QD higher energy contributions (corresponding to emission from the thinner dots in the samples) increase as the temperature is raised from around 100 K an up, in agreement with what was found by Bansal *et al.* [120] for the same material system, the RT spectra are broad and rather flat, in particular the one from the single layer. Results from Fig. 5-3 are replotted in Fig. 5-5 as *normalized* PL intensity data from QDs as a function of the energy for each temperature at which a spectrum has been taken. The color scale (located above Fig 5-5(a)) is the same for the three graphs, with half maximum values corresponding to green. We can see that for the three samples, the full width at half maximum (FWHM) of the QD emission increases monotonically with temperature up to around 220 K and then stabilizes up to RT to a value around 100 meV. The low-temperature FWHM values, however, differ more significantly from one sample to the other. The FWHM of the signal from the single layer at LT is half that at room temperature, and its value increases rapidly between 60 and 140 K. The two and four-layer bandwidths are larger at LT, respectively 78% and 67% of the FWHM at 293 K.

In order to study the temperature dependence of the QDs emission energy, we have followed peaks A to E in Fig. 5-3. The data are presented in Fig. 5-5 (circles and triangular markers). 3 as circle and triangular markers. For peaks A, C, and D, we observe a redshift of respectively 46, 44, and 41 meV between low- and room-temperature. For the four-layer sample, the maximum of the peak shifts by 58 meV, which is very close to the 63 meV value predicted for bulk InAs by Varshni's law using the generally accepted parameters [127] found by Fang *et al.* [95] (the shift between 0 and 15 K is negligible, the theoretical value being 0.6 meV). Shoulder B in the single layer spectra, redshifts by 20 meV between 8 and 140 K (it cannot be clearly resolved above the latter temperature), the same value as for the four-layer sample maximum, and close to the 24 meV value predicted by Varshni's law for the variation of the bulk InAs band gap. However, the redshift at 140 K is significantly smaller for peaks A (15 meV), C (14 meV), and D (12 meV).

5.2.1.6 Discussion

5.2.1.6.1 Size dependence of the temperature behavior of the QD luminescence

In order to analyze the structure-dependent peak shifts, we assume that the emission energies for these laterally extended QDs can be obtained by separating them in families whose spectra are primarily determined by the QD height. Indeed, since the lateral confinement energy in these low aspect ratio InAs/InP QD structures [30,118,119,128] is small, we can reasonably describe their emission energies using those for quantum wells (QW) with the same number of monolayers (MLs).

Calculations of the emission energy can take into account the effect of temperature on the material band gap and on the strain, and therefore on the confined energy levels of the charge carriers. In order to do so, we have calculated the fundamental electron-heavy-hole transition (e1-hh1) for $InAs_{1-x}P_x$/InP quantum wells using the envelope function approximation (EFA) for finite rectangular wells. The effect of biaxial strain $\varepsilon_{\parallel}$ has been taken into account using the Pikus and Bir Hamiltonian [129]: the conduction band is shifted up by $2a_H(1-c_{11}/c_{12})\varepsilon_{\parallel}$ and the hh well depth value is increased by $b(1+2c_{11}/c_{12})\varepsilon_{\parallel}$ due to the heavy-light hole splitting. The coefficients

a_H and b are the hydrostatic and shear deformation potential of the alloy. This calculation reproduces fairly well the results for the *e1-hh1 transition* calculated with other EFA based techniques, *i.e.* with the eight-band $\mathbf{k} \bullet \mathbf{P}$ theory [118] and the Bastard-Marzin Hamiltonian [130] at 0 K We have neglected the exciton binding energy, which should be less than 10 meV for our type of structures [130,131]. Since the excitons are likely to begin to dissociate between 50 and 100 K, our calculations should slightly overestimate the redshifts between low (< 50 K) and high (> 100 K) temperature. Following Zhao *et al*. [132], we have assumed that the elastic constants c_{11} and c_{12} vary with T as described in Refs. [133,134], and that a_H, b, and the hole effective masses are independent of temperature. For the electron effective masses, we have used the approximation derived from $\mathbf{k} \bullet \mathbf{P}$ theory, as suggested by Vurgaftman *et al*. [127]. The biaxial strain $\varepsilon_{\parallel} = a_S / a_R - 1$ has been calculated using the values of Ref. [135] for the temperature-dependent relaxed lattice parameters of the substrate a_S and the layer a_R. We have used an unstrained valence band offset (VBO) value of 0.35 eV between InAs and InP at 0 K [127]. Based on the results of Ref. [130], the resulting fraction of the strained electron well depth on the total strained band gap difference $\delta E_c \equiv \Delta E_{QW}^{str} / \Delta E_g^{str} = 0.51$ $\delta E_c \equiv \Delta E_e^{str} / \Delta E_g^{str} = 0.51$ was kept constant when varying the temperature or QW composition x. For the dependence in x, a linear interpolation of the unstrained VBO would have given a result very close to keeping δE_c constant. For all other parameters, we have made a linear interpolation between InAs and InP values, except for the band gap and the spin orbit splitting, for which we have added bowing parameters c = 0.1 and 0.16 respectively [127]. For the temperature dependence of the band gap, we have used the Varshni coefficients of Fang *et al*. [95] for the InAs gap temperature dependence and the Bose-Einstein type dependence found by Hang *et al*. [136] for InP. The latter, combined with the accepted InAs band gap dependence, gives an excellent fit to the results obtained by Zhao *et al*. [132] for the temperature dependence of $InAs_{1-x}P_x$ (high x) QWs, much better than that obtained when using the Varshni relation with the coefficients proposed in Ref. [127] for the InP band gap.

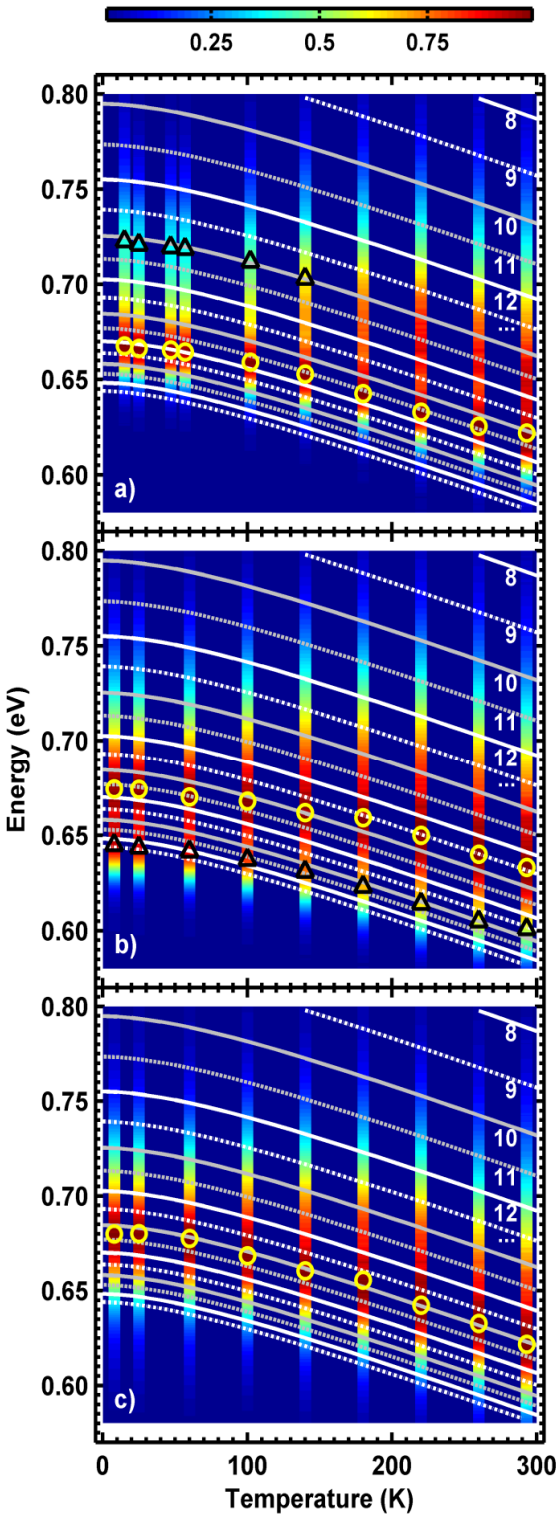


Figure 5-5 : Energy of the characteristic peaks labeled in Fig. 5-3 as a function of temperature: a) Maximum peak A (circles) and shoulder B (triangles) from the spectra of the single-layer sample, b) Peaks D (max.) (circles) and C (triangles) from the bilayer sample, and c) Maximum peak E from

the four-layer sample spectra. The color stripes correspond to the normalized PL intensity data as a function of energy (see color scale above) for each temperature at which a spectrum has been measured. The increase of the full width at half maximum with temperature for the QD emission can be visually followed. The gray and white curves represent the calculated results for $InAs_{0.905}P_{0.095}$ quantum well layers of an integer number of MLs (indicated below the line for the first five ones). Solid and dotted lines (and colors) alternate for clarity.

For $\delta E_c = 0.51$, we obtain a good agreement between the calculations and the experimental data peaks (including a WL thickness of 2-3 ML) at low temperature for a composition $x = 9.5\%$, assuming the same composition throughout the multilayers. Intermixing is expected to occur during the growth of such samples; the composition that we have deduced agrees well with those found for much thinner InAs layers deposited with the same system ($x = 12\%$ using $\mathbf{k \bullet P}$ theory) [118] and for QDs grown by chemical beam epitaxy ($x = 6\text{-}10\%$ based on tight-binding calculations) [119].

The white and gray curves in Fig. 5-5 correspond to the results of our calculation for $InAs_{0.905}P_{0.095}$ QWs with 8 to 25 ML, corresponding to QD families of the same height labeled as *f*8 to *f*25. The total redshifts (from LT to RT) calculated for those families are slightly smaller than that for the bulk material, but not nearly enough to explain the behavior of peaks A, C, and D. One can however see that peaks B and E follow well the temperature dependence of *f*14 and *f*18, respectively. The calculated redshifts are slightly larger between the lowest temperature and 60 K, which could be due to exciton dissociation. Low temperature peaks A, C, and D can be associated with *f*20, *f*24 (at 60 K), and *f*19 respectively. When increasing the temperature, emission peak A shifts from *f*20 to *f*19 between 57 and 140 K. It then follows the temperature dependence of *f*19 to about 260 K, and finally shifts again to follow an energy corresponding to QW of 18 ML at RT. Peaks C and D also shift down a family between 60 and 140 K, and yet again at 180 K, at which temperature their emission corresponds respectively to 22 and 17 ML-thick QWs. They follow those families up to 260 K. Finally, at RT, peaks C and D are respectively centered on energies corresponding to *f*21 and *f*17, but the maximum intensity is actually distributed between *f*15 and *f*18, in contrast with the LT spectrum, for which the highest intensity corresponds to *f*18-25. The intensity from the single layer at RT is practically flat between *f*15 and *f*19 for the single layer sample.

Measuring the FWHM of the spectra in terms of its corresponding families, we find, from LT to RT: (i) *f*16-23 to *f*11-21 for the single layer; (ii) *f*15-29 to *f*11-22 for the bilayer; (iii) *f*15-23 to *f*12-22 for the four-layer sample. This is due, in addition to the relative rise of the intensity of the thinner families when increasing temperature, to a relative loss of the emission intensity from the thicker (lower energy) QD families as compared to the maximum peak, in particular for the bilayer sample. Indeed, the FWHM of the bilayer spectrum at LT extends quite further towards low energies than that of the other two samples, while the spectral range at half maximum of the PL is practically the same for the three samples at 293 K.

We conclude that a redistribution of the charge carriers towards thinner QD families occurs as the temperature is increased. This results in the temperature-induced redshift of individual PL peaks to appearing smaller than expected on the basis of the temperature shrinkage of the confining material band gap. This redistribution is in fact caused by two phenomena, as shown in Fig. 4, where we present the experimental value of the absolute emission intensity at the e1-hh1 energy calculated (including the temperature induced redshift) for each family. First, the intensity drop caused by the loss of carriers through non-radiative channels occurs at lower temperature for the thicker dots. Second, for the thinner QDs, the absolute intensity actually increases slowly with temperature (up to about 100 K for the single layer and 140 K for the multilayers), as shown in Fig. 5-6. The latter effect is barely observable for the four-period multilayer.

It is also to be noted that the temperatures at which the PL intensity from thinner dots increases coincide very closely with the temperatures at which the integrated intensity of the WL emission diminishes, and then disappears (between 50 and 140 K). We thus interpret the rise of the absolute intensity of the emission from thinner QDs in the following way: the carriers initially captured by the WL are transferred only towards the thinner QD families (we will further discuss this in the following section), whose indices are below or equal to 20. Shoulder B of the single-layer sample is in fact probably due to this effect: the carriers transfer to the corresponding dots from the barriers as well as from the WL. Thus, the PL spectra do not reflect the actual size

distribution of the islands since the population of the smaller dots is favored by transfers from the wetting layer.

The curves presented in Fig. 5-6 are only indicative of the general behavior of the PL and are not intended to represent the exact intensity emitted from each of the families, due to the overlap of the different contributions to the spectra (the FWHM of each family is estimated to be of the order of a few tens of meV). It should be noted, in particular, that since the energy separation between two successive families decreases as the index increases, the relative importance of the emission from thicker dots is overestimated in comparison with that from thinner ones. Since the emission peaks from each family are not distinguishable, a deconvolution of the spectra in our case would have been quite arbitrary and would not have lead to more meaningful results than what we present in Fig. 5-6. . Also, the exact indexing of the spectrum features depends on the chosen material parameters, the VBO in particular. Nevertheless, this has no incidence on the conclusions drawn so far, *i.e.* that the non-radiative recombination of the carriers occurs at a lower temperature for thicker QDs and that the carrier transfer from the WL favors thinner dots.

The possible impact of excited states – and the temperature dependence of their occupation – should now be discussed. Carrier intraband transitions can in principle populate excited states such as the second electron confined level (e2), the second confined heavy-hole level (hh2), or first confined light-hole levels (lh1). Our calculations reveal that, for wells thicker than 7 ML, the hh2 states are the closest in energy to the ground states. However, it is very unlikely that they participate in the e1-hh2 radiative emission transition because they are forbidden for QW transitions. Whether these selection rules are violated when small lateral confinement is present remains unclear. If these e1-hh2 transitions are allowed, then, an alternative explanation of the emission broadening with increasing temperature (in place of the apparent transfer to higher energy families) would simply be the recombination with holes which begin to populate the first excited state (hh2). However, if only strictly allowed interband transition for QWs are considered, the most likely transition becomes e1-lh1 since our calculations indicate a difference in energy of at least 165 meV between the latter and the e1-hh1 transition for the families that could be involved in the QD emission band (*f*10-35).

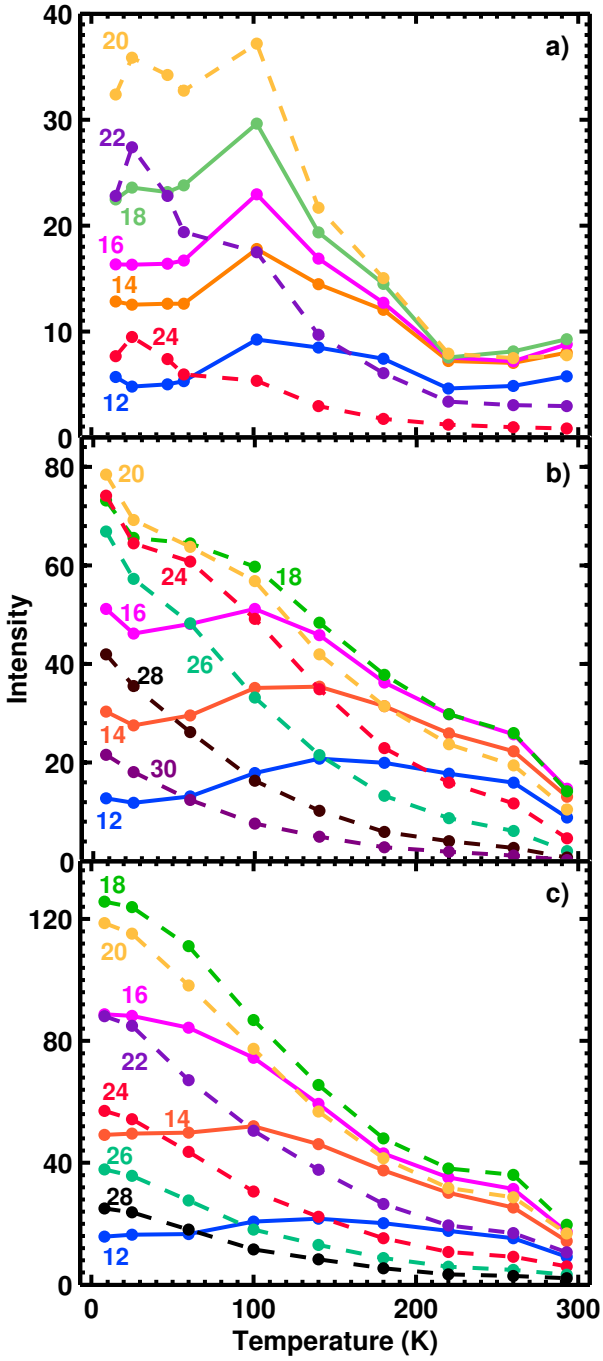


Figure 5-6 : Absolute experimental emission intensity from a specified QD family as a function of temperature, considering the redshifts calculated for an $InAs_{0.905}P_{0.095}$ quantum well of the same thickness (gray and white curves in Fig. 5-5). The family index is given next to each curve. The lines (dotted for families of index equal or higher to that of the family of maximum intensity at low temperature) are a guide for the eyes.

5.2.1.6.2 Rate equation model to describe the dot-size dependent carrier dynamics

We have presented two possible explanations for the redistribution of the excitonic emission towards higher energies as the temperature increases: (a) the thermal occupation of the first heavy-hole excited state (hh2) and the subsequent e1-hh2 radiative recombination (which is forbidden in the QW case) or (b) the charge carriers initially captured by the WL are more efficiently transferred to the thinner QDs, which causes an increase of the intensity emitted from the thinner nanostructures as the carriers escape from the thin 2D islands of the WL.

The thermalization of the holes to the excited state hh2 is consistent with the fact that the intensity quenches at lower temperature for larger dots: the hh1-hh2 energy separation decreases with increasing dot thickness. However, as already mentioned, the rise of high energy contributions to the QD band and the quench of the WL emission occur in the same temperature range. The most reasonable explanation for our experimental results thus seems to be the thermalization of the holes to excited dark states (from which they cannot recombine with electrons in the ground state), combined by the preferential transfer of the carriers from the WL to the thinner QDs, which we will refer to as hypothesis (b). In order to demonstrate this, we have developed the simplest rate-equation model – describing the interaction between the QDs, the WLs, and the barriers, and the thermalization of carriers to excited states – that can reproduce our experimental results. The same model allows us to test hypothesis (a) as well, for which the radiative transition e1-hh2 would be allowed.

Those two possibilities are presented schematically in Fig. 5-7 (see the caption for a detailed description), the difference between the two cases being only that, in the frame of hypothesis (b), $R_{Ei} = 0$ for all subsets and the t_{3i} coefficients are negligible for thick QDs. We have grouped the QD states into subsets corresponding to our previously introduced families of nanostructures of the same height, where the QD energy levels are approximated by the ones calculated for QWs of the same thickness. Thus, subset Q_1 in Fig. 5-7 corresponds to the thinnest family considered, which is $f12$. The incident power density P is absorbed by the InP barrier layers (B) and the generated carriers can then transfer to the WL (W) and the QD fundamental

states (Q_i) or be lost through non-radiative recombination in the barriers. From the WL, the carriers can either be trapped in the thin 2D islands (T) formed due to layer roughness, be captured by the QDs, or be lost through non-radiative recombination. The emission from the WL is assumed to originate principally from the 3 ML-thick 2D islands, so we have neglected in our model the radiative recombination from the flat 2 ML layer (W) for the sake of simplicity. From the QDs, the carriers either recombine (radiative and non-radiative recombination) or the holes are excited to the hh2 levels (E). Transition rates including an energy barrier are given by $B_1 = \Gamma_1 \exp(-E_{a1}/kT)$ and $B_{2i} = \Gamma_{2i} \exp(-E_{2ai}/kT)$. For B_1, E_{a1} represents the energy barrier to escape from the WL 2D islands, and $E_{a2i} = \Delta hh_i$ is the energy separation between the fundamental and closest excited state for group i of QDs of the same height.

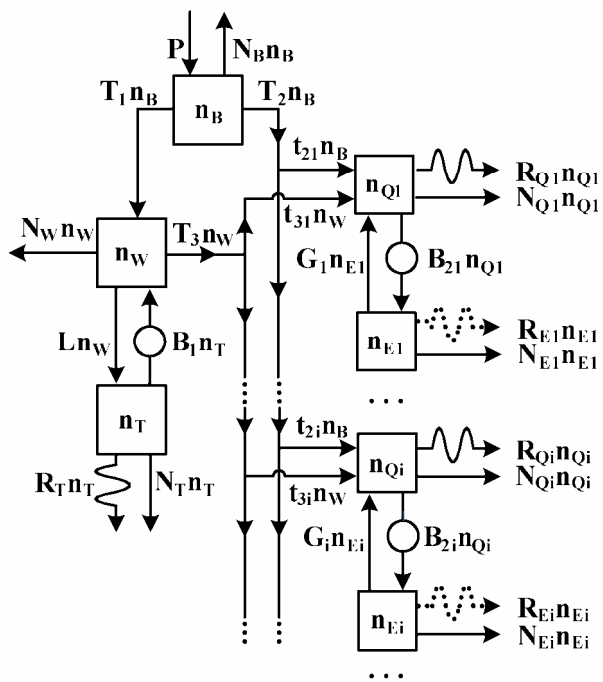


Figure 5-7 : Carrier transfer scheme proposed for the multiple-layer InAs/InP QD system and corresponding to the rate equation model of Eqs. (5-2) to (5-5). The incident optical power density is represented by P. The alphabetic *indices* correspond to the following elements of the heterostructures, that are populated with a density n_x of carrier pairs (or excitons): the InP barriers (B), the WL (W), the traps (2D islands) that confine carriers in the WL (T), the fundamental levels of a subset i of QDs of the same height (Q_i), and their nearest excited state (E_i). The radiative and the non-radiative recombination rates are represented respectively by the R_x and N_x coefficients. The transfer coefficients T_n are: T_1, between the barriers and the WL, $T_2 = \sum_i t_{2i}$ between the barriers and the QDs

(transfer rates being different for each subset i), and $T_3 = \sum_i t_{3i}$ between the WL and the QDs. The trapping rate of the carriers in the WL is L and their rate of escape, which includes an energy barrier, is $B_1 = \Gamma_1 \exp(-E_{a1}/k_B T)$. For the QDs, the rate for the excitation to the nearest energy level is $B_{2i} = \Gamma_{2i} \exp(-E_{a2i}/k_B T)$, where E_{a2i} corresponds to the energy separation between the ground and excited states, while the relaxation to the ground level occurs at a rate G_i.

Thermal escape of the carriers from the QDs to the WL or to the barriers often is a strongly thermally activated process in less deeply confined QD systems [89-92,94,115]. They are, however, ignored in our simplified model, since the very large activation energies for thermal escapes into the WL or the InP barriers render these rates negligible to all practical purposes. Similarly, we have shown earlier that even for the less confined carriers in the WL, their efficient transfer toward the QDs quenches their escape to the barrier, such that we can also neglect this process. In addition, since our PL results show no evidence of electronic coupling between QDs of different layers, we have not considered this phenomenon in the model.

Considering stationary states ($dn_x/dt = 0$), one obtains emission intensities I_x for an isolated layer given by Eqs. (5-2) to (5-4) below, depending on the hypothesis to be used. For the WL,

$$I_W = R_T n_T = \frac{\dfrac{PT_1 L}{(T_1 + T_2 + N_B)(1 + N_T/R_T)(T_3 + L + N_W)}}{1 + \dfrac{T_3 + N_W}{T_3 + L + N_W} \dfrac{\Gamma_1}{R_T + N_T} \exp(-E_{a1}/k_B T)} \equiv \frac{i_{W0}}{1 + c_W \exp(-E_{a1}/k_B T)}, \tag{5-2}$$

We therefore obtain Eq. (5-1), which fits well the WL intensity temperature dependence for both single layer and bilayer samples.

For the ith QD subset, assuming that the radiative recombination e1-hh2 is possible (hypothesis (a) above), *i.e.* $R_{Ei} \neq 0$, leads to

$$
\begin{aligned}
i_{Qi}^{(a)} &= R_{Qi}n_{Qi} + R_{Ei}n_{Ei} \\
&= \frac{\dfrac{Pt_{2i}}{\left(T_1+T_2+N_B\right)\left(1+N_{Qi}/R_{Qi}\right)}}{1+\dfrac{R_{Ei}+N_{Ei}}{R_{Ei}+G_i+N_{Ei}}\dfrac{\Gamma_{2i}}{R_{Qi}+N_{Qi}}\exp\left(-\Delta hh_i/k_BT\right)} \cdot \\
&\cdot\left[1+\frac{\dfrac{T_1t_{3i}}{t_{2i}\left(T_3+L+N_W\right)}\left[1+\dfrac{\Gamma_1}{R_T+N_T}\exp\left(-E_{a1}/k_BT\right)\right]}{1+\dfrac{T_3+N_W}{T_3+L+N_W}\dfrac{\Gamma_1}{R_T+N_T}\exp\left(-E_{a1}/k_BT\right)}\right] \cdot \\
&\cdot\left[1+\frac{R_{Ei}}{R_{Ei}+G_i+N_{Ei}}\frac{\Gamma_{2i}}{R_{Qi}}\exp\left(-\Delta hh_i/k_BT\right)\right] \\
&\equiv \frac{\dfrac{i_{Q0i}}{1+A_i}}{1+c'_{Qi}\exp\left(-\Delta hh_i/k_BT\right)}\left[1+A_i\frac{1+D\exp\left(-E_{a1}/k_BT\right)}{1+c_W\exp\left(-E_{a1}/k_BT\right)}\right] \cdot \\
&\cdot\left[1+c_{Ei}\exp\left(-\Delta hh_i/k_BT\right)\right],
\end{aligned}
\tag{5-3}
$$

with the total intensity for the QDs $i_{QD}^{(a)} = \sum_i i_{Qi}^{(a)}$ for a single layer, $T_2 = \sum_i t_{2i}$, $T_3 = \sum_i t_{3i}$, and $i_{Q0i} = i_{Qi}(T = 0)$. The emission from the first term ($R_{Qi}n_{Qi}$) occurs at E_i^{GS} = e1$_i$-hh1$_i$, and that from the second term ($R_{Ei}n_{Ei}$), the QD excited levels, corresponds to transition to higher energy levels (e1$_i$-hh2$_i$, *i.e.* $E_i^{ES} = E_i^{GS} + \Delta hh_i$).

The exponential containing the activation energy Δhh_i appearing in the denominator, with calculated values of Δhh_i varying from 24 meV for *f*30 to 110 meV for *f*12, fit well the intensity drop as a function of temperature for the different families. The same exponential appears at the numerator of the excited state term in Eq. (5-3). It represents the increase of the higher energy contributions to the spectra with temperature due to the radiative recombination involving excited states. However, this does not fit our results. In fact, the temperatures at which the rise in intensity of higher energy states occurs are about the same for all families of small QDs (so it is not size dependent) and the increase of their intensity is well described by a single $\exp\left(-E_{a1}/k_BT\right)$ term, which leads to $c_{Ei} = R_{Ei} = 0$ values for all curves. In addition, plotting the intensity at energies E_i^{ES} as a function of the intensity of the corresponding ground states (at E_i^{GS})

for each temperature shows no correlation between them (not shown). It is therefore safe to conclude that the e1-hh2 transition is negligible in our nanostructures, probably because lateral confinement is very small. This, again, supports our modeling approach in which QDs are replaced by QW heterostructures.

Having eliminated hypothesis (a), we now consider that the e1-hh2 radiative recombination with the holes in their excited state is forbidden (i.e. we take $R_{Ei} = 0$). The excitation of the holes to the hh2 levels provides, however, a good description of the large QD temperature behavior. We can thus conclude that their thermalization to this excited level followed by a non-radiative recombination of either the holes or their "associated" electrons (which cannot recombine with the excited holes) is the main process for the temperature activated loss of the carriers through a non-radiative path.

The rates of transfer from the WL to the QDs (t_{3i}) would normally be presented without an energy barrier, as this transfer seems to occur for the smaller QDs. They, however, strongly depend on the dot size within the frame of hypothesis (b): the carriers are not transferred from the WL to the larger QDs. This can be explained using the results of Landin *et al.* [98], who have observed a 110 meV activation energy for the quenching of the PL from the WL as a result of the transfer of the carriers from the WL to the QDs. They have attributed this behavior to the thinning from 2 to 1 ML of the surrounding WL during the ripening of the larger islands [39]. Such thinning would induce an energy barrier for the carriers to overcome when transferring from the WL to the larger QDs. The experimental activation energy value that they have obtained is consistent with our calculations, which indicate a value of 117 meV for such an energy barrier (for the excitons). In order to simplify the model, we have neglected the transfer paths that would include this large energy barrier in the hypothesis (b) framework (as we did for the transfers toward the barriers or from the QDs to the WL). The t_{3i} coefficients are thus assumed to be independent of temperature, and zero in the case of large dots.

We therefore obtain the same equation as in model (a), but with $R_{Ei} = 0$. Emission thus occurs only at energy E_i^{GS}:

$$
\begin{aligned}
i_{Qi}^{(b)} &= R_{Qi} n_{Qi} \\
&= \frac{\dfrac{P t_{2i}}{\left(T_1 + T_2 + N_B\right)\left(1 + N_{Qi}/R_{Qi}\right)}}{1 + \dfrac{N_{Ei}}{G_i + N_{Ei}} \dfrac{\Gamma_{2i}}{R_{Qi} + N_{Qi}} \exp\left(-\Delta hh_i / k_B T\right)} \cdot \\
&\cdot \left[1 + \frac{\dfrac{T_1 t_{3i}}{t_{2i}\left(T_3 + L + N_W\right)} \left[1 + \dfrac{\Gamma_1}{R_T + N_T} \exp\left(-E_{a1}/k_B T\right) \right]}{1 + \dfrac{T_3 + N_W}{T_3 + L + N_W} \dfrac{\Gamma_1}{R_T + N_T} \exp\left(-E_{a1}/k_B T\right)} \right] \\
&\equiv \frac{\dfrac{i_{Q0i}}{1 + A_i}}{1 + c_{Qi} \exp\left(-\Delta hh_i / k_B T\right)} \left[1 + A_i \frac{1 + D \exp\left(-E_{a1}/k_B T\right)}{1 + c_W \exp\left(-E_{a1}/k_B T\right)} \right]
\end{aligned}
\tag{5-4}
$$

For the thicker dots, we assume $A_i = t_{3i} = 0$ since the carrier feeding from the WL is negligible. Equation (4) thus reduces to Eq. (5-1), with Δhh_i as the activation energy.

We can now fit the temperature behavior of the PL for the single layer sample using Eqs. (5-2) and (5-4). The values of c_W and E_{a1} were found previously (see C_{WL} and E_{aWL} in Table 1) and the values of Δhh_i are calculated with our EFA model. This leaves three parameters to fit for each QD family curve containing an intensity rise, A_i, c_{Qi}, and D (with $D \geq c_W$), and only one (c_{Qi}) for those corresponding to larger QDs since $A_i = 0$ for such structures. Because Eq. (5-4) contains the product of A_i by $(1+A_i)^{-1}$, any finite non-zero value for A_i results in an equivalent fit for the thinner QD curves**.** Therefore, the temperature evolution of the QD PL cannot provide information on the fraction $I_{QDi0} A_i / (1 + A_i)$ of carrier pairs populating the QDs that were initially captured by the WL at LT. However, we know from our single-layer experimental results at LT that T_1 is greater than T_2, but of the same order of magnitude. In addition, the value of D, which should be the same for all families, depends on those for A_i (the numerator exponential prefactor is $I_{QDi0} A_i D / (1 + A_i)$). We can only determine a minimum value for D, which is greater than c_W. Note that assuming $A_i \neq 0$ leads to $D = c_W$, in contradiction with

the latest condition. The c_{Qi} fits are however robust and do not depend on the values of A_i and D[§§].

In summary, the temperature behavior of the luminescence from the single layer sample can be explained by the combined effect of the thermalization of the holes to the hh2 excited dark state and an efficient transfer of the carriers initially captured by the WL only towards the thinner QDs.

For multilayers (N layers), neglecting the coupling between the different layers, we have $I_{WL} = \sum_{j=1}^{N} \left(I_W\right)_j$ and $I_{QD} = \sum_i \left(\sum_{j=1}^{N} \left(i_{Qi}^{(b)} \right)_j \right) = \sum_i I_{Qi} = \sum_{j=1}^{N} \left(i_{QD}\right)_j$. For the WLs, we have found the same activation energy for the single layer (SL) and the bilayer (BL) samples (see Table 1). In addition, since the integrated intensity of the emission from the QDs of the bilayer $(I_{QD0})^{BL}$ at low temperature is thrice that of the single-layer sample $(I_{QD0})^{SL}$ and assuming that the emission from the QDs of the first (bottom) of the two layers should be the same as that from the SL sample, the emission from the second layer of the BL $\left(I_{QD0}\right)_2^{BL} \approx 2\left(I_{QD0}\right)^{SL} \approx \left(I_{QD0}\right)^{SL} + \left(I_{WL0}\right)^{SL}$. Thus, nearly all photo-generated carriers captured by the second WL are directly transferred to the QDs at low temperature. This could be explained by the fact that the WLs (from the second one and up) are thinner in stacks of vertically aligned islands [39], and are therefore likely to contain fewer 3 ML-thick 2D islands that can trap the carriers in the WLs ($(L)_j$ is negligible for $j \geq 2$). This means that the C_{WL} and E_{aWL} values previously found for the bilayer sample (given in Table 5-1) are representative of the first of the two WLs for the BL sample, since $\left(I_{WL}\right)^{BL} \approx \left(I_W\right)_1^{BL}$.

Also, one can observe (see Fig. 5-4 and Table 5-1) by comparing the C_{WL} and I_{WL} values obtained for the bilayer and single-layer samples, that $(C_{WL})^{SL}/(C_{WL})^{BL}$ and $(I_{WL0})^{SL}/(I_{W0})^{BL}$ are both slightly over two. Since the temperature behavior of our samples tends to show that $T_3 >> N_W$ (most of the carriers escaping from the WL are captured by the QDs), the decrease of these two parameters by a factor of two when adding a layer must arise from the $(R_T + N_T)^{-1}$ term in Eqs. (5-2) and (5-4). This leads to an important increase of the non-radiative recombination in

---

[§§] The fitted values of c_{Qi} increase monotonically between 18 for $f26$ and 172 for $f12$ for the single layer sample.

the WL 2D islands: $(N_T)_1^{BL} \approx R_T + 2(N_T)^{SL}$. The non-radiative recombination rate for the WL 2D islands is therefore greater than their radiative recombination rate for the bilayer sample due to the marked increase of the non-radiative recombination centers induced by the deformation in the barrier. The fact that the remaining signal from the first wetting layer is highly shifted as compared with the emission from the WL for the single-layer sample could imply that those recombination centers induce a defect energy level in the InP gap that is easily accessible to the carriers (to the excitons or to either one of the individual carriers) localized in the nanostructures emitting at around 1.2 eV and up.

For the four-layer sample, the WL signal is completely quenched, so the defect density should be even more important. Moreover, the hypothesis that nearly all of the carriers captured by the second, third, and fourth wetting layers are directly transferred to thin QDs is consistent with the fact that the maximum emission peak for this sample occurs at higher energy, at low temperature, in comparison with the other samples. Indeed, the feeding of the thinner QDs from the three upper planes with a greater amount of carriers by the WLs favors the emission at higher energy. This effect, combined with the saturation of the island height increase mentioned in the experimental section, can explain the high-energy maximum of the four-layer sample. Indeed, the data in Fig. 5-6 permits to obtain the relative increase of each family's intensity with the number of layers deposited. Obviously, the maximum increase occurs for large QDs of height over 23 ML, because of the increase of the QD average height in these multilayers. However, intensities corresponding to *f*15-18, which can be fed by the WLs, increase more (over 3 and 5 times the single layer values, for the bilayer and the four layer samples respectively) than those associated with *f*19-22.

We will therefore consider that $(L)_j$ is negligible for $j \geq 2$ in what follows. This implies $(D)_j \approx (C)_j$, and $(c_W)_1 \approx C_{WL}$. Assuming in addition that $(c_{Qi})_1 \approx \ldots \approx (c_{Qi})_N \approx \langle (c_{Qi})_j \rangle \approx C_{Qi}$, we obtain for each subset of QDs in multilayers

$$
\begin{aligned}
I_{Qi} &= \frac{\dfrac{\left(i_{Q0i}\right)_1}{1+\left(A_i\right)_1}}{1+\left(c_{Qi}\right)_1 \exp\left(-\Delta hh_i/k_BT\right)}\left[1+\left(A_i\right)_1 \frac{1+\left(D\right)_1 \exp\left(-E_{a1}/k_BT\right)}{1+\left(c_W\right)_1 \exp\left(-E_{a1}/k_BT\right)}\right]+ \\
&+\sum_{j=2}^{N} \frac{\left(i_{Q0i}\right)_j}{1+\left(c_{Qi}\right)_j \exp\left(-\Delta hh_i/k_BT\right)} \\
&\approx \frac{\dfrac{\left(i_{Q0i}\right)_1}{1+\left(A_i\right)_1}+\sum_{j=2}^{N}\left(i_{Q0i}\right)_j}{1+C_{Qi}\exp\left(-\Delta hh_i/k_BT\right)}\cdot \\
&\cdot\left[1+\frac{\left(A_i\right)_1\left(i_{Q0i}\right)_1}{\left(i_{Q0i}\right)_1+\left(1+\left(A_i\right)_1\right)\sum_{j=2}^{N}\left(i_{Q0i}\right)_j}\cdot\frac{1+\left(D\right)_1\exp\left(-E_{a1}/k_BT\right)}{1+C_{WL}\exp\left(-E_{a1}/k_BT\right)}\right] \\
&\approx \frac{\dfrac{I_{Q0i}}{1+A'}}{1+C_{Qi}\exp\left(-\Delta hh_i/k_BT\right)}\left[1+A'\frac{1+\left(D\right)_1\exp\left(-E_{a1}/k_BT\right)}{1+C_{WL}\exp\left(-E_{a1}/k_BT\right)}\right].
\end{aligned}
\tag{5-5}
$$

We note that Eq. (5-5) reduces to Eq. (5-4) if the $(c_{Qi})_j$ coefficients are of the same order from one layer to the next. As shown in Fig. 5-8, which presents the results using a relative scale for the different QD families for the bilayer sample, Eq. (5-5) fits the multilayer data quite well. We have used the same activation energy E_{a1} for the escape of the carriers out of the 2D islands of the WL for all samples, *i.e.* $(E_{a1})^{SL}$ = 27 meV. It was verified that the C_{Qi} coefficients found for the multilayers are relatively close to those for the single-layer sample.

Since there is no signal from the WL for the four-layer sample, we have one more parameter to fit with the QDs family curves: C_{WL}. The best fits are obtained for $C_W = 35$. The $(R_T + N_T)$ term thus seems to be nearly inversely proportional to the number of layer deposited for those spacer layer thicknesses. The fact that the total intensity is only 2.4 times that of the single layer for this four-period sample can be explained by a decrease of the number of carriers captured by the InAs layers (QDs and WLs), *i.e.* an increase of the recombination rate N_B in the barriers, due to the large deformation in this sample. The stacking of QD layers with small periods, while it favors the direct transfer of the carriers from the WL to the QDs, thus

deteriorates the quality of the barriers, resulting in a sublinear increase of the intensity with the number of layers deposited.

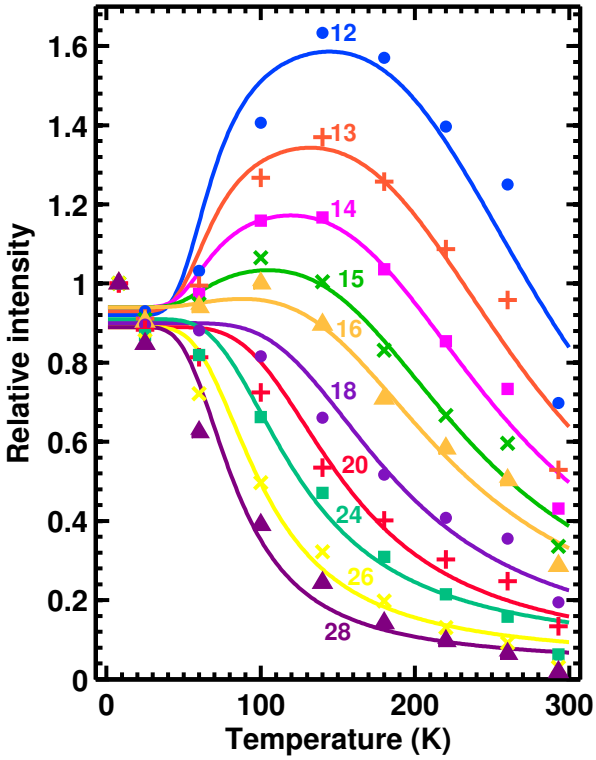


Figure 5-8 : Data from Fig. 5-6 (b) for the bilayer sample reported on a relative intensity scale and their fit using Eq. (5-5). The family index is given next to each curve.

Overall, the analysis of the PL spectra from the multilayer samples reveal that the progressive thinning of WL in closely stack QD layers leads to an increase of the carrier transfer to the smaller QDs at low temperature, which strongly reduces the luminescence from those WLs. In addition, the important deformation in the thin spacer layers causes a sublinear dependence of the total intensity as a function of the number of layers. This mostly affects the PL intensity arising from the WLs, which decreases as more layers are stacked.

5.2.1.7 Conclusion

We have demonstrated that the carrier dynamics and the temperature dependence of the emission spectra from InAs QD multilayers in InP depend strongly on both the QD size and the number of layers deposited, for thin spacer layers. We have observed that for thick InAs/InP QDs emitting in the 0.6-0.8 eV spectral region, the emission from the thinner dots is favored as the

temperature is increased, and that the overall temperature-induced redshift of the PL is reduced as compared to that for individual QDs. The treatment of the emission intensity as separate contributions from the different families of QD of the same height has enabled us to identify the thermalization of the holes to their first excited state (hh2) (from which they cannot recombine with the electrons in their ground state) as the main path for the increase of the non-radiative recombination of the carriers with temperature. The proximity of this dark state for large dots emitting under 0.65 eV at low temperature results in a quenching of the emission from those nanostructures at room temperature. In addition, the carriers captured by the WLs are efficiently transferred only to the smaller QDs emitting at ~0.7 eV and up, probably due to the thinning of the WL during the ripening of the larger islands. This favors the emission from the smaller QDs when the temperature increase permits the carriers to escape from the 2D islands of the WL.

Stacking layers of vertically aligned QDs increases the transfer of the carriers captured by the second and up WLs towards the QDs at low temperature. The barriers should, however, be grown thicker than those in of our samples in order to limit the strain-induced defects in the structure that weakens the PL intensity, but thin enough to stimulate the vertical organization of the islands. In addition, our results show that for ~5 nm-thick spacer layers, the electronic coupling between the nanostructures of different layers is negligible for this type of nanostructures.

5.2.1.8 Acknowledgments

The authors acknowledge the help of G. Bentoumi for PL measurements and the technical assistance of J. Bouchard in the metal-organic vapor phase epitaxy laboratory of École Polytechnique de Montréal. This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Canada Research Chair Program.

5.2.2 Multicouches de faible période : résultats supplémentaires

Nous revenons ici sur les trois échantillons étudiés à la section 5.2.1 (QD144, 145 et 147), pour lesquels nous présentons d'abord de manière plus explicite la distribution des niveaux fondamentaux occupés par des porteurs de charge selon les familles d'îlots, à basse température et à 293°K, puis nous traitons de l'influence de la densité de puissance d'excitation sur l'émission et donc sur la dynamique des porteurs de charge.

La plupart des spectres qui sont présentés à partir d'ici ont été mesurés avec un masque métallique pourvu d'un trou circulaire de 460 ± 40 µm, contrairement à ceux étudiés à la section 5.2.1 (figure 5-3) pour lesquels le faisceau était en plus faiblement convergé sur l'échantillon (largeur à mi-hauteur d'environ 500 µm) à l'aide d'une lentille. L'utilisation du masque métallique avec un faisceau non convergé, qui permet l'obtention d'une densité de puissance constante sur toute la région exposée (puisqu'on ne garde que la partie centrale de la gaussienne, comme expliqué à la section 3.3), résulte cependant en une densité de puissance beaucoup plus faible pour une même puissance du laser.

5.2.2.1 Distribution des porteurs selon la taille des boîtes quantiques : basse température versus température ambiante

La distribution des porteurs de charge qui subissent une recombinaison radiative selon l'épaisseur des boîtes quantiques dans lesquelles cette dernière se produit est présentée à la figure 5-9, à basse température (5-6 K) et à 293 K. Cela correspond essentiellement à la distribution des paires de niveaux fondamentaux (e1 et hh1) occupés entre les différentes familles. Ces résultats étaient en fait contenus dans la figure 5-6 (et sont obtenus de la même manière), mais ils peuvent être visualisés plus aisément à la figure 5-9 (noter que les spectres utilisés pour l'obtention de la figure 5-6 avait été acquis sans masque, contrairement à ceux ayant mené à la figure 5-9).

Tout d'abord, on voit bien pour l'échantillon de deux couches (figure 5-9 b)), qu'une bonne portion de la recombinaison radiative se produit dans les îlots de 25 à 30 MC d'épaisseur à 6 K, tandis que l'émission provenant de ces familles est négligeable à température ambiante. On obtient le même résultat pour des bicouches crues dans les mêmes conditions (échantillons de la même série avec la même quantité d'InAs), avec une couche de séparation d'épaisseur variable : les trois échantillons avec les couches de séparation les plus minces présentent de l'émission provenant de *f*25-30 à basse température, mais elle est négligeable à 293 K (voir figure 5-10). Comme le taux de recombinaison radiative est assez long dans ce type de nanostructures (typiquement d'environ $1 \cdot 10^9$ s^{-1}) et que pour *f*25 la séparation énergétique Δhh entre le niveau fondamental (hh1) et le premier état excité pour les trous lourds (hh2) est seulement de 33 meV, il n'est pas surprenant que la thermalisation des trous vers hh2 soit favorisée par rapport à la recombinaison radiative. Le ratio entre les taux d'excitation vers hh2 et de recombinaison

radiative, donné dans le modèle présenté à la section précédente par $\Gamma_2 \exp\left(-\Delta hh/k_B T\right)/R_Q$, n'a pas pu être isolé lors de l'ajustement des données à l'aide de l'équation (5-5). Cependant, comme $C_{Qi} \approx \left\langle N_{Ei}/\left(G_i + N_{Ei}\right)\cdot \Gamma_{2i}/\left(R_{Qi} + N_{Qi}\right)\right\rangle < \Gamma_{2i}/R_{Qi}$, il nous est possible de donner une borne inférieure. Nous avons trouvé en ajustant les données, des valeurs de C_{Qf25} situées entre 24 et 28 pour les trois échantillons, ce qui donne $\Gamma_2 \exp\left(-\Delta hh/k_B T\right)/R_Q > C_Q \exp\left(-\Delta hh/k_B T\right) = 7$ à 293 K. Nous pouvons donc conclure qu'à température ambiante, l'émission sous 0,58 eV (correspondant à *f*25) sera très faible (< 13% de sa valeur à basse température, selon nos ajustements à l'équation (5-5)). On voit bien cette limite pour la série d'échantillon dont le nombre de couches varie à la figure 5-3.

En général, pour ces deux séries d'échantillons (voir figures 5-9 et 5-10), l'importance relative des familles 20 à 25 diminue entre 6 et 293 K de manière graduelle en augmentant l'index (la hauteur de îlots). Cet effet est cependant très faible pour l'échantillon à quatre couches. L'énergie d'activation Δhh passe de 33 à 48 meV entre *f*25 et *f*20, ce qui explique la chute beaucoup moins drastique de l'intensité de la famille 20 lorsque la température est montée jusqu'à 293 K. L'effet combiné de l'excitation des trous vers hh2 et du transfert préférentiel des porteurs à partir des couches de mouillage vers les boîtes quantiques les plus minces, observés à la section précédente, provoque un déplacement du maximum de la distribution des niveaux fondamentaux occupés avec l'élévation de la température. Nous mesurons pour cette raison un décalage du maximum d'intensité de la PL provenant d'un ensemble de boîtes quantiques inférieur à la variation en énergie induite par le changement de température de la transition e1-hh1.

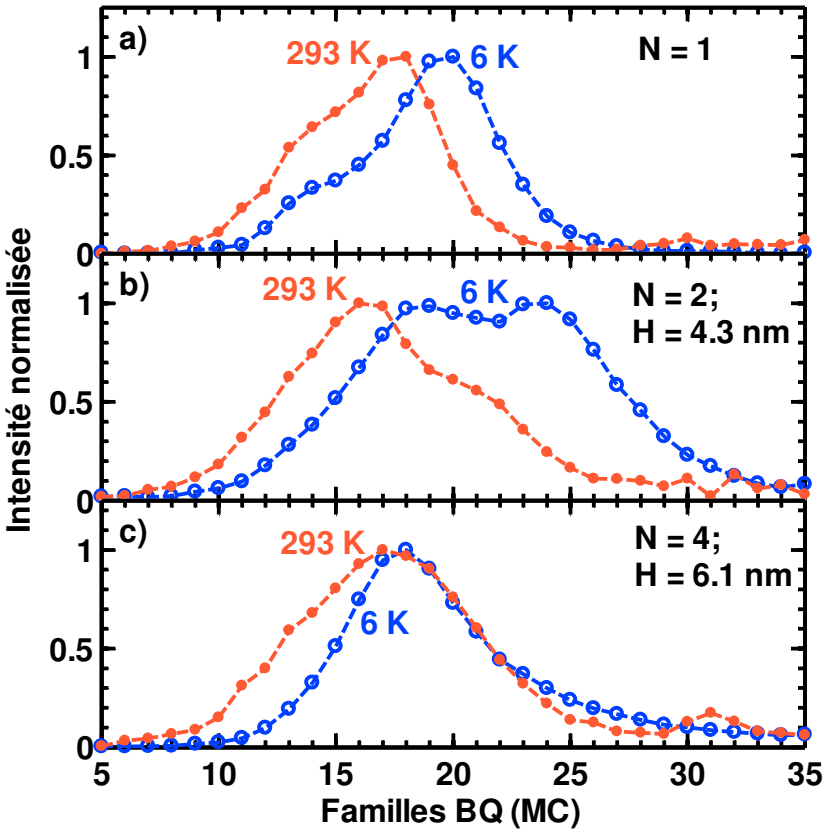


Figure 5-9 : Distribution normalisée de l'intensité de la PL selon les familles de boîtes quantiques d'$InAs_{0,905}P_{0,095}$ à 6 et 293 K, pour les multicouches (*N* périodes) QD144, 145 et 147 décrites à la section 0 avec de minces couches séparatrices d'épaisseur *H* : a) une seule couche d'InAs(P), b) bicouche avec $H = 4{,}3$ nm et c) $N = 4$ avec $H = 6{,}1$ nm. Comme à la figure 5-6, l'intensité pour chacune des familles, avant normalisation, correspond à l'intensité absolue du spectre de PL à l'énergie de la transition e1-hh1 calculée pour un puits quantique de même composition et de même épaisseur, à la température d'acquisition du spectre correspondant. Les spectres de PL ont été acquis avec un masque et une puissance laser de 500 mW.

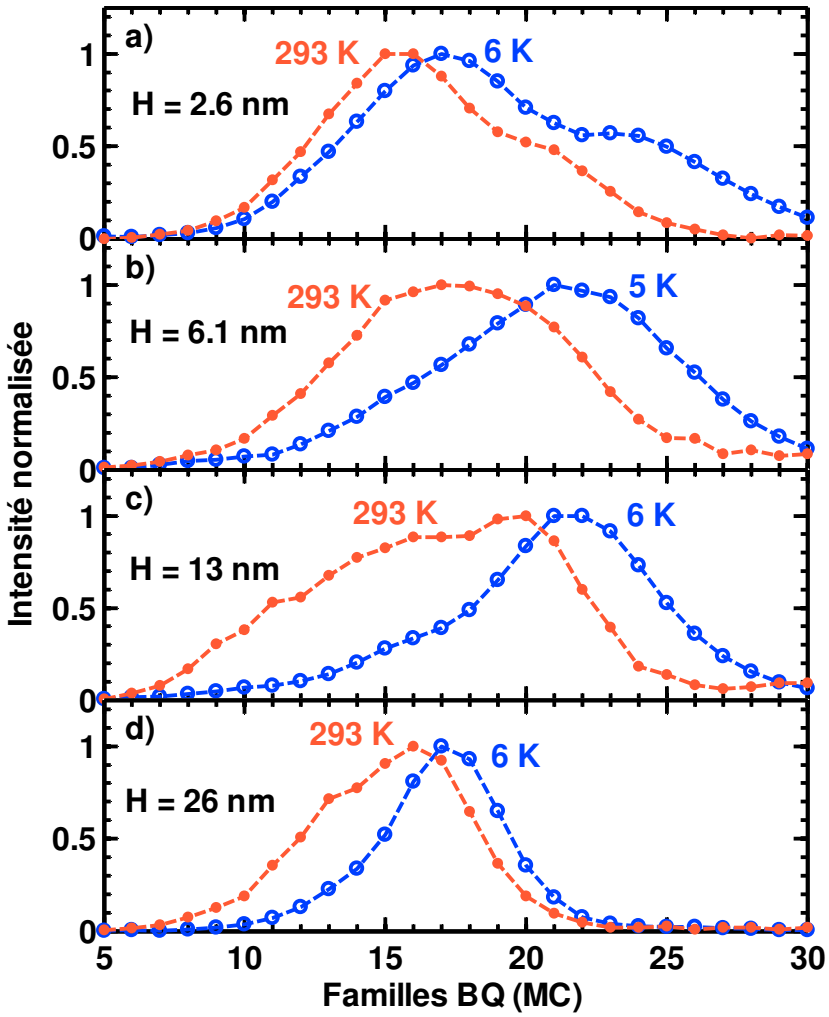


Figure 5-10 : Distribution normalisée de l'intensité de la PL selon les familles de boîtes quantiques d'$InAs_{0,905}P_{0,095}$ à 5-6 K et à 293 K, pour les bicouches QD140-143 (mêmes conditions de croissance que QD144-147, données à la section 5.2.1.4), avec des couches de séparation d'InP d'épaisseur nominale de a) 2,6 nm, b) 6,1 nm, c) 13 nm et d) 26 nm. Comme à la figure 5-6, l'intensité pour chacune des familles, avant normalisation, correspond à l'intensité absolue du spectre de PL (figure 5-15) à l'énergie de la transition e1-hh1 calculée pour un puits quantique de même composition et de même épaisseur, à la température d'acquisition du spectre correspondant. Les spectres de PL ont été acquis avec un masque et une puissance laser de 500 mW.

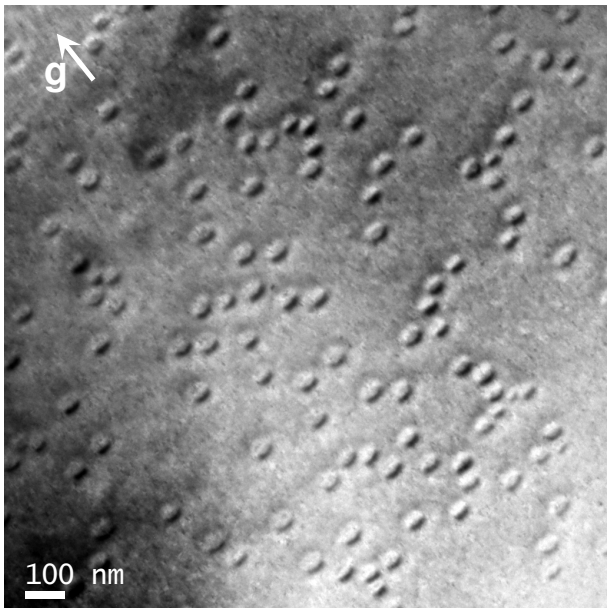


Figure 5-11 : Image TEM en vue plane de l'échantillon comportant une couche simple dont la photoluminescence est présentée aux figures 5-3 a) et 5-9 a) (QD144). L'image a été prise en fond clair pour ***g*** = 220, près de l'axe de zone [001].

Dans le cas de l'échantillon à quatre périodes, l'analyse que nous avons faite dans l'article 2 nous porte à croire que pour trois des quatre plans d'InAs, pratiquement tous les porteurs de charge initialement capturés par la couche de mouillage sont transférés aux BQ à basse température. De plus, selon nos ajustements, la recombinaison (radiative et non-radiative) est plus importante dans les îlots 2D[***] (situés en majorité dans la CM inférieure) pour cet échantillon que pour les deux autres, à cause de l'augmentation des canaux de recombinaison non-radiative (($R_T + N_T$) est environ quatre fois plus élevé que pour la couche simple). Par conséquent, non seulement le nombre *relatif* d'îlots 2D pouvant confiner les porteurs de charge est plus petit dans le cas de la multicouche à quatre périodes (densité négligeable sur les trois couches du haut), mais en plus, la probabilité que les porteurs capturés par ces structures s'en échappent, quoique élevée, est plus faible que dans les autres échantillons, à cause de la

[***] On se rappelle que, comme expliqué dans l'article 2, nous désignons sous le terme « îlots 2D » les nanostructures formées par modulation de l'épaisseur de la couche de mouillage. Malgré le fait que ces îlots bidimensionnels confinent les porteurs latéralement, nous réservons dans la thèse le terme « boîtes quantiques » aux îlots tridimensionnels formés dans le mode Stranski-Krastanov, par soucis de clarté et afin d'alléger le texte.

diminution du temps de recombinaison non-radiatif. Cela explique que le changement de la distribution des niveaux fondamentaux occupés par des paires électrons-trous entre 6 K et 293 K soit moins important pour cet échantillon que pour les autres. Le décalage en fonction de la température du maximum d'intensité de l'émission est alors très près de ce qui est attendu pour des BQ individuelles (la forme du spectre change cependant).

L'effet de favoriser le transfert des porteurs vers les îlots de plus petite taille n'affecte pas seulement le comportement à haute température : le spectre obtenu à basse température ne reflète pas non plus la distribution réelle des îlots, même dans le cas de la couche simple, dont la couche de mouillage retient de nombreux porteurs. En effet, la figure 5-9 a) semble indiquer une distribution bimodale de la taille des BQ pour cet échantillon, mais l'épaule centrée autour de 14 MC (correspondant à B dans la figure 5-3 a)) indique plutôt les îlots pour lesquels l'alimentation en porteurs par la CM est favorisée. L'image TEM en vue plane de cet échantillon, présentée à la figure 5-11, appuie cette conclusion : la distribution en diamètre des îlots n'est pas bimodale.

5.2.2.2 Effet de la densité de puissance d'excitation

Nous présentons, à la figure 5-12, la photoluminescence (normalisée) en fonction de la puissance du laser. Ces spectres ont été acquis sans masque et avec le laser légèrement focalisé sur la surface, comme ceux étudiés à la section 5.2.1. Les spectres acquis en utilisant une puissance du laser d'excitation de 5 W à basse température présentent un décalage vers le rouge dû au chauffage de l'échantillon par le laser, malgré la stabilisation de la température par échange d'hélium gazeux. Nous ne les présentons donc pas.

En augmentant la puissance du laser, la forme du signal provenant de la couche de mouillage reste constante, tandis que celle émanant des BQ évolue sensiblement de la même manière que lorsqu'on augmente la température, c'est-à-dire que la proportion de recombinaison radiative des porteurs provenant des plus petits îlots augmente. En particulier, pour les échantillons à une et deux couches, la forme de l'émission provenant des boîtes quantiques à des puissances de 100 mW et 500 mW est sensiblement la même que celle des spectres acquis à 50 mW à des températures de 100K et 180 K respectivement. On peut aussi remarquer un léger décalage vers les hautes énergies du maximum du spectre de l'échantillon à une couche et du pic à plus haute énergie de la bicouche. Donc, tout comme lorsqu'on augmente la température,

l'émission à haute excitation provenant des îlots les plus minces est avantagée par rapport à celle venant des nanostructures plus épaisses.

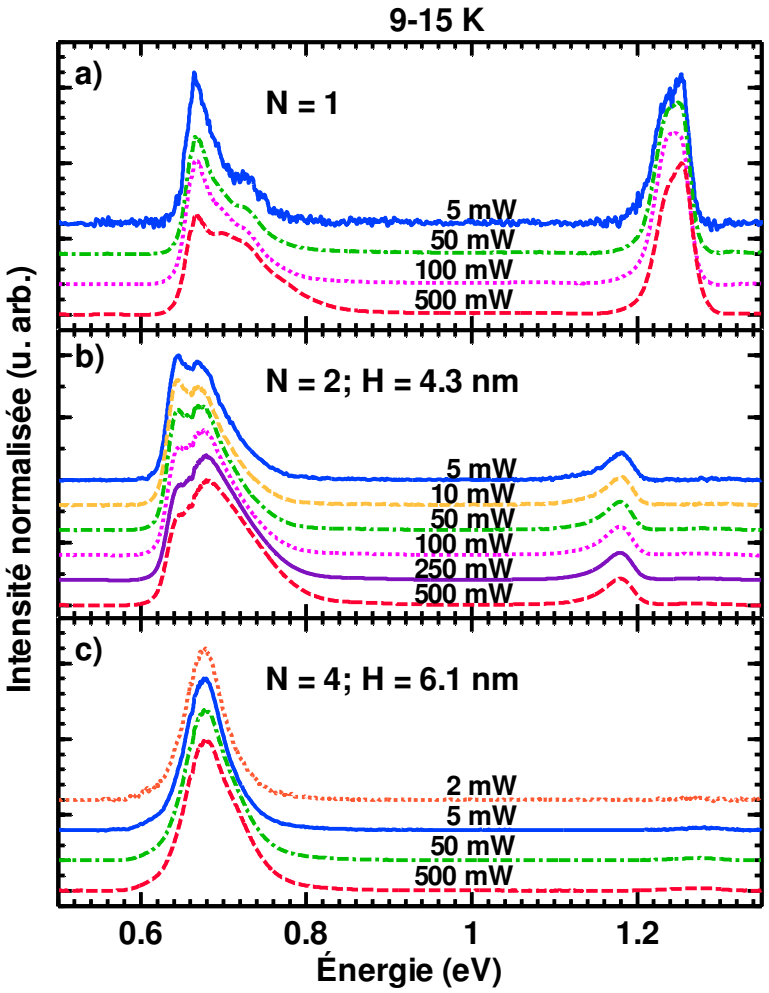


Figure 5-12 : Photoluminescence (intensité normalisée) en fonction de la puissance du laser pour les échantillons de la figure 5-9 : a) la couche unique, b) la bicouche avec une couche séparatrice de 4,3 nm et c) quatre couches d'InAs(P) avec H = 6,1 nm . Les mesures ont été prises *sans masque* et en utilisant une lentille pour converger le faisceau.

La figure 5-13 montre l'évolution de l'intensité intégrée (I_{PL}) des spectres de la figure 5-12 en fonction de la puissance du laser, pour l'émission provenant des îlots et de la couche de mouillage. L'intensité a été normalisée dans le graphique de manière à en faciliter la lecture : nous présentons en fait $I_{NORM} = P_{min} \cdot I_{PL}/I_{PL}(P_{min})$ (ainsi, l'intensité est linéaire dans une

certaine plage de puissance du laser si $I_{NORM}(P) \approx P$). On peut voir que l'intensité intégrée semble linéaire jusqu'à environ 100 mW pour tous les éléments des spectres des échantillons à une et deux couches. En effet, un comportement légèrement sous-linéaire est attendu lorsqu'on n'utilise pas de masque, puisque la variation gaussienne du faisceau entraîne une variation de la surface de l'échantillon excitée efficacement : l'aire excitée au-dessus du seuil minimal augmente. Au-delà de 100 mW, il est plus difficile de conclure sur la linéarité de l'intensité intégrée, puisque la pente diminue considérablement; d'autres facteurs, tels que la saturation de certains niveaux pourraient contribuer au comportement sous-linéaire. On peut par contre voir sur le graphique que l'intensité provenant de la couche de mouillage diminue plus rapidement avec l'augmentation de la puissance entre 100 et 500 mW que celle provenant des boîtes quantiques.

Selon l'évolution de la forme des spectres, on peut conclure que le transfert vers les BQ minces (émettant à plus ~ 0,7 eV) augmente nettement entre 50 et 500 mW par rapport à la recombinaison radiative dans les îlots 2D de la première couche de mouillage déposée (l'émission provenant des CM supérieures est négligeable). Il semble donc que la capture par les îlots 2D est favorisée par rapport au transfert vers les petites BQ à basse puissance, ce qui dans le modèle présenté dans l'article 2 (section 5.2.1), se résume à des taux $(L)_1 > T_3$ pour la couche de mouillage inférieure (on a vu que pour la $j^{\text{ème}}$ couche déposée, avec $j > 1$, $(L)_j \approx 0$). La population de petites boîtes quantiques émettant à plus de 0,7 eV est en effet assez petite, puisque l'émission en émanant est nettement inférieure à celle provenant des îlots plus épais pour l'échantillon à une couche, et ce, malgré le fait que les BQ minces soient alimentées en porteurs par la couche de mouillage en plus des barrières d'InP. Rappelons que pour $N > 1$, cette population est encore plus surestimée. En augmentant la densité de puissance d'excitation, comme il y a beaucoup d'états disponibles dans la couche de mouillage, le nombre de paires de porteurs capturées par cette dernière devrait croître proportionnellement. Par contre, la probabilité pour une paire électron-trou d'être capturée par un îlot 2D de la couche de mouillage comportant un état libre diminue avec l'accroissement de la puissance, à mesure que ces derniers se remplissent. Les porteurs peuvent donc parcourir de plus grandes distances et ainsi atteindre de petites BQ dans lesquelles il leur est possible de transférer. L'émission provenant des nanostructures émettant entre 0,7 et 0,8 eV augmente donc par rapport à celle de la couche de mouillage.

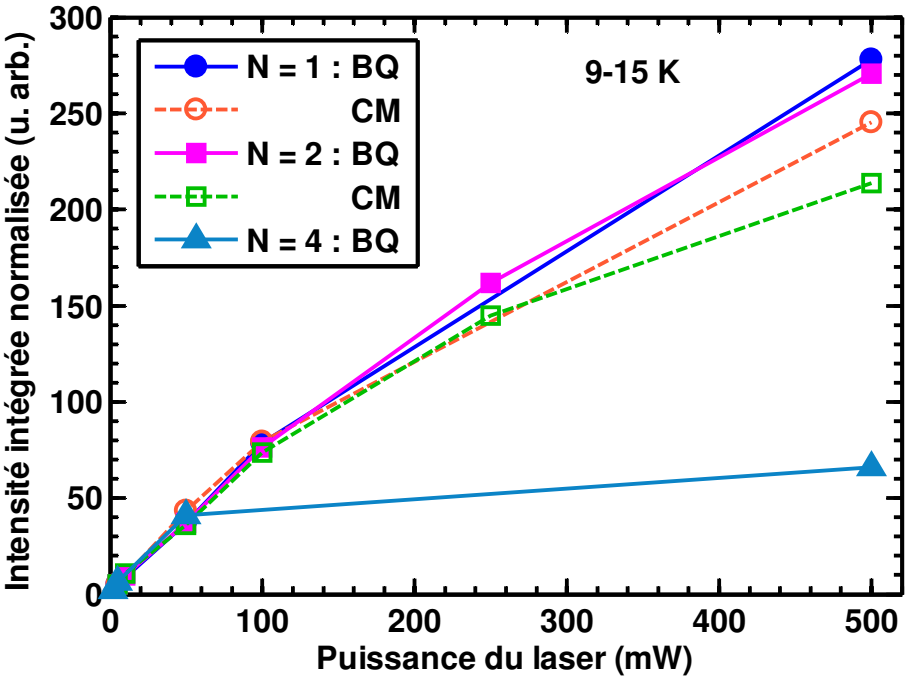


Figure 5-13 : Intensité intégrée (I_{PL}) normalisée ($I_{PL}/ I_{PL}(P_{min})\cdot P_{min}$) de la PL provenant des BQ et de la CM en fonction de la puissance du laser pour les spectres acquis sans masque présentés à la figure 5-12. Les lignes ne servent que de guides.

De la même manière, la probabilité de peupler le premier niveau excité des trous augmente avec le nombre de paires électron-trous photo-générées. Comme ce niveau est beaucoup plus près du niveau fondamental pour les BQ les plus épaisses, cette probabilité s'accroît d'autant plus pour celles-ci.

Dans le modèle développé dans l'article 2, nous avons fait les approximations suivantes : i) au moment de la capture d'un porteur par une BQ, le temps de relaxation vers le niveau fondamental est négligeable (approximation du taux de relaxation infini), ce qui revient schématiquement à une capture directement par ce niveau (comme à la figure 5-7) ; ii) une densité de porteurs suffisamment faible pour qu'un seul des niveaux hh1 ou hh2 ne soit peuplé à l'intérieur d'une boîte, afin de ne pas avoir à considérer l'occupation des niveaux dans notre modèle. Il est par contre plus juste de traiter le problème comme un peuplement aléatoire des niveaux avec un temps de relaxation fini vers ceux de plus basse énergie, en particulier pour de fortes densité de puissance [137]. En effet, l'approximation du taux de relaxation infini implique que le niveau fondamental de toutes les BQ doive être rempli avant de peupler le niveau excité à

basse température, ce qui donne, selon la référence [137], une bonne description du comportement de l'émission pour de faibles puissances seulement. Pour la modélisation des effets à haute excitation, notre modèle devrait donc être implémenté en ce sens.

On peut cependant conclure que le comportement en puissance de l'émission de la couche simple et de la bicouche, c'est-à-dire un décalage vers le bleu de certains pics ainsi que l'augmentation de l'importance relative des BQ les plus minces, s'explique de la même manière que l'évolution de la PL avec la variation en température : par une faible probabilité de transfert des porteurs de la couche de mouillage vers les BQ les plus épaisses et par l'interaction forte pour ces dernières entre les niveaux hh1 et hh2. Or, nous avons vu à la section 5.2.1 que ces deux phénomènes ont une importance moindre dans le cas de l'échantillon à quatre couches et qu'ainsi, l'énergie du maximum d'émission correspond à la même famille entre 8 et 293 K (une seule des quatre CM comporte des îlots 2D en quantité appréciable pour confiner les porteurs à basse température et Δhh est plus grand au maximum d'émission (énergie d'émission plus élevée)). De même, la figure 5-12 c) montre qu'avec l'augmentation de la puissance, il n'y a pas de décalage du maximum d'énergie, mais que le spectre s'élargie légèrement vers les hautes énergies (pour 500 mW, la largeur de l'émission se situe entre celles des spectres acquis à des températures de 60 et 100 K, avec une puissance de sortie du laser de 50 mW). La mesure à 100 mW n'a pas été prise, mais l'intensité de l'émission provenant des BQ est linéaire pour une puissance du laser variant entre 2 et 50 mW. On voit par contre clairement que ce n'est plus le cas à 500 mW : l'intensité intégrée normalisée de l'émission provenant des quatre plans de BQ est beaucoup plus faible que celles des différents composants des spectres des deux autres échantillons. Nous pouvons encore une fois faire l'analogie avec l'étude en température et proposer que ce soit dû à l'augmentation de la probabilité de recombinaison non-radiative dans les barrières déformées par rapport au transfert direct vers les BQ, à mesure que ces dernières se remplissent.

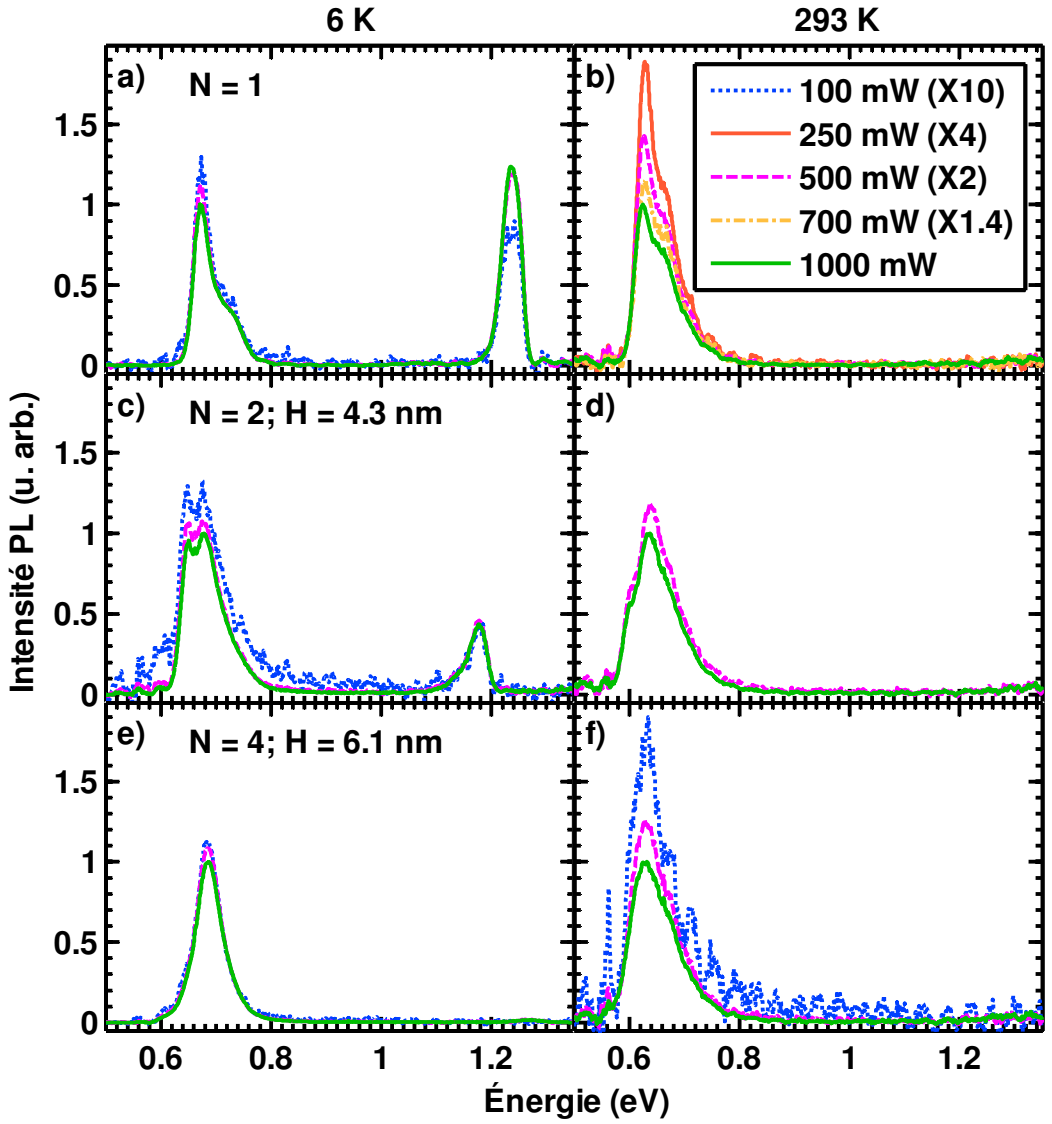


Figure 5-14 : Spectres de photoluminescence à 6 et 293 K, en fonction de la puissance du laser pour les échantillons de la figure 5-9. Les mesures ont été prises avec un masque.

La figure 5-14 montre l'évolution avec la puissance des spectres de PL acquis à 6 et 293 K avec un masque (nous rappelons que la densité de puissance résultante est beaucoup plus faible pour une même puissance laser que pour une mesure sans masque). On peut voir qu'à 6 K, la forme des spectres reste sensiblement la même pour toutes les puissances. Le ratio entre les maxima des deux pics d'émission de la bicouche varie légèrement, favorisant celui de plus haute énergie à puissance d'excitation plus élevée. De plus, la dépendance en puissance de l'intensité

intégrée est légèrement sous-linéaire pour les BQ des trois échantillons à basse température. L'émission de la couche de mouillage est quant à elle linéaire pour la bicouche entre 100 et 1000 mW et pour la couche unique entre 500 et 1000 mW. Son importance relative est cependant moindre pour une puissance d'excitation de 100 mW. Dans ce cas, le peuplement des îlots 2D est probablement limité par le taux de transfert T_1 entre les barrières et la couche de mouillage, dû à une faible densité d'excitation, vu la grande densité d'états dans cette dernière. À haute puissance, c'est plutôt le taux de capture L à partir de la CM qui constitue le facteur limitant, comme discuté précédemment.

La sous-linéarité de l'émission provenant des BQ en fonction de la puissance s'accentue nettement avec l'élévation de la température à 293 K. En plus, pour la couche simple, le ratio entre les intensités du maximum et de l'épaule à plus haute énergie diminue rapidement avec l'augmentation de l'excitation. Ce comportement s'explique facilement par le peuplement du premier niveau excité (non-radiatif), qui est facilement accessible pour les familles épaisses à température de la pièce. On peut également constater un léger décalage vers le rouge des spectres avec l'augmentation de la puissance, probablement causé par une augmentation de la température de la surface excitée par le laser. Les décalages observés pour les différents échantillons indiquent une variation en température de quelques degrés entre 250 et 500 mW et d'une dizaine de degrés entre 500 et 1000 mW. Évidemment, comme la variation de la largeur de bande interdite est beaucoup moins sensible aux variations de températures près de 10 K qu'à température de la pièce (voir figure 5-5), on ne peut pas exclure la possibilité qu'il y ait une telle variation avec la puissance à basse température, même si le pic reste à énergie constante. Cependant, puisque le contrôle de la température est très efficace à basse température, puisque alors la chambre contient énormément d'hélium froid, la température devrait être pratiquement stable pendant les mesures pour cette gamme de puissance.

5.2.3 Effet de l'épaisseur de la couche de séparation

Revenons maintenant à la série de bicouches (QD140-143) dont les spectres interprétés en fonction des familles ont déjà été présentés à la figure 5-10, afin d'étudier l'effet de l'épaisseur H de la couche de séparation sur l'émission des boîtes quantiques. Les spectres de photoluminescence sont présentés à la figure 5-15.

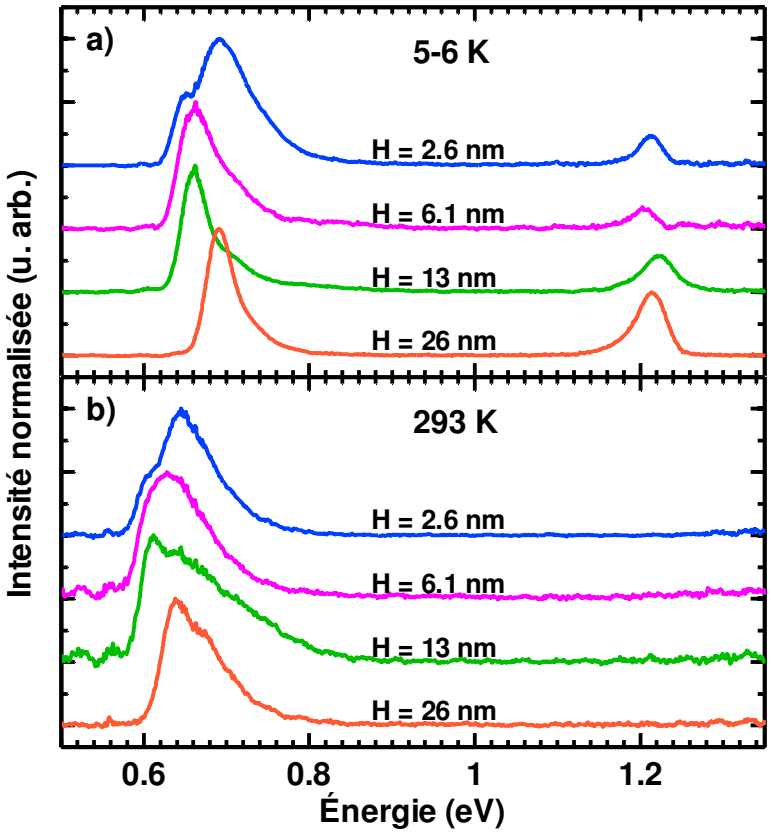


Figure 5-15 : Intensité normalisée de la photoluminescence pour les bicouches QD140-143, a) à basse température (5-6 K) et b) à 293 K. L'épaisseur nominale *H* de la couche séparatrice de chaque échantillon est indiquée au-dessus du spectre correspondant. Les mesures ont été prises avec un masque et une puissance laser de 500 mW.

À basse température, la bicouche comportant une couche de séparation de 6,1 nm présente un signal de CM décalé vers les basses énergies et d'intensité réduite par rapport à l'échantillon avec la plus grande période, ce qui est cohérent avec ce qui a été observé pour la bicouche avec $H = 4{,}3$ nm, pour laquelle l'émission des couches de mouillage (principalement la première) subit un décalage encore plus important. Nous avions en effet attribué ce phénomène à la déformation importante dans les multicouches (voir section 5.2.1.6.1) et cette dernière s'amplifie avec la diminution de la distance entre les plans de nanostructures.

Le signal de CM de la bicouche avec le plus petit *H*, malgré sa faible intensité, présente par contre un maximum à pratiquement la même énergie que celui de l'échantillon comportant la

couche de séparation la plus épaisse, malgré la déformation importante qui devrait s'y produire. En fait, comme on l'a vu à la section 4.2.4 (figure 4-15), cet échantillon comporte une seule couche distinguable d'InAs(P) dans une grande portion du volume observé par microscopie électronique en transmission. On obtient tout de même une épaule à plus basse énergie et d'intensité plus faible venant essentiellement des BQ de la deuxième couche, puisqu'elle se situe à la même énergie que le pic C de la bicouche $H = 4{,}3$ nm (voir figure 5-3 b)). Comme la population d'îlots de la seconde couche semble très faible, selon le TEM, on ne peut pas exclure la possibilité que l'émission provenant des nanostructures du plan du haut soit favorisée par le couplage électronique. Le pic d'émission principal se situe quant à lui à la même énergie que le maximum d'énergie de la bicouche avec $H = 26$ nm.

Pour cette dernière, nous avons observé par TEM que les îlots de la deuxième couche sont globalement anti-alignés par rapport à la première (voir figure 5-16). La taille moyenne des nanostructures devrait donc être sensiblement la même pour la deuxième couche que pour la première, mais avec une distribution plus étroite. Les maxima d'émission des boîtes quantiques des deux autres bicouches (couche séparatrice de 6,1 et 13 nm) se situent pour leur part, aux deux températures, entre l'énergie du pic d'intensité maximal de la couche unique et celle du pic provenant de la deuxième couche pour les bicouches avec $H = 2{,}6$ et 4,3 nm, comme attendu.

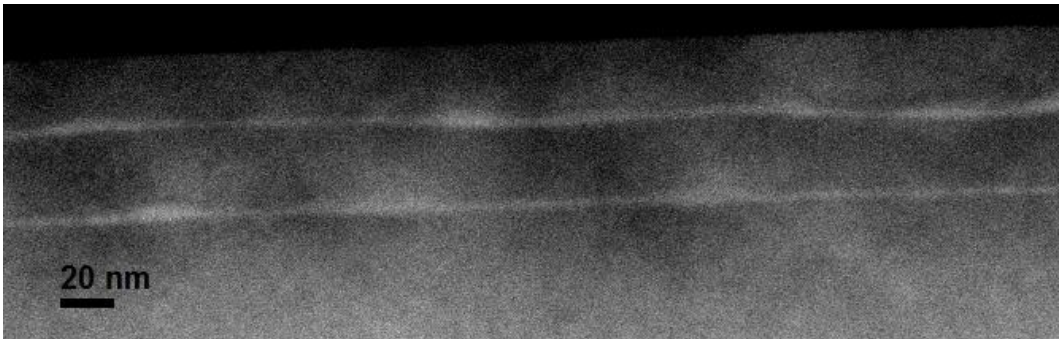


Figure 5-16 : Image STEM prise avec un HAADFD sur l'axe de zone [110] de la bicouche avec $H = 26$ nm dont les spectres de PL sont présentés à la figure 5-15.

Par contre, à basse température, le signal des BQ de la bicouche avec $H = 6{,}1$ nm est plus large, la largeur à mi-hauteur s'étendant de *f*16 à *f*26, tandis que pour $H = 13$ nm, on obtient *f*18-25 (voir figure 5-10). Rappelons que la bicouche avec une couche séparatrice de 4,3 nm a une largeur à mi-hauteur (LMH) encore plus grande, de *f*15 à *f*28. On voit donc qu'avec la diminution

de l'épaisseur de la couche séparatrice, les spectres d'émission provenant des boîtes quantiques s'élargissent, à la fois vers les basses et les hautes énergies. L'élargissement vers les basses énergies peut être interprété de la manière suivante : l'augmentation de la taille moyenne des îlots sur le deuxième plan s'accentue en diminuant la distance entre les deux couches, au fait que les minima de déformation générés par les îlots enfouis sont de plus en plus profonds, ce qui cause un amincissement plus important de la seconde couche de mouillage. Cette tendance change cependant lorsque la déformation dans la couche de séparation devient très importante et que sa croissance est interrompue avant qu'elle n'ait eu la possibilité de s'aplanir, comme dans le cas de l'échantillon à quatre couches. Pour ce qui est de l'élargissement vers les hautes énergies, nous l'attribuons à l'augmentation du transfert des porteurs capturés par la deuxième couche de mouillage vers les BQ, comme discuté à la section 5.2.1 : le taux $(L)_2$ de la seconde CM diminue parce que la couche de mouillage s'amincit avec H. La proportion de l'intensité totale de la luminescence provenant des CM diminue d'ailleurs rapidement à mesure qu'on rapproche les deux plans de nanostructures, tout comme lorsqu'on augmente le nombre de couches déposées.

De plus, à basse température, le signal de CM de l'échantillon intermédiaire (H = 13 nm) est légèrement décalé vers les hautes énergies par rapport à celui de la bicouche avec H = 26 nm. Pour cet échantillon, on n'obtient pas de fuite appréciable des porteurs hors des plus petits îlots 2D dû à la déformation (voir section 5.2.1), qui est beaucoup moins importante dans cette bicouche que dans celles avec des couches de séparation plus minces. L'alignement vertical des îlots devrait tout de même entraîner un léger amincissement de la seconde CM, qui permet d'expliquer le décalage vers le bleu du signal provenant des deux couches de mouillage.

D'autre part, on remarque, en comparant la figure 5-3 a) avec la figure 5-15 a), que la proportion de l'intensité du signal provenant des CM est plus importante pour l'échantillon comportant une couche unique que pour la bicouche avec le H le plus grand à basse température. Cela pourrait être dû à l'augmentation de la probabilité de réabsorption d'une partie du signal émis par les couches de mouillage par les îlots dans les multicouches.

Si on compare maintenant le décalage du maximum d'émission induit par la température, on constate que c'est pour la bicouche H = 6,1 nm qu'il est le plus faible (-34 meV entre 5 et 293 K), probablement dû au fait que c'est cet échantillon qui comporte la plus grande population de familles de 25 MC et plus (voir figure 5-10). Le changement important entre les distributions

des paires de niveaux fondamentaux occupés à basse température et à 293 K, qui réduit le décalage de l'énergie d'émission, est donc principalement dû à la chute de l'intensité provenant des plus grandes familles, qui est causée par l'interaction avec le niveau hh2, similaire au comportement en température de la bicouche (H = 4,3 nm) étudiée dans l'article 2. Le maximum d'intensité de la bicouche avec H = 26 nm, parce qu'il survient à plus haute énergie (f17), subit un décalage de -53 meV. Dans ce cas, comme pour l'échantillon à quatre périodes, l'excitation des trous vers le niveau hh2 est moins importante. Le décalage demeure moins important dans le cas de la bicouche avec le plus grand H à cause de l'apport supplémentaire de porteurs de charge en provenance des deux couches de mouillage lorsque la température augmente, qui alimentent préférentiellement les BQ les plus minces.

5.2.4 Effet de la rugosité de la couche de mouillage

Nous allons maintenant étudier une série (QD108-115) comportant des BQ émettant dans la même région spectrale que celle dont on a traité jusqu'à maintenant, mais pour laquelle l'intensité issue des couches de mouillage domine nettement celle provenant des îlots, pour la plupart des échantillons (t_{InAs} = 5,5 s et t_{int} = 60 s; voir l'échantillon 111 dans le tableau A1-2 pour les conditions de croissance). La légère baisse de la densité surfacique de nanostructures par rapport aux échantillons étudiés dans ce qui précède (environ $4 \cdot 10^9$ versus $6 \cdot 10^9$ cm^{-2}) n'est pas suffisante pour expliquer cet effet, qui serait plutôt causé par la rugosité importante de la couche de mouillage pour cette série. En effet, on peut voir clairement sur l'image AFM, présentée à la figure 5-17, d'une couche simple d'îlots quasi-équivalente (10% de moins de couverture) sans couche d'encapsulation, que la couche de mouillage dans ce cas est nettement plus rugueuse que celle obtenue habituellement. On y voit d'ailleurs clairement une grande densité d'îlots 2D. Nous n'avons pas pu identifier la raison de la rugosité particulièrement importante des CM des échantillons de cette série. Leurs spectres de PL, normalisés par rapport au maximum d'intensité des BQ, sont présentés aux figures 5-18 et 5-19. Le rapport bruit/signal élevé obtenu pour la plupart des spectres acquis à 293 K est dû à la faible intensité provenant des BQ.

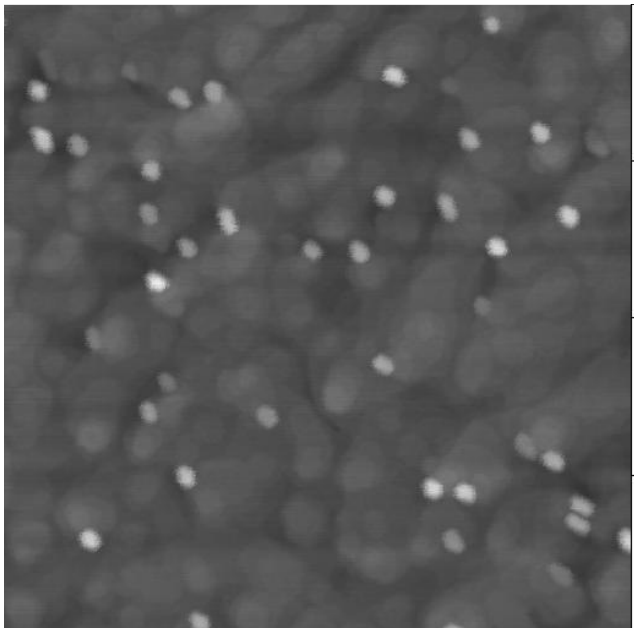


Figure 5-17 : Image AFM (1×1 µm^2; $\Delta z = 10$ nm) de la couche simple QD107, crue sans couche d'encapsulation dans les mêmes conditions que QD108-115, mais avec une couverture nominale de 10% inférieure.

Nous avons donc obtenu, pour cette série un signal très intense provenant de la couche de mouillage à basse température (voir figures 5-18 et 5-19), sauf dans le cas des multicouches de quatre et huit périodes avec $H = 4{,}3$ nm et de la bicouche avec une séparation est de 2,6 nm. L'intensité provenant des couches de mouillage est en fait nulle pour l'échantillon à huit périodes. Pour les deux autres ($N = 4$, $H = 4{,}3$ nm et $N = 2$, $H = 2{,}6$ nm), mise à part leur faible intensité, nous observons un décalage important du signal de CM par rapport à celui de la couche simple, dû à la déformation. Comme pour les bicouches de la série étudiée à la section précédente (figures 5-3 et 5-15), on peut voir aux figures 5-18 et 5-19 que le décalage vers le rouge du signal de la couche de mouillage augmente graduellement lorsque l'épaisseur de la couche de séparation passe de 6,1 à 2,6 nm, tandis que le signal de la CM de l'échantillon avec $H = 13$ nm survient à une énergie légèrement supérieure à celle de l'échantillon avec la plus grande couche de séparation.

Pour $H = 4{,}3$ nm, la PL provenant des BQ à basse température est environ trois fois plus intense pour les multicouches à quatre et huit périodes que pour les deux autres. De même, le

signal provenant des BQ de la bicouche avec $H = 2{,}6$ nm est environ cinq fois plus intense que pour les autres.

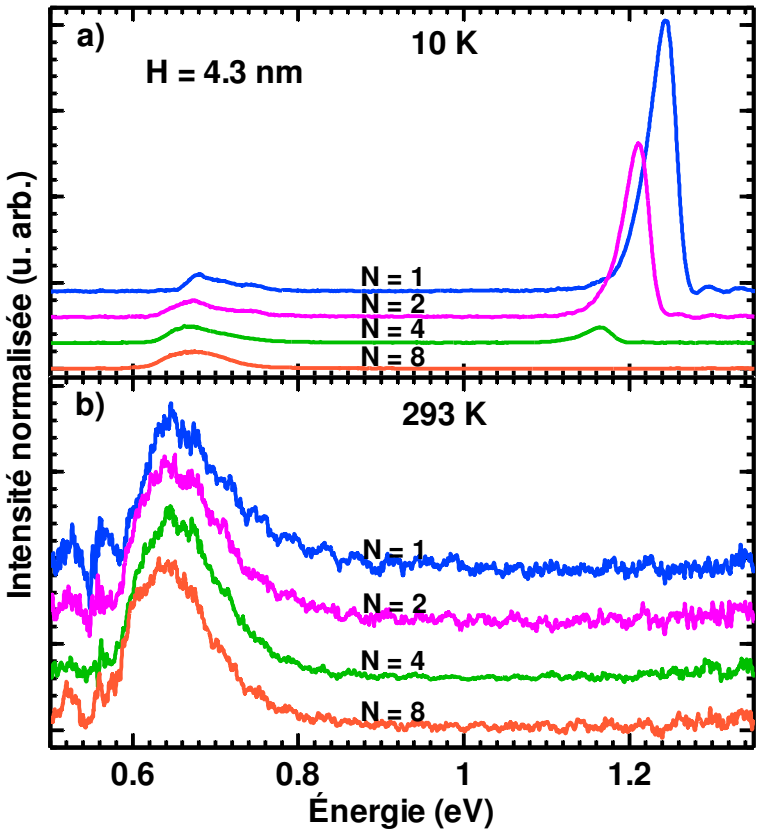


Figure 5-18 : Intensité normalisée de la photoluminescence pour les multicouches (*N* périodes) QD112-115, avec une couche séparatrice de 4,3 nm a) à 10 K et b) à température ambiante. Les mesures ont été prises avec un masque et une puissance laser de 500 mW.

On peut voir que le décalage induit par la variation de température de l'émission provenant des boîtes quantiques pour cette série est plus faible (entre -20 et -42 meV avec une moyenne de 30 meV entre 10 et 293 K) que pour les échantillons étudiés précédemment (entre -34 et -56 meV avec une moyenne de 45 meV), malgré le fait que l'émission des BQ se produit sensiblement dans la même région spectrale. En fait, le décalage spectral est réduit par rapport à ceux de la série précédente à cause de l'effet plus important de la fuite des porteurs hors des îlots 2D avec l'augmentation de la température, dû à la grande densité de ces derniers. L'apport supplémentaire de porteurs de charge pour peupler les îlots 3D les plus minces à haute

température est alors beaucoup plus élevé que dans le cas des échantillons que nous avons étudiés précédemment.

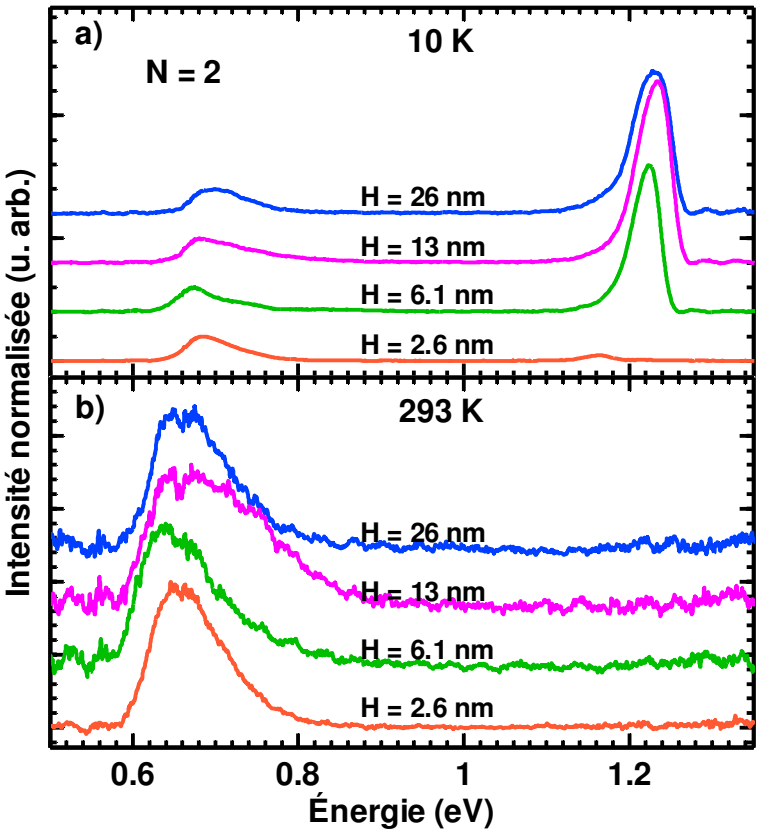


Figure 5-19 : Intensité normalisée de la photoluminescence pour les bicouches QD108-111, a) à 10 K et b) à température ambiante. L'épaisseur nominale *H* de la couche séparatrice de chaque échantillon est indiquée au-dessus du spectre correspondant. Les mesures ont été prises avec un masque et une puissance laser de 500 mW.

La redistribution de la contribution de chaque famille à l'émission ainsi obtenue entre 10 et 293 K est montrée à la figure 5-20 pour la série où le nombre de couches varie, avec $H = 4{,}3$ nm. Notons que l'intensité non nulle pour $f > 25$ à température ambiante provient du bruit élevé lors de l'acquisition des spectres, qui ont été présentés à la Figure 5-18 b). On peut voir dans le tableau 5-2 que c'est le maximum d'émission de la multicouche comportant huit périodes qui subit le plus grand décalage, et ce, malgré le fait que c'est l'échantillon dont le spectre s'étend le plus vers les basses énergies (où Δhh est faible). La raison en est évidemment que le signal

provenant des couches de mouillage est nul dans ce cas, dû à la déformation importante dans les barrières et au fait que la densité d'îlots 2D diminue avec le nombre de couches déposées. Le nombre de porteurs transférés aux BQ à partir de la CM à basse température est donc plus grand dans les plans supérieurs que dans le premier. Aussi, comme on l'a vu à la section 5.2.1, le fait que la luminescence émanant de la couche de mouillage soit tuée par la déformation importante ne signifie pas qu'on n'obtienne pas un apport supplémentaire de porteurs lorsque la température dépasse 100 K (le taux de fuite demeure plus grand que le taux de recombinaison non-radiative). Cependant, comme la proportion d'îlots 2D diminue considérablement à mesure qu'on dépose des couches (pour de faibles périodes), l'impact de cet apport supplémentaire de porteurs s'en trouve amoindri par rapport à une couche unique. À preuve, la limite inférieure de la LMH pour l'échantillon à $N = 8$ passe de $f14$ à $f12$ entre 10 et 293 K, tandis que pour les autres, elle varie plutôt de $f14$-15 à $f10$-11.

Dans le cas de la couche simple, puisque son émission s'étend seulement jusqu'à l'énergie correspondant à $f21$ à mi-hauteur, la redistribution causée par l'interaction avec les niveaux excités est fortement réduite par rapport à l'échantillon à huit périodes. Dans ce cas, c'est donc l'augmentation du transfert des porteurs à partir de la CM vers les BQ les plus minces qui a le plus grand impact sur la redistribution, la borne supérieure de la LMH en termes de familles ne variant que de l'équivalent d'une monocouche. Les multicouches de deux et quatre périodes étant des cas intermédiaires, les deux effets s'additionnent et on obtient des décalages induits par la température des maxima d'émission très faibles, de 23 et 22 meV respectivement.

Comme attendu, le ratio entre l'émission des BQ à 293 K et à 10 K diminue avec l'augmentation du nombre de couches déposées, pour les raisons suivantes : i) l'augmentation de l'apport relatif de porteurs via les couches de mouillage à basse température ; ii) du fait que la taille moyenne des îlots s'accroît d'une couche à l'autre (l'intensité provenant des îlots épais chute plus rapidement avec la température) ; iii) la déformation dans la multicouche s'accroît, ce qui entraîne une diminution de la fuite des porteurs hors des îlots 2D (N_T augmente). On peut d'ailleurs constater que ce ratio est supérieur à un pour les échantillons comportant une et deux couches, pour lesquels l'intensité provenant de la couche de mouillage est très importante à basse température (respectivement 12 et 5,9 fois plus intense que l'émission provenant des BQ), et que même pour la multicouche de huit périodes, contenant beaucoup de déformation, il est relativement élevé, à 0,32. En comparaison, rappelons que ce ratio est de 0,24 pour l'échantillon

de deux couches séparées de la même distance et émettant dans la même région spectrale (*f*15-*f*28) de la série précédente (CM moins rugueuses). La fuite des porteurs hors des îlots 2D des couches de mouillage (principalement la première) semble donc contribuer de manière non négligeable à la préservation de l'intensité provenant des BQ, même pour l'échantillon à huit périodes pour lequel nous ne mesurons pas de luminescence à basse température.

L'importante rugosité des couches de mouillage entraîne cependant l'augmentation du ratio entre les intensités totales de la luminescence à température ambiante et à basse température avec le nombre de couches déposées, et ce, malgré l'élévation de la concentration de centres de recombinaison non-radiative. Cela signifie que, contrairement à ce que nous avons observé pour la couche simple de la série précédente, les porteurs confinés dans les îlots 2D à basse température ne contribuent pas tous à la recombinaison radiative dans les BQ suite à l'activation de leur fuite vers la couche de mouillage plane. La population de boîtes quantiques pouvant être alimentées par la CM est en effet beaucoup plus faible que le nombre d'îlots 2D, du moins pour le premier plan de nanostructures (voir figure 5-17). Une grande portion des porteurs transférés peuple probablement les états excités non radiatifs dans le cas de la couche simple de la présente série.

Tableau 5-2 : Pour les échantillons de la série QD112-115, avec H = 4,3 nm et N est variable : décalage du maximum d'intensité du signal des boîtes quantiques entre 10 et 293 K ; familles dont l'énergie est incluse dans la largeur à mi-hauteur (LMH) à 10 et 293 K ; ratio entre les intensités provenant des CM et des BQ à 10 K ; ratio des intensités provenant des BQ à température ambiante et à 10 K ; ratio des intensités totales à 293 K et à 10 K.

N	Décalage du maximum 10-293 K (meV)	LMH (10 K) (familles)	LMH (293 K) (familles)	I_{CM}/I_{BQ} (10 K)	I_{BQ}(293 K)/I_{BQ}(10 K)	I_T(293 K)/I_T(10 K)
1	-34	*f*14 – *f*21	*f*10 - *f*20	12	1,6	0,12
2	-23	*f*15 – *f*25	*f*10 - *f*22	5,9	1,3	0,19
4	-22	*f*15 - *f*26	*f*11 - *f*22	0,50	0,43	0,29
8	-36	*f*14 - *f*28	*f*12 - *f*23	~0	0,32	0,32

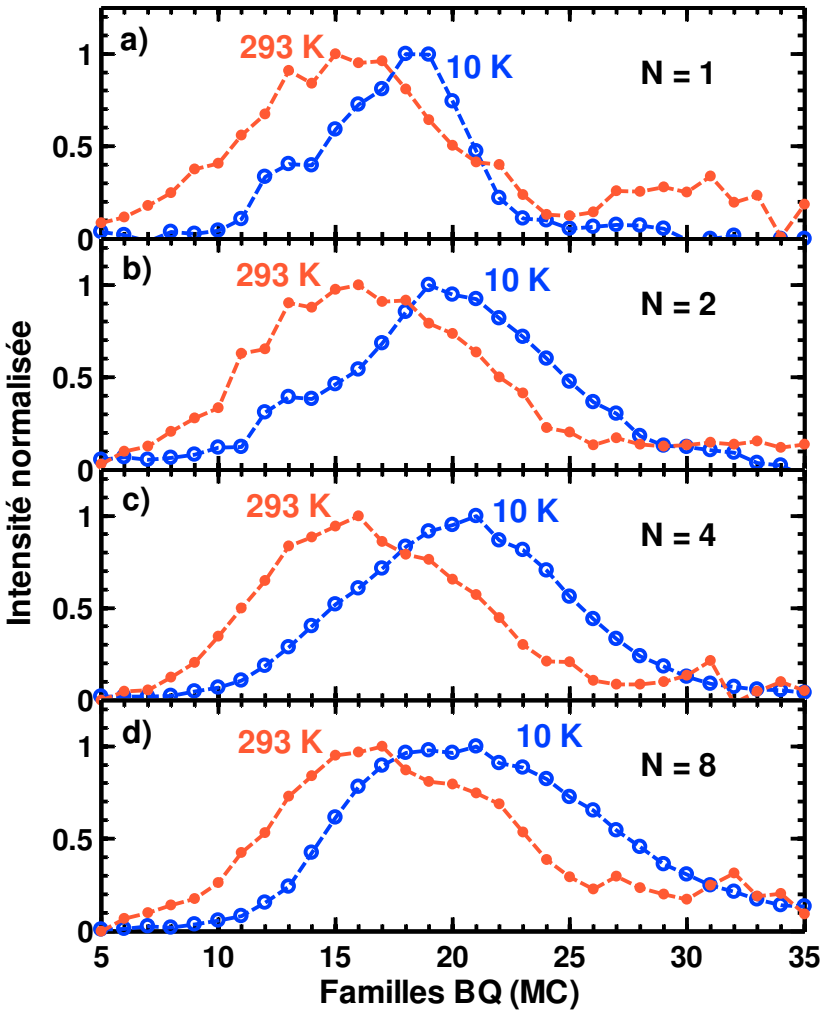


Figure 5-20 : Distribution normalisée de l'intensité de la PL selon les familles de boîtes quantiques d'$InAs_{0,905}P_{0,095}$ à 10 et 293 K, pour les multicouches (N périodes) QD112-115 avec minces couches de séparation d'épaisseur $H = 4{,}3$ nm : a) une seule couche d'InAs(P), b) bicouche, c) $N = 4$ et d) $N = 8$. Comme à la figure 5-6, l'intensité pour chacune des familles, avant normalisation, correspond à l'intensité absolue du spectre de PL (figure 5-18) à l'énergie de la transition e1-hh1 calculée pour un puits quantique de même composition et de même épaisseur, à la température d'acquisition du spectre correspondant. Les spectres ont été acquis avec un masque et une puissance laser de 500 mW.

5.3 Région d'émission de 0,7 à 0,9 eV (à basse température)

Pour des échantillons dont l'émission se situe au-dessus de 0,7 eV à basse température, mais dont les niveaux sont assez confinés afin d'éviter la fuite des porteurs hors des boîtes quantiques, on s'attend à ce que la dynamique soit beaucoup plus simple, puisque l'interaction avec le premier niveau excité des trous (hh2) devrait être faible et pratiquement tous les îlots devraient être alimentés en porteurs par la couche de mouillage.

La figure 5-21 montre la PL (normalisée), à 10 et 293 K, pour une série de bicouches émettant entre 0,68 et 0,9 eV à basse température et dont l'épaisseur nominale de la couche de séparation varie entre 2,4 et 24 nm. La densité surfacique d'îlots de l'échantillon équivalent (couche simple) sans couche d'encapsulation mesurée par AFM est de $3{\cdot}10^9$ cm^{-2} et les conditions de croissance sont données dans le tableau A1-2 (échantillon 124; $t_{InAs} = 9$ s et $t_{int} = 60$ s).

L'émission provenant des couches de mouillage pour cette série d'échantillons présente essentiellement le même comportement en fonction de l'épaisseur de la couche de séparation que celui des CM des deux autres séries de bicouches. En effet, comme observé précédemment, l'énergie d'émission des couches de mouillage (provenant principalement de la première) est décalée vers les basses énergies et la proportion d'intensité provenant des dernières diminue lorsque la déformation dans la barrière centrale devient importante, c'est-à-dire pour les couches de séparation minces. Le signal des CM de l'échantillon intermédiaire, pour lequel $H = 12$ nm, présente quant à lui un léger décalage vers le bleu par rapport à celui de la bicouche avec la plus grande séparation, tout comme il a été observé précédemment pour les bicouches de la même épaisseur ($H = 12$-13 nm) des séries QD140-143 et QD108-111 (voir figures 5-15 et 5-19).

Dans le cas du signal provenant des boîtes quantiques, seul le pic d'intensité maximale de l'échantillon avec la couche de séparation la plus mince présente un décalage significatif par rapport à celui de la bicouche avec $H = 24$ nm, aux deux températures. Cependant, on remarque qu'en diminuant l'épaisseur de la couche de séparation entre 24 et 5,6 nm, l'étendue du signal provenant des BQ décale vers les basses énergies, ce qui s'explique par une légère augmentation de la taille moyenne des îlots de la seconde couche avec la diminution de H, comme vu précédemment. Pour $H = 2{,}4$ nm, la limite supérieure du spectre est également décalée vers les basses énergies, mais pas la limite inférieure. La base des îlots du second plan est probablement

concave, comme celles des îlots des couches supérieures de l'échantillon à quatre couches étudié dans l'article 2 (voir figure 4-17), ce qui limite leur hauteur. Malgré cela, le maximum d'intensité du spectre de cet échantillon survient à environ 20 meV de moins que celui des autres, ce qui peut être expliqué par un couplage électronique entre les BQ des deux plans. À température ambiante, on remarque que l'intensité relative provenant des îlots les plus minces est beaucoup plus importante qu'à 10 K, ce qui n'est pas observé pour les autres échantillons. Dans le cadre de l'hypothèse du couplage pour cette bicouche, nous pouvons expliquer ainsi la montée de l'intensité provenant des BQ les plus minces : à 293 K, la probabilité de peupler un niveau d'énergie supérieure accessible est plus élevée et, conséquemment, la recombinaison radiative à l'intérieur des îlots de la première couche est plus importante qu'à basse température.

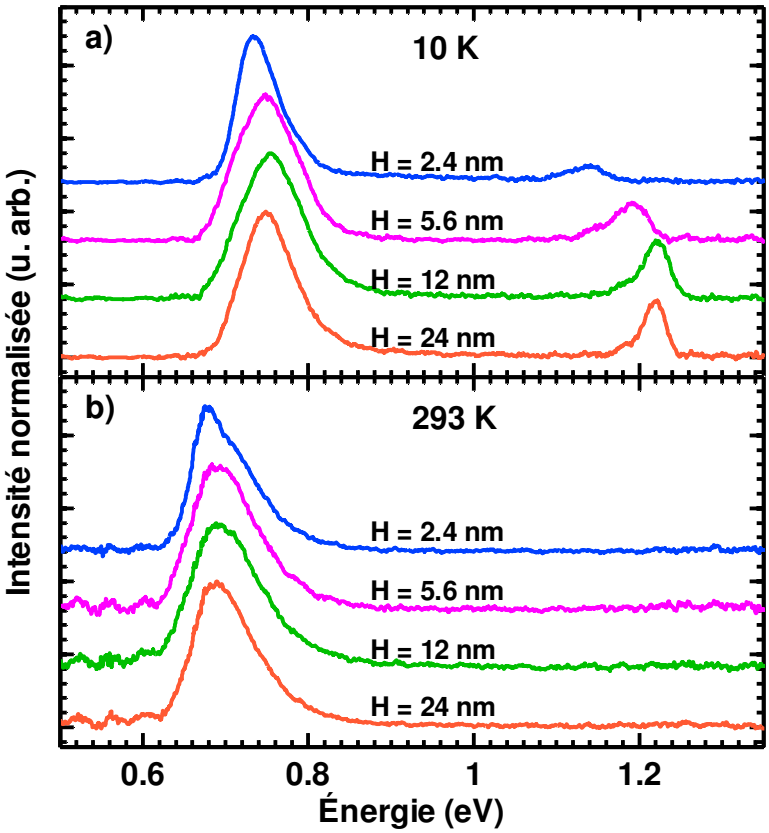


Figure 5-21 : Intensité normalisée de la photoluminescence pour les bicouches QD121-124, a) à 10 K et b) 293 K. L'épaisseur nominale *H* de la couche séparatrice de chaque échantillon est indiquée au-dessus du spectre correspondant. Les mesures ont été prises avec un masque et une puissance laser de 500 mW.

En ce qui a trait à l'évolution avec la température, le décalage du maximum d'émission des BQ entre 10 et 293 K se situe pour tous les échantillons entre -55 et -64 meV, très près de la valeur calculée de 61 meV pour 12-13 MC (en supposant la même composition que pour la série étudiée à la section 5.2.1). On peut d'ailleurs voir à la figure 5-22, où on présente la distribution des paires de porteurs subissant une recombinaison radiative selon les familles, que l'émission pour ces échantillons provient essentiellement des mêmes BQ aux deux températures. L'importance relative de la contribution de chacune des familles n'est pas exactement la même à 10 et à 293 K, puisque, même si l'excitation des trous vers le premier niveau excité est moins importante dans cette région spectrale que sous 0,7 eV, elle augmente avec l'épaisseur des familles : Δhh varie rapidement avec la diminution de la hauteur des BQ, passant de 70 meV pour 16 MC à 166 meV pour 9 MC, ce qui favorise légèrement l'émission provenant des nanostructures les plus minces à température ambiante.

Les distributions montrées à la figure 5-22 sont donc probablement très près des distributions structurales réelles de tailles dans les échantillons sans couplage électronique entre les couches ($H \geq 5{,}6$ nm), sauf pour le fait que notre technique pour obtenir cette distribution cause nécessairement une surestimation du nombre de familles impliquées dans l'émission, dû à la superposition des différentes contributions aux spectres. Cette surestimation s'accentue avec l'épaisseur des BQ et devrait être assez faible pour cette série : au plus une famille du côté des hautes énergies et de deux ou moins vers les basses énergies.

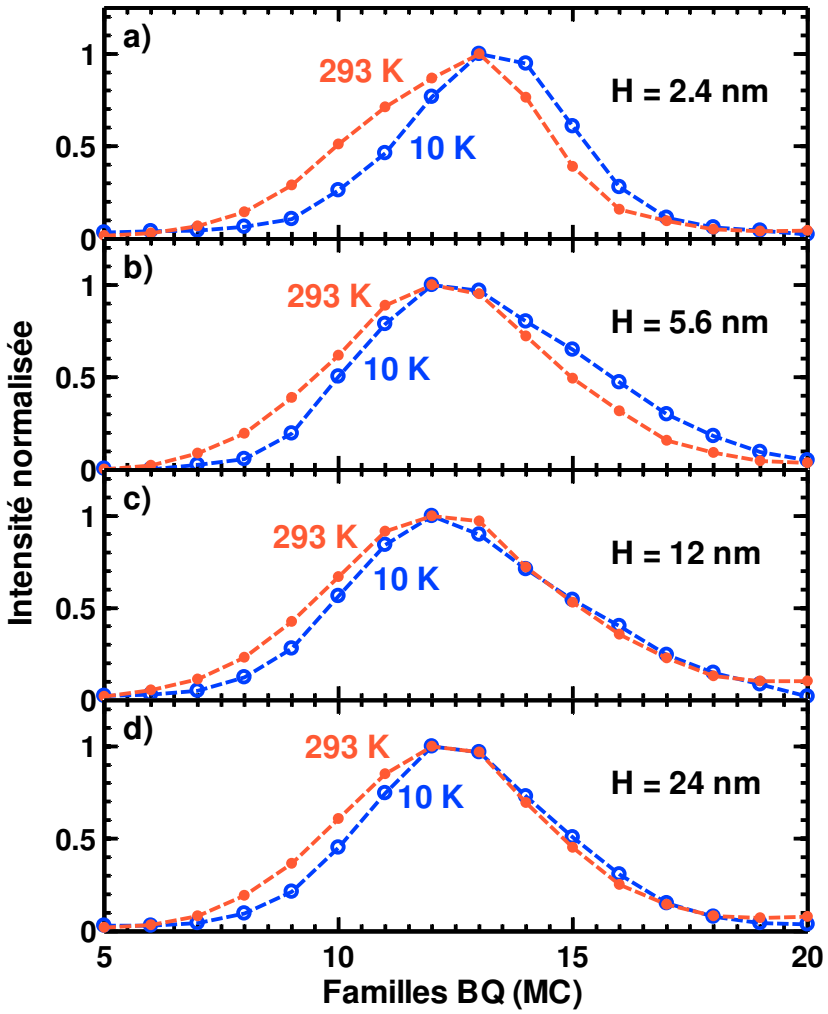


Figure 5-22 : Distribution normalisée de l'intensité de la PL selon les familles de boîtes quantiques d'$InAs_{0,905}P_{0,095}$ à 10 et 293 K, pour les bicouches QD121-124, avec des couches de séparation d'InP d'épaisseur nominale de a) 2,4 nm, b) 5,6 nm, c) 12 nm et d) 24 nm. Les spectres ont été acquis avec un masque et une puissance laser de 500 mW. Comme à la figure 5-6, l'intensité pour chacune des familles, avant normalisation, correspond à l'intensité absolue du spectre de PL (figure 5-21) à l'énergie de la transition e1-hh1 calculée pour un puits quantique de même composition et de même épaisseur, à la température d'acquisition du spectre correspondant.

5.4 Synthèse et discussion

Nous avons vu dans ce chapitre que la dynamique des porteurs de charge dans les multicouches d'îlots auto-assemblés dans le mode de croissance Stranski-Krastanov dépend fortement de la structure des hétérostructures, en particulier de la taille des nanostructures de la première couche déposée, mais aussi de leur organisation, cette dernière ayant un impact majeur sur la qualité cristalline des barrières et sur l'évolution de l'épaisseur de la CM et des BQ elles-mêmes d'une couche à l'autre.

Nous avons trouvé que pour les îlots les plus minces, émettant entre 0,7 et 0,9 eV à 10 K, la distribution des porteurs subissant une recombinaison radiative est pratiquement la même à basse température et à température de la pièce (pour les échantillon sans couplage). En effet, dans ce cas, la fuite des porteurs hors des BQ est négligeable à température ambiante et l'interaction avec le premier niveau excité n'est pas très importante à cause de la grande séparation énergétique Δhh dans cette région (environ 140 meV pour une énergie d'émission de 0,8 eV à basse température et pour une faible concentration de phosphore dans le matériau du puits). De plus, toutes les familles peuvent être alimentées par les couches de mouillage. On trouve donc dans décalage du spectre d'émission induit par la variation de température très près de celui du matériau massique composant les boîtes quantiques, comme nous l'avions prédit, suite aux conclusions de la section 5.2.1 (article 2).

Pour les familles d'environ 20 MC et plus d'épaisseur (émission sous 0,67 eV à basse température), l'intensité à température de la pièce est faible, dû à un Δhh inférieur à 50 meV. De plus, le fait que ces familles d'îlots ne soient pas alimentées en porteurs de charge par la couche de mouillage limite beaucoup leur contribution à l'émission, et ce, même lorsqu'elles dominent la distribution réelle de tailles, en particulier au-dessus de 100 K et pour les multicouches de faible période. La combinaison de ces deux effets favorise donc grandement l'émission des familles plus minces que 20 MC avec l'augmentation de la température, de la densité de puissance d'excitation et du nombre de couches déposées (à basse température). On peut alors obtenir, dépendamment de la structure particulière de l'échantillon, un décalage induit par la variation de la température inférieur à celui des boîtes quantiques individuelles, en particulier lorsqu'une part importante de l'émission provient d'îlots de plus de 25 MC ou que la couche de mouillage contient beaucoup d'îlots 2D dû à une grande rugosité.

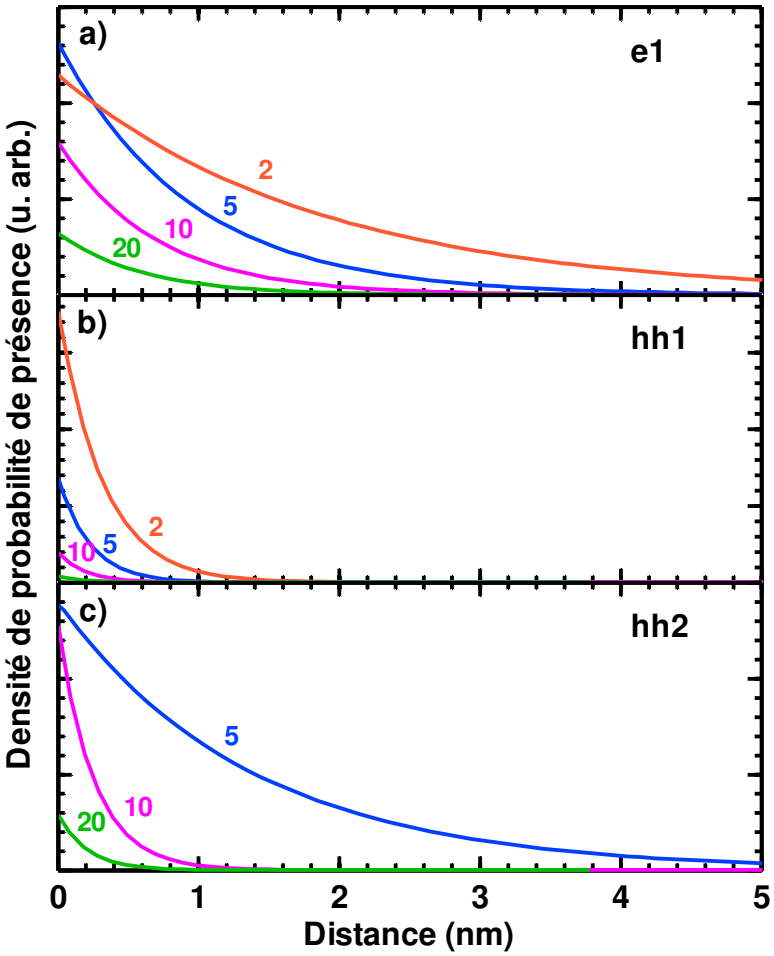


Figure 5-23 : Densité de probabilité de présence (fonction d'onde au carré) dans la barrière a) des électrons dans le niveau fondamental (e1), b) des trous dans le niveau fondamental (hh1) et c) des trous dans le premier état excité (hh2) pour différentes épaisseurs L de puits quantiques d'$InAs_{0,905}P_{0,095}$ (indiquées en monocouches à côté de la courbe correspondante). Les puits quantiques s'étendent entre -L et 0.

Finalement, seules les bicouches avec $H \approx 2{,}5$ nm (séparation entre les îlots $< H$) présentent possiblement du couplage électronique entre les BQ des différents plans dont l'effet serait notable. Les résultats obtenus pour l'émission des multicouches comportant des couches de séparation aussi minces que 4 nm ont quant à eux pu être expliqués sans avoir recours à cette hypothèse ; il semble donc que le couplage y soit négligeable.

Nous pouvons expliquer ces résultats en traçant la densité de probabilité de présence des porteurs dans la barrière d'InP, correspondant au carré de la fonction d'onde, pour les électrons et les trous (voir figure 5-23). Les fonctions d'onde ont été calculées à 0 K pour des puits quantiques d'$InAs_{0,905}P_{0,095}$ d'épaisseur $L = 2$, 5, 10 et 20 MC (il n'y a pas de niveau hh2 pour $L = 2$ MC). Il faut noter que la température a un effet négligeable sur l'étendue des fonctions d'onde. On voit bien, à la figure 5-23, que la probabilité de présence des porteurs diminue très rapidement dans la barrière, en particulier pour les puits de plus de 10 MC d'épaisseur. En fait, il est clair que les trous du niveau fondamental ne participent pas au couplage. Même dans le cas de la couche de mouillage (2 MC), la fonction d'onde de l'état fondamental des trous lourds ne s'étend qu'à ~ 1,5 nm de la limite du puits. Ce sont donc les électrons qui peuvent transférer d'un îlot à l'autre. La figure 5-23 a) montre que la distance maximale entre les îlots pour obtenir un recouvrement des fonctions d'onde est d'environ 2 nm pour $L \geq 10$ MC.

Le premier état excité des trous, hh2, s'étend pour sa part plus loin dans la barrière que hh1 à cause du fait que sa fonction d'onde est impaire dans le puits. La probabilité de présence est ainsi nulle au centre du puits et plus élevée près des bords de celui-ci. Le couplage entre les niveaux hh2 des différents plans pourrait contribuer à diminuer la recombinaison radiative dans les BQ, en particulier pour $L > 10$ MC. Cependant, on peut voir que l'étendue de la probabilité de présence dans ce cas diminue rapidement avec L. De plus, comme $\Delta hh > 140$ eV pour $L \leq 10$ MC, cet effet devrait être négligeable pour toutes les familles de BQ à température de la pièce.

CHAPITRE 6 DISCUSSION GÉNÉRALE, CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Dans ce chapitre, nous rappelons d'abord les principaux résultats de la thèse (section 6.1). Ensuite, nous abordons, à la section 6.2, des éléments de discussion plus globaux, sur lesquels il est important de revenir, et nous terminons, à la section 6.3 avec les perspectives du projet et des recommandations pour la suite.

6.1 Résumé des principaux résultats

Cette section contient une synthèse des principaux résultats obtenus dans ce travail sur l'auto-assemblage des îlots, leur auto-organisation tridimensionnelle et l'impact de la structure des multicouches sur la dynamique des porteurs de charge dans les hétérostructures.

Perturbation de la cinétique durant l'auto-assemblage et impact sur la morphologie

Tout d'abord, nous avons vu qu'il existe, dans les conditions de dépôt normales, une forte corrélation entre la densité et la taille des îlots auto-assemblés dans le mode de croissance Stranski-Krastanov : la densité diminue lorsque la taille augmente. Cela est dû à la compétition entre la formation d'un nouveau germe sur la surface et l'enrichissement en atomes (ou mûrissement) des îlots préexistants.

Nous avons trouvé que la présence de traces d'oxygène dans le réacteur durant l'épitaxie perturbe cette dynamique, en plus d'entraîner la perte d'une partie de l'InAs déposé. Cette perte survient probablement pendant l'interruption de croissance suivant le dépôt de l'InAs, par la désorption d'un composé volatil contenant de l'indium et de l'oxygène. En effet, puisque les taux de croissance de l'InP et du GaAs ne sont pas affectés par la présence de l'oxygène, il semble qu'il faille que la croissance soit arrêtée pour que la perte de matériau soit notable.

Le fait que la perte d'InAs survienne principalement durant l'arrêt de la croissance peut en outre expliquer que la morphologie résultante ne soit pas conforme aux tendances habituellement observées. Nous avons donc émis l'hypothèse que la perte d'indium durant le recuit cause probablement la dissolution de certains îlots. Puisque le flux d'indium sur la surface est alors négligeable, la germination est improbable et les adatomes libérés lors de la dissolution ont une

probabilité très élevée de trouver un îlot déjà formé et de taille suffisamment élevée pour les retenir. On obtient alors, malgré la faible couverture, une faible densité d'îlots.

Auto-organisation tridimensionnelle

Nous avons montré que le paramètre permettant de contrôler le type d'auto-organisation tridimensionnelle dans les multicouches est le ratio $\alpha = H/D$ entre l'épaisseur de la couche de séparation H et la distance latérale inter-îlots D, avec une faible dépendance du rapport $\beta = b/D$, où b est la largeur de la base des nanostructures. L'anti-alignement des BQ est en effet causé par les minima d'énergie de déformation sur la surface de croissance qui sont générés par l'addition des champs de déformation des îlots voisins enfouis. L'anisotropie de la déformation élastique dans les matrices a également un impact sur la position de germination des îlots des couches supérieures, mais elle influe peu la valeur de α critique (α^{cr}) à laquelle la transition entre les deux régimes corrélés survient. La transition entre les régimes aligné et anti-aligné survient pour une valeur de α^{cr} située entre 0,3 et 0,4 pour une variété de matériaux dont le désaccord de maille varie de 3 à 5% et l'anisotropie A de 0,3 à 2.

Dans le cas des multicouches de faible période (< 10 nm), qui sont systématiquement dans le régime aligné, nous avons vu que les barrières d'InP peuvent être trop minces pour être complètement aplanies avant le dépôt de la couche subséquente d'InAs, ce qui génère une variation latérale de l'énergie de surface et perturbe l'organisation tridimensionnelle des îlots en créant de nouveaux sites de minima d'énergie, décalés latéralement par rapport à la position des BQ enfouies. Dans des conditions extrêmes, nous avons même observé que certaines des couches supérieures ne se formaient pas, ou étaient incomplètes, et que le nombre de couches qu'il est possible de croître dépendait fortement de l'épaisseur de la couche de séparation nominale : une à deux pour $H \approx 3$ nm, deux à quatre pour $H \approx 5$ nm et trois à cinq pour $H \approx 10$ nm.

Dynamique des porteurs de charge en fonction de la structure des multicouches

L'étude de la photoluminescence provenant de multicouches d'InAs/InP comportant des BQ épaisses émettant sous 0,85 eV nous a permis de mettre en évidence les différences majeures entre la dynamique des porteurs de charge dans ce type de structures et celle obtenue dans le cas de systèmes pour lesquels les porteurs sont moins confinés, comme par exemple l'InAs/GaAs et les îlots minces d'InAs/InP.

En général, le comportement d'ensemble des boîtes quantiques en fonction de la température ou de la puissance de l'excitation (le nombre de paires électron-trou injectées dans l'échantillon) est dicté par les trois mécanismes suivants, dont l'importance relative dépend essentiellement de l'alignement de bandes des hétérostructures et donc de la combinaison de matériaux, du désaccord de maille (déformation) et de la taille des structures :

1. La fuite des porteurs hors des BQ, vers la CM ou les barrières;
2. L'efficacité du transfert des porteurs de la CM vers les BQ;
3. L'excitation des porteurs vers des niveaux supérieurs.

1. Fuite BQ → CM, BQ → barrières

Comme nous l'avons vu aux sections 2.3.2.1 et 5.1, le premier mécanisme domine le comportement en température de larges ensembles de BQ dans lesquels les porteurs sont faiblement confinés (par exemple InAs/InP émettant au-dessus d'environ 0,95 eV et InAs/GaAs). Avec l'augmentation de la température, l'émission provenant des boîtes les plus épaisses est favorisée, puisque, pour celles-ci, les porteurs de charge ont une barrière énergétique plus élevée à franchir pour fuir hors des BQ (vers la CM ou les barrières). Le décalage de l'énergie d'émission de l'ensemble induit par la température est alors plus grand que celui des BQ individuelles. Dans le cas des matériaux étudiés dans cette thèse, comme le niveau fondamental des excitons dans les boîtes est très éloigné de ceux de la CM et des barrières (plus de 450 et 650 meV, respectivement), la fuite des porteurs hors des îlots est négligeable à température de la pièce.

2. Transfert CM→BQ

Comme la couche de mouillage comporte un nombre très élevé d'états pour un volume du même ordre de grandeur que celui des îlots, elle peut capturer beaucoup plus de porteurs de charge excités dans la matrice que ceux-ci. L'efficacité du transfert des porteurs de la CM vers les BQ est donc de cruciale importance pour que la luminescence émanant de ces derniers soit d'intensité optimale. Nous avons cependant observé que l'alimentation en porteurs des BQ émettant sous environ 0,7 eV par la CM était négligeable. Nous avons attribué ce phénomène à la déformation négative importante aux abords des jonctions îlot-CM des plus grosses nanostructures, qui entraîne probablement l'amincissement de la couche plane à 1 MC dans ces

régions, ces dernières constituant ainsi des barrières d'énergie limitant l'accès aux BQ (voir section 5.2.1). L'émission aux énergies supérieures à 0,7 eV est donc favorisée par le transfert des porteurs initialement capturés par la couche de mouillage, en particulier pour des températures supérieures à 100 K (fuite des porteurs hors des îlots 2D de la CM) et, à basse température, dans les multicouches de faible période (la CM s'amincit sur les plans supérieurs).

3. Excitation des porteurs

Nous avons trouvé que pour des BQ émettant entre 0,6 et 0,8 eV, la diminution de l'intensité de la luminescence avec l'augmentation de la température et la sous-linéarité de sa dépendance en puissance était principalement causée par la recombinaison non-radiative des porteurs de charge suite à l'excitation des trous vers le niveau « éteint » hh2, à partir duquel les trous ne peuvent pas se recombiner avec les électrons dans le niveau fondamental (e1). Comme la séparation énergétique Δhh entre le niveau fondamental (hh1) et le premier niveau excité (hh2) des trous lourds diminue rapidement avec l'augmentation de la taille des BQ, ce mécanisme favorise également l'émission provenant des BQ les plus minces à température de la pièce, tout comme le mécanisme no. 2.

6.2 Discussion générale

L'objectif général de cette thèse était de mettre à profit l'auto-organisation des îlots pendant la croissance de multicouches afin d'améliorer les propriétés de l'émission optique des boîtes quantiques auto-assemblées, en particulier la largeur de bande spectrale et la stabilité en température. Une des avenues que nous voulions tester était la possibilité de rapprocher suffisamment les îlots alignés verticalement afin de générer un couplage électronique entre les BQ des différents plans. Nous avons déjà discuté en détail, aux chapitres 4 et 5, des mécanismes d'auto-organisation et du contrôle de l'arrangement tridimensionnel obtenu, ainsi que du comportement en température de la photoluminescence provenant des boîtes quantiques d'InAs/InP émettant dans la région spectrale 0,6 à 0,85 eV.

Nous souhaitons revenir ici sur quelques aspects que nous n'avons pas eu l'occasion d'approfondir précédemment. Premièrement, nous discutons de la nécessité pour l'analyse de nos résultats de PL des calculs utilisés pour découpler les contributions à l'émission de chacune des familles de BQ et des implications de leur extrême simplicité. Ensuite, nous revenons sur la

possibilité d'utiliser le couplage électronique pour la combinaison de matériaux que nous avons étudiée dans des applications technologiques. Finalement, suite aux conclusions des chapitres 4 et 5, nous recommandons un type d'organisation tridimensionnelle des îlots pour l'application aux lasers à BQ.

Calculs des niveaux d'énergie dans l'hétérostructure InAs/InP

En contraste avec les BQ d'InAs/InP plus minces émettant dans la région spectrale allant de 0,8 à 1,1 eV, pour lesquels il est possible d'observer une série de pics d'émission bien définis qui peuvent chacun être associés à une famille d'îlots de la même épaisseur, les spectres de luminescence émanant des boîtes quantiques de plus grande taille que nous avons étudiés sont larges et les contributions des différentes familles sont indiscernables. Une analyse basée sur la variation de l'intensité totale de la luminescence provenant des BQ en fonction de la température ne peut pas mener à l'identification des processus thermiquement activés favorisant la recombinaison non-radiative, car l'énergie d'activation moyenne trouvée alors n'est pas nécessairement significative et peut mener à des conclusions erronées. Il était donc essentiel de séparer les spectres en différentes contributions reliées à la taille des BQ, ce que nous avons fait grâce à des calculs négligeant le confinement latéral, c'est-à-dire en associant chaque famille de BQ à un puits quantique de même épaisseur dans un modèle à une particule basé sur l'approximation de la masse effective (les niveaux d'énergie des électrons et des trous sont calculés de manière indépendante).

Ainsi, nous avons pu associer à chacune des familles une énergie d'activation à la chute de l'intensité avec la température. Ces énergies d'activation ont par la suite montré un accord surprenant avec la valeur calculée pour la séparation Δhh entre les niveaux d'énergie hh1 et hh2 des trous lourds, ce qui nous a permis d'élaborer le modèle dynamique d'équations de fuite et de capture des porteurs de charge entre les différents éléments des hétérostructures (les BQ, la CM et les barrières).

Ce modèle à une particule implique cependant le traitement des porteurs de charge comme des paires électron-trou non corrélées. La question de la nature des particules élémentaires impliquées dans ces processus de transferts reste matière à débat dans la littérature. Le fait que nous puissions expliquer nos résultats grâce à l'excitation des trous vers le niveau hh2

indique que la dynamique des porteurs dans nos échantillons peut être décrite en considérant des paires de porteurs de charge indépendants.

Sachant que des calculs aussi simples permettent de reproduire les propriétés électroniques de nos matériaux de manière satisfaisante et peuvent ainsi contribuer à améliorer grandement la compréhension de nos résultats, nous pouvons maintenant les utiliser afin de prédire le comportement des hétérostructures quantiques et planifier de manière plus efficace les travaux expérimentaux.

Limites au couplage électronique vertical entre les boîtes quantiques

Les calculs (basés sur le même modèle) présentés à la fin du chapitre 5 (voir figure 5-23) révèlent que les fonctions d'onde évanescentes des porteurs de charge (des trous en particulier) ont, pour nos échantillons, une étendue très restreinte dans les barrières d'InP (moins de 3 nm pour un puits d'épaisseur ≥ 10 MC pour les électrons). Cela est cohérent avec nos résultats expérimentaux qui indiquent un couplage essentiellement négligeable entre les îlots pour une épaisseur nominale de la couche de séparation aussi faible que 4-5 nm. En effet, seulement les échantillons comprenant des couches d'InP d'épaisseur nominale de 2 à 3 nm montrent un comportement en photoluminescence qui pourrait être expliqué par l'interaction électronique entre les boîtes des différents plans (nous rappelons que la distance verticale entre les îlots est inférieure à l'épaisseur nominale de la couche de séparation).

Les îlots d'InAs(P)/InP de grande taille émettant dans la région spectrale s'étendant de 0,6 à 0,8 eV sont donc de mauvais candidats pour l'étude fondamentale du couplage électronique vertical entre les BQ de différents plans. Compte tenu de fait que la croissance de multicouches comprenant de nombreuses périodes n'est pas possible pour des couches de séparation très minces, nous proposons, à la section 6.3.1, une modification à cette hétérostructure qui augmenterait le couplage vertical entre les BQ.

Aussi, soulignons que l'utilisation du couplage vertical avec cette combinaison de matériaux n'est pas une avenue intéressante du point de vue technologique pour fabriquer des émetteurs. Les distances de séparation doivent en effet être tellement minces que la qualité des barrières est alors assurément affectée, ce qui diminue l'intensité de la luminescence, comme nous l'avons vu à la section 5.2.1. De plus, même si la recombinaison radiative est favorisée par le couplage dans les îlots les plus gros à basse température, l'importance relative de la

luminescence provenant de ces derniers diminue à 300 K à cause du peuplement aléatoire des niveaux.

Structure optimale pour l'application aux lasers à boîtes quantiques

Nos résultats expérimentaux et théoriques font clairement ressortir les défis associés à l'utilisation de BQ auto-assemblées dans les lasers à hétérostructures. D'une part, nous avons noté l'absence de couplage dans les structures pour lesquelles les îlots étaient séparés de plus de quelques nanomètres. D'autre part, la fabrication de structures très rapprochées n'est possible que dans le régime d'alignement vertical, qui est lui-même caractérisé par une augmentation progressive de la taille des îlots et par des déformations plastiques notables. Du point de vu des propriétés optiques, nous avons observé que la croissance de multicouches de BQ alignées contribuait à l'augmentation de l'intensité de la luminescence provenant de celles-ci à basse température. Cependant, cet avantage disparait autour de 100 K, température à laquelle les porteurs ne sont plus confinés dans les îlots 2D de la couche de mouillage.

Dans ces conditions, l'anti-alignement des îlots devrait donc être privilégié pour l'application aux lasers à BQ, malgré l'absence de couplage électronique. Ce régime de croissance mène à une uniformisation de la taille et de la distribution latérale des îlots. Dans ce régime de croissance, la taille moyenne ne change pas de manière significative d'un plan à l'autre, la qualité cristalline des barrières est préservée et un grand nombre de couches peut être déposé. De plus, la maximisation de la densité surfacique peut permettre de diminuer la distance de séparation minimale H^{cr} nécessaire à l'obtention de ce type d'alignement ($\alpha^{cr} \propto D^{-1}$), probablement à une valeur inférieure à 20 nm, afin de maximiser la densité volumique d'îlots.

6.3 Perspectives et recommandation

Nous terminons ce chapitre en suggérant différentes avenues pour la poursuite de ce travail, que nous avons séparées selon les trois champs d'intérêts suivants : la spectroscopie des hétérostructures quantiques (étude plus fondamentale), la science des matériaux et l'application aux dispositifs optoélectroniques.

6.3.1 Étude fondamentale des hétérostructures quantiques et spectroscopie

Hétérostructure pour l'étude du couplage

Pour obtenir un couplage électronique efficace entre les BQ de différents plans, nous avons vu à la section 5-4 qu'il fallait réduire la valeur de l'énergie de confinement des porteurs de charge. Nos calculs indiquent (voir figure 5-23) que l'utilisation d'îlots très minces, d'environ 5 MC d'épaisseur, permettrait d'augmenter l'étendue des fonctions d'onde des électrons dans la barrière d'environ un facteur deux par rapport à des BQ de 20 MC. Cette approche est cependant problématique pour deux raisons. Premièrement, il est n'est pas aisé de croître des îlots de petite taille avec une distribution aussi fine que ± 2 MC. De plus, on perd alors la possibilité de varier la taille des îlots de manière notable, ce qui limite considérablement la plage de conditions expérimentales pouvant être explorées.

Nous proposons donc, pour augmenter l'interaction entre les BQ de différents plans, d'utiliser une barrière d'$InGa_{0,47}As_{0,53}$, accordée au substrat d'InP, dont l'énergie de bande interdite (E_g = 0,813 eV) est considérablement plus faible que celle de l'InP. Ainsi, les conditions de croissance et la morphologie résultante des îlots devraient être sensiblement les mêmes que lorsque l'InAs est déposé directement sur l'InP, mais au niveau électronique, l'hétérostructure sera considérablement différente. En effet, en répétant les calculs présentés à la figure 5-23, mais pour des puits quantiques d'InAs/$InGa_{0,47}As_{0,53}$ (en utilisant les paramètres proposés par Vurgaftman [127][†††]), nous obtenons, pour toutes les épaisseurs de puits, que l'étendue de la probabilité de présence des deux types de porteurs dans la barrière est plus que deux fois plus importante que dans le cas de l'InAs/InP. En combinant cet effet avec la réduction de l'épaisseur des îlots, il serait probablement possible d'obtenir du couplage électronique dans les multicouches pour une plus gamme assez variée de séparations verticales et de tailles d'îlots.

[†††] Entre autres, Vurgaftman propose l'utilisation d'une correction quadratique (*bowing*) importante, de -0,38 eV, sur la variation de l'alignement des bandes de valence non contraintes (VBO) avec la composition y pour l'alliage ternaire $InGa_yAs_{1-y}$. L'utilisation d'une variation linéaire avec y donne des fonctions d'onde plus étendues pour les électrons (e1) et plus étroites pour les trous lourds (hh1) que le calcul utilisant la correction quadratique, dont les résultats sont présentés à la figure 6-1.

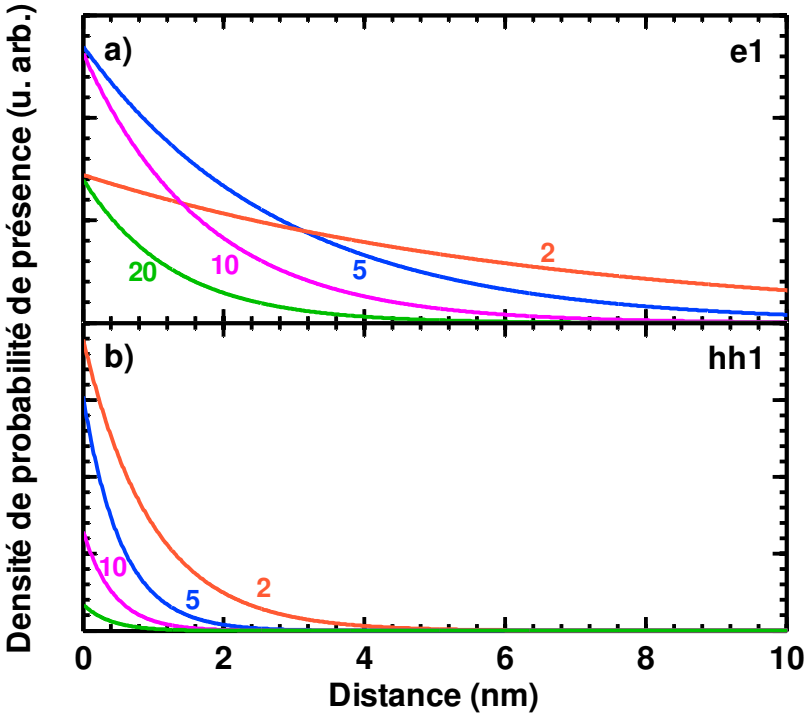


Figure 6-1 : Densité de probabilité de présence (fonction d'onde au carré) dans la barrière a) des électrons dans le niveau fondamental (e1) et b) des trous dans le niveau fondamental (hh1) pour différentes épaisseurs *L* de puits quantiques d'InAs/ $InGa_{0,47}As_{0,53}$ (indiquées en monocouches à côté de la courbe correspondante). Les puits quantiques s'étendent entre -*L* et 0.

Interaction couche de mouillage/boîtes quantiques

Il serait également intéressant de mesurer la portion de porteurs se recombinant dans les boîtes quantiques capturés directement par ces dernières (par rapport à celles transitant par la CM), en fonction de leur taille. En effet, nous avons vu, au chapitre 5, que le transfert des porteurs de la couche de mouillage vers les BQ plus épaisses était inefficace. Des mesures de photoluminescence par excitation, pour lesquelles on mesure l'intensité de la luminescence à une énergie fixe en fonction de l'énergie de la source d'excitation, permettraient de déterminer de manière plus directe les différents parcours qu'il est possible pour les porteurs d'emprunter afin de s'acheminer vers les BQ d'une taille particulière.

6.3.2 Science des matériaux et croissance

Impact de l'introduction d'oxygène dans le réacteur sur la cinétique de croissance

Nous avons vu que l'introduction de traces d'oxygène peut être utilisé comme paramètre de contrôle supplémentaire de la morphologie des îlots auto-assemblés et qu'en plus, la qualité cristalline des échantillons et leur luminescence n'en sont pas affectées de manière notable. Afin d'améliorer notre compréhension de l'effet de l'oxygène sur la cinétique des atomes sur la surface de croissance, il faudrait procéder à une étude plus systématique du phénomène, en introduisant de l'oxygène de manière contrôlée dans le réacteur durant le dépôt. Selon nos observations, nous avons émis l'hypothèse que la perte de matériau survient principalement durant l'interruption de croissance, suite à la désorption d'un composé volatil contenant de l'indium et de l'oxygène; il en résulterait que la perte d'indium serait amplifiée en allongeant le temps de recuit de la surface ou en diminuant de manière substantielle (d'un ordre de grandeur) le taux de croissance.

Ingénierie des multicouches complexes

Nous avons vu que le nombre de multicouches qu'il est possible de déposer dans le régime d'organisation aligné est limité. Un travail supplémentaire est nécessaire afin d'évaluer la manière la plus efficace d'empiler les îlots. En fait, on pourrait entre autres réduire la couverture d'InAs d'un plan à l'autre afin d'éliminer l'augmentation graduelle de la taille des îlots à mesure qu'on ajoute des couches. On pourrait aussi évaluer si l'empilement de groupes de quelques couches d'îlots très rapprochées, séparées d'une couche d'InP plus épaisse, pourrait mener à des multicouches de bonne qualité cristalline avec une densité volumique d'îlots très élevée.

6.3.3 Application aux lasers à boîtes quantiques

Obtention d'une source émettant à une longueur d'onde de 1,55 µm

Il serait possible de centrer la luminescence des BQ autour de la longueur d'onde 1,55 µm (0,8 eV) à température ambiante en diminuant la couverture d'InAs ou encore en réduisant la durée de l'interruption de croissance suivant le dépôt de la couche mince, de manière à obtenir des îlots plus minces. Cependant, nous avons vu que pour de petits îlots, non seulement la distribution en taille est large, mais elle est souvent bimodale. En outre, les énergies d'émission sont assez éloignées, dans cette gamme de tailles, pour une différence d'épaisseur d'une

monocouche (la variation de l'énergie d'émission e1-hh1 varie rapidement en fonction de la famille de BQ (voir figure 5-2)).

Selon nos calculs, l'augmentation de la composition de phosphore dans les BQ à $x \approx 0{,}3$ permettrait d'obtenir une énergie d'émission située entre 0,77 et 0,83 eV à température ambiante pour une distribution incluant les familles 15 à 25. La largeur de bande ainsi obtenue serait beaucoup plus étroite. Par contre, comme le désaccord de maille dans ce cas est assez faible (déformation de -2,2%), la formation d'îlots est assez improbable pour cette combinaison de matériaux, si on dépose directement une couche d'$InAs_{0,7}P_{0,3}$. Une meilleure stratégie serait de déposer une couche mince d'InAs (qui résulte généralement en des îlots d'$InAs_{1-x}P_x$ d'une composition $x \approx 0{,}1$) et d'amplifier l'échange As/P en effectuant l'interruption de croissance sous flux de phosphore plutôt que d'arsenic.

Cependant, comme il est possible que ces îlots ne soient pas efficacement alimentés par la couche de mouillage et que l'interaction avec les niveaux excités hh2 y serait plus importante que pour les îlots de plus petite taille avec $x \approx 0{,}1$ émettant autour de 0,8 eV, il est nécessaire d'explorer les deux types de structures (et les hétérostructures intermédiaires), afin de déterminer pour laquelle l'intensité à 0,8 eV est la plus grande à température ambiante. En outre, nous avons vu au chapitre 5 que la sous-linéarité de l'intensité de la luminescence en fonction de la densité de porteurs excités injectés dans la région active augmente avec la diminution de Δhh = hh2 - hh1, ce qui représente un autre désavantage lié à l'augmentation de la concentration de phosphore.

RÉFÉRENCES

1. Y. Arakawa et H. Sakaki. "Multidimensional quantum well laser and temperature dependence of its threshold current." *Applied Physics Letters* **40** : 939-941, 1982.

2. V. Ryzhii. "The theory of quantum-dot infrared phototransistors." *Semiconductor Science and Technology* **11** : 759-765, 1996.

3. M.A. Kastner. "The single-electron transistor." *Reviews of Modern Physics* **64** : 849-858, 1992.

4. K. Yano, T. Ishii, T. Hashimoto, T. Kobayashi, F. Murai *et al.* "Room-temperature single-electron memory." *IEEE Transactions on Electron Devices* **41** : 1628-1638, 1994.

5. D. Klotzkin, K. Kamath et P. Bhattacharya. "Quantum capture times at room temperature in high-speed $In_{0.4}Ga_{0.6}As$-GaAs self-organized quantum-dot lasers." *IEEE Photonics Technology Letters* **9** : 1301-1303, 1997.

6. Innolume. "Innolume GmbH expands quantum-dot product family: Innolume GmbH announces further progress in quantum-dot SOAs." *Innolume GmbH*, 2007. Consulté le 5 April 2007, tiré de www.innolume.com.

7. H. Marchand, P. Desjardins, S. Guillon, J.-E. Paultre, Z. Bougrioua *et al.* "Metalorganic vapor phase epitaxy of coherent self-assembled InAs nanometer-sized islands in InP(001)." *Applied Physics Letters* **71** : 527-529, 1997.

8. S. Frechengues, V. Drouot, N. Bertru, B. Lambert, S. Loualiche *et al.* "Self-organized InAs islands on InP(311)B substrates emitting around 1.55 µm." *Journal of Crystal Growth* **201** : 1180-1185, 1999.

9. Y.F. Li, X.L. Ye, B. Xu, F.Q. Liu, D. Ding *et al.* "Room temperature 1.55 µm emission from InAs quantum dots grown on (001)InP substrate by molecular beam epitaxy." *Journal of Crystal Growth* **218** : 451-454, 2000.

10. S. Anantathanasarn, R. Notzel, P.J. van Veldhoven, F.W.M. van Otten, Y. Barbarin *et al.* "Wavelength controlled InAs/InP quantum dots for telecom laser applications." *Microelectronics Journal* **37** : 1461-1467, 2006.

11. S. Sanguinetti , M. Padovani, M. Gurioli, E. Grilli, M. Guzzi, A. Vinattieri *et al.* "Study of

GaAs spacer layers in InAs/GaAs vertically aligned quantum dot structures". 2000 E-MRS Spring Conference, Symposium F: Thin Films Epitaxial Growth and Nanostructures. Strasbourg, France. *Thin Solid Films* **380** : 224-226, 2000.

12. A. Weber, O. Gauthier-Lafaye, F.H. Julien, J. Brault, M. Gendry *et al.* "Strong normal-incidence infrared absorption in self-organized InAs/InAlAs quantum dots grown on InP(001)." *Applied Physics Letters* **74** : 413-415, 1999.

13. P.D. Wang, C.M. Sotomayor Torres, H. McLelland et C.R. Stanley. "Phonon Raman scattering in nanostructured multiple quantum wells." *Superlattices and Microstructures* **12** : 469-472 , 1992.

14. J. Phillips. "Evaluation of the fundamental properties of quantum dot infrared detectors." *Journal of Applied Physics* **91** : 4590-4594, 2002.

15. L.V. Asryan et R.A. Suris. "Inhomogeneous line broadening and the threshold current density of a semiconductor quantum dot laser." *Semiconductor Science and Technology* **11** : 554-567, 1996.

16. J. Tersoff, C. Teichert et M.G. Lagally. "Self-organization in growth of quantum dot superlattices." *Physical Review Letters* **76** : 1675-1678, 1996.

17. M.K. Zundel, A.P. Specht, K. Eberl, N.Y. Jin-Phillip et F. Phillipp. "Structural and optical properties of vertically aligned InP quantum dots." *Applied Physics Letters* **71** : 2972-2974, 1997.

18. E. Mateeva, P. Sutter, J.C. Bean et M.G. Lagally. "Mechanism of organization of three-dimensional islands in SiGe/Si multilayers." *Applied Physics Letters* **71** : 3233-3235, 1997.

19. G. Springholz, V. Holy, M. Pinczolits et G. Bauer. "Self-organized growth of three-dimensional quantum-dot crystals with fcc-like stacking and a tunable lattice constant." *Science* **282** : 734-737, 1998.

20. G. Springholz, M. Pinczolits, P. Mayer, V. Holy, G. Bauer *et al.* "Tuning of vertical and lateral correlations in self-organized PbSe/$Pb_{1-x}Eu_xTe$ quantum dot superlattices." *Physical Review Letters* **84** : 4669-4672, 2000.

21. X.-D. Wang, N. Liu, C.K. Shih, S. Govindaraju et A.L.Jr. Holmes. "Spatial correlation-

anticorrelation in strain-driven self-assembled InGaAs quantum dots." *Applied Physics Letters* **85** : 1356-1358, 2004.

22. O. Kermarrec, Y. Campidelli et D. Bensahel. "ABAB organization of Ge/Si(001) islands in multiplanes grown with low pressure chemical vapor deposition." *Journal of Applied Physics* **96** : 6175-6182, 2004.

23. N. Chauvin, B. Salem, G. Bremond, C. Bru-Chevallier, G. Guillot *et al.* "Photoluminescence studies of stacked InAs/InP quantum sticks." *Journal of Crystal Growth* **275** : e2327-2331, 2005.

24. G.S. Solomon, J.A. Trezza, A.F. Marshall et J.S.Jr. Harris. "Vertically aligned and electronically coupled growth induced InAs islands in GaAs." *Physical Review Letters* **76** : 952-955, 1996.

25. A.E. Zhukov, V.M. Ustinov, A.R. Kovsh, A.Yu. Egorov, N.A. Maleev *et al.* "Control of the emission wavelength of self-organized InGaAs quantum dots: main achievements and present status." *Semiconductor Science and Technology* **14** : 575-581, 1999.

26. M. Colocci, A. Vinattieri, L. Lippi, F. Bogani, M. Rosa-Clot *et al.* "Controlled tuning of the radiative lifetime in InAs self-assembled quantum dots through vertical ordering." *Applied Physics Letters* **74** : 564-566, 1999.

27. Y. Suzuki, T. Kaizu et K. Yamaguchi. "Controlled stacking growth of uniform InAs quantum dots by molecular beam epitaxy." 11th International Conference on Modulated Semiconductor Structures. Nara, Japan. *Physica E* **21** : 555-559, 2004.

28. J. Brault, M. Gendry, G. Grenet, G. Hollinger, Y. Desieres *et al.* "Alloying effects in self-assembled InAs/InP dots." *Journal of Crystal Growth* **201-202** : 1176-1179, 1999.

29. Q.D. Zhuang, S.F. Yoon et H.Q. Zheng. "Growth and emission tuning of InAs/InP quantum dots superlattice." *Journal of Crystal Growth* **227-228** : 1084-1088, 2001.

30. H. Marchand, P. Desjardins, S. Guillon, J.-E. Paultre, Z. Bougrioua *et al.* "Metalorganic vapor phase epitaxial growth and structural characterization of self-assembled InAs nanometer-sized islands on InP(001)." *Journal of Electronic Materials* **26** : 1205-1213, 1997.

31. M. Taskinen, M. Sopanen, H. Lipsanen, J. Tulkki, T. Tuomi *et al.* "Self-organized InAs islands on (100) InP by metalorganic vapor-phase epitaxy." *Surface Science* **376** : 60-68, 1997.

32. Sukho Yoon, Youngboo Moon, Tae-Wan Lee, Euijoon Yoon et Young Dong Kim. "Effects of As/P exchange reaction on the formation of InAs/InP quantum dots." *Applied Physics Letters* **74** : 2029-2031, 1999.

33. S. Fafard, Z. Wasilewski, J. McCaffrey et S. Raymond . "InAs self-assembled quantum dots on InP by molecular beam epitaxy." *Applied Physics Letters* **68** : 991-993, 1996.

34. V.M. Ustinov, E.R. Weber, S. Ruvimov, Z. Liliental-Weber, A.E. Zhukov *et al.* "Effect of matrix on InAs self-organized quantum dots on InP substrate." *Applied Physics Letters* **72** : 362-364, 1998.

35. Hanxuan Li, Ju Wu, Bo Xu, Jiben Liang et Zhanguo Wang. "Ordered InAs quantum dots in InAlAs matrix on (001) InP substrates grown by molecular beam epitaxy." *Applied Physics Letters* **72** : 2123-2125, 1998.

36. A. Ponchet, A. Le Corre, H. L'Haridon, B. Lambert et S. Salaun. "Relationship between self-organization and size of InAs islands on InP(001) grown by gas-source molecular beam epitaxy." *Applied Physics Letters* **67** : 1850-1852, 1995.

37. K. Nishi, M. Yamada, T. Anan, A. Gomyo et S. Sugou. "Long-wavelength lasing from InAs self-assembled quantum dots on (311) B InP." *Applied Physics Letters* **73** : 526-528, 1998.

38. P.J. Poole, J. McCaffrey, R.L. Williams, J. Lefebvre et D. Chithrani. "Chemical beam epitaxy growth of self-assembled InAs/InP quantum dots." *Journal of Vacuum Science and Technology B* **19** : 1467-1470, 2001.

39. W. Seifert, N. Carlsson, M. Miller, M.-E. Pistol, L. Samuelson *et al.* "In-situ growth of quantum dot structures by the Stranski-Krastanow growth mode." *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **33** : 423-471, 1996.

40. S. Franchi, G. Trevisi, L. Seravalli et P. Frigeri. "Quantum dot nanostructures and molecular beam epitaxy." *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **47** : 166, 2003.

41. A. Ponchet, A. Le Corre, H. L`Haridon, B. Lambert, S. Salaun *et al.* "Structural aspects of the growth of InAs islands on InP substrate." *Solid-State Electronics* **40** : 615-619, 1996.

42. C.A.C. Mendonca, E. Laureto, M.J.S.P. Brasil, M.A. Cotta, M.M.G. Carvalho *et al.* "On the optical properties of InAs/InP systems: the role of two-dimensional structures and three-dimensional islands." *Applied Physics Letters* **72** : 1015-17, 1998.

43. G.H. Gilmer et M.H. Grabow. "Models of thin film growth modes." *Journal of Metals* **39** : 19-23, 1987.

44. R. Leon, C. Lobo, T.P. Chin, J.M. Woodall, T.P. Chin *et al.* "Self-forming InAs/GaP quantum dots by direct island growth." *Applied Physics Letters* **72** : 1356-1358, 1998.

45. R. Heitz, N.N. Ledentsov, D. Bimberg, A.Yu. Egorov, M.V. Maximov *et al.* "Optical properties of InAs quantum dots in a Si matrix." *Applied Physics Letters* **74** : 1701-1703, 1999.

46. L. Ratke et P. Voorhees. *Growth and coarsening : Ostwald ripening in material processing*. Berlin : Springer, 295 p., 2002.

47. M. Krishnamurthy, J.S. Drucker et J.A. Venables. "Microstructural evolution during the heteroepitaxy of Ge on vicinal Si(100)." *Journal of Applied Physics* **69** : 6461-6471, 1991.

48. F.K. LeGoues, M.C. Reuter, J. Tersoff, M. Hammar et R.M. Tromp. "Cyclic growth of strain-relaxed islands." *Physical Review Letters* **73** : 300-303, 1994.

49. A. Madhukar, Q. Xie, P. Chen et A. Konkar. "Nature of strained InAs three-dimensional island formation and distribution on GaAs(100)." *Applied Physics Letters* **64** : 2727-2729, 1994.

50. G. Abstreiter, P. Schittenhelm, C. Engel, E. Silveira, A. Zrenner, D. Meertens *et al.* "Growth and characterization of self-assembled Ge-rich islands on Si". Ninth International Winterschool on New Developments in Solid State Physics. UK. *Semiconductor Science and Technology* **11** : 1521-1528, 1996-.

51. V.G. Dubrovskii, G.E. Cirlin, Yu.G. Musikhin, Yu.B. Samsonenko, A.A. Tonkikh *et al.* "Effect of growth kinetics on the structural and optical properties of quantum dot ensembles." *Journal of Crystal Growth* **267** : 47-59, 2004.

52. A. Raab et G. Springholz. "Controlling the size and density of self-assembled PbSe quantum dots by adjusting the substrate temperature and layer thickness." *Applied Physics Letters* **81** : 2457-2459, 2002.

53. C. Paranthoen, N. Betru, C. Platz, P. Caroff, O. Dehaese *et al.* "Formation of InAs islands on InP(311)B surface by molecular beam epitaxy." *Journal of Crystal Growth* **257** : 104-109, 2003.

54. B. Bansal, M.R. Gokhale, A. Bhattacharya et B.M. Arora. "Growth kinetics effects on self-assembled InAs/InP quantum dots." *Applied Physics Letters* **87** : 203104-1-3, 2005.

55. M. Meixner, E. Scholl, V.A. Shchukin et D. Bimberg. "Self-assembled quantum dots: Crossover from kinetically controlled to thermodynamically limited growth." *Physical Review Letters* **87** : 236101, 2001.

56. M. Meixner, R. Kunert et E. Scholl. "Control of strain-mediated growth kinetics of self-assembled semiconductor quantum dots." *Physical Review B* **67** : 195301, 2003.

57. L. Gonzalez, J.M. Garcia, R. Garcia, F. Briones, J. Martinez-Pastor *et al.* "Influence of buffer-layer surface morphology on the self-organized growth of InAs on InP(001) nanostructures." *Applied Physics Letters* **76** : 1104-1106, 2000.

58. Haeyeon Yang, P. Ballet et G.J. Salamo. "Formation of quantum wires and dots on InP(001) by As/P exchange." *Journal of Applied Physics* **89** : 7871-7874, 2001.

59. Benzhong Wang, Fanghai Zhao, Yuheng Peng, Zhi Jin, Yudong Li *et al.* "Self-organized InAs quantum dots formation by As/P exchange reaction on (001) InP substrate." *Applied Physics Letters* **72** : 2433-2435, 1998.

60. Q.D. Zhuang, S.F. Yoon et H.Q. Zheng. "Arsenic/phosphorus exchange and wavelength tuning of in situ annealed InAs/InP quantum dot superlattice." *Solid State Communications* **117** : 465-469, 2001.

61. P.J. Poole, R.L. Williams, J. Lefebvre et S. Moisa. "Using As/P exchange processes to modify InAs/InP quantum dots." *Journal of Crystal Growth* **257** : 89-96, 2003.

62. A. Michon, I. Sagnes, G. Patriarche, G. Beaudoin, M.N. Merat-Combes *et al.* "Effect of cap-layer growth rate on morphology and luminescence of InAs/InP(001) quantum dots

grown by metal-organic vapor phase epitaxy." *Journal of Applied Physics* **100** : 33508, 2006.

63. A. Konkar, A. Madhukar et P. Chen. "Stress-engineered spatially selective self-assembly of strained InAs quantum dots on nonplanar patterned GaAs(001) substrates." *Applied Physics Letters* **72** : 220-222, 1998.

64. G. Jin, J.L. Liu, Y.H. Luo et K.L. Wang. "Control of the arrangement of self-organized Ge dots on patterned Si(001) substrates." *Thin Solid Films* **369** : 49-54, 2000.

65. T.I. Kamins et R.S. Williams. "Lithographic positioning of self-assembled Ge islands on Si(001)." *Applied Physics Letters* **71** : 1201-1203, 1997.

66. S. Kohmoto, H. Nakamura, S. Nishikawa et K. Asakawa. "Three-dimensional site control of self-organized InAs quantum dots by *in situ* scanning tunneling probe-assisted nanolithography and molecular beam epitaxy." *Journal of Vacuum Science and Technology B* **20** : 762-765, 2002.

67. C. Teichert, C. Hofer, K. Lyutovich, M. Bauer et E. Kasper. "Interplay of dislocation network and island arrangement in SiGe films grown on Si(001)." 2000 E-MRS Spring Conference, Symposium F: Thin Films Epitaxial Growth and Nanostructures. Strasbourg, France. *Thin Solid Films* **380** : 25-28, 2000.

68. O.G. Schmidt, C. Deneke, S. Kiravittaya, R. Songmuang, H. Heidemeyer *et al.* "Self-assembled nanoholes, lateral quantum-dot molecules, and rolled-up nanotubes." *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **8** : 1025-1034, 2002.

69. Qianghua Xie, A. Madhukar, Ping Chen et N.P. Kobayashi. "Vertically self-organized InAs quantum box islands on GaAs(100)." *Physical Review Letters* **75** : 2542-2545, 1995.

70. A. Dunbar, M. Halsall, P. Dawson, U. Bangert, M. Miura *et al.* "The effect of strain field seeding on the epitaxial growth of Ge islands on Si(001)." *Applied Physics Letters* **78** : 1658-1660, 2001.

71. V. Holy, G. Springholz, M. Pinczolits et G. Bauer. "Strain induced vertical and lateral correlations in quantum dot superlattices." *Physical Review Letters* **83** : 356-359 , 1999.

72. S.S. Quek et G.R. Liu. "Effects of elastic anisotropy on the self-organized ordering of

quantum dot superlattices." *Nanotechnology* **14** : 752-764, 2003.

73. M. Gutiérrez, M. Herrera, D. Gonzįlez, R. Garcķa et M. Hopkinson. "Role of elastic anisotropy in the vertical alignment of In(Ga)As quantum dot superlattices." *Applied Physics Letters* **88** : 193118, 2006.

74. L. Ouattara, J.M. Ulloa, A. Mikkelsen, E. Lundgren, P.M. Koenraad *et al.* "Correlation lengths in stacked InAs quantum dot systems studied by cross-sectional scanning tunnelling microscopy." *Nanotechnology* **18** : 145403, 2007.

75. V.A. Shchukin, D. Bimberg, V.G. Malyshkin et N.N. Ledentsov. "Vertical correlations and anticorrelations in multisheet arrays of two-dimensional islands." *Physical Review B* **57** : 12262-12274, 1998.

76. M. Meixner et E. Scholl. "Kinetically enhanced correlation and anticorrelation effects in self-organized quantum dot stacks." *Physical Review B* **67** : 121202, 2003.

77. Q.X. Pei, C. Lu et Y.Y. Wang. "Effect of elastic anisotropy on the elastic fields and vertical alignment of quantum dots." *Journal of Applied Physics* **93** : 1487-1492, 2003.

78. P. Sutter, E. Mateeva-Sutter et L. Vescan. "Oblique stacking of three-dimensional dome islands in Ge/Si multilayers." *Applied Physics Letters* **78** : 1736-1738, 2001.

79. P. Miska, J. Even, C. Paranthoen, O. Dehaese, A. Jbeli *et al.* "Vertical electronic coupling between InAs/InP quantum-dot layers emitting in the near-infrared range." *Applied Physics Letters* **86** : 111905, 2005.

80. Yu.I. Mazur, Zh.M. Wang, G.G. Tarasov, V.P. Kunets, G.J. Salamo *et al.* "Tailoring of high-temperature photoluminescence in InAs/GaAs bilayer quantum dot structures." *Journal of Applied Physics* **98** : 53515, 2005.

81. E.C. Le Ru, A.J. Bennett, C. Roberts et R. Murray. "Strain and electronic interactions in InAs/GaAs quantum dot multilayers for 1300 nm emission." *Journal of Applied Physics* **91** : 1365-1370, 2002.

82. D.Y. Oberli, J. Shah, T.C. Damen, C.W. Tu, T.Y. Chang *et al.* "Direct measurement of resonant and nonresonant tunneling times in asymmetric coupled quantum wells." *Physical Review B* **40** : 3028-3031, 1989.

83. M.O. Lipinski, H. Schuler, O.G. Schmidt, K. Eberl et N.Y. Jin-Phillipp. "Strain-induced material intermixing of InAs quantum dots in GaAs." *Applied Physics Letters* **77** : 1789-1791, 2000.

84. E.C. Le Ru, U. Marchioni, A. Bennett, P.B. Joyce, T.S. Jones *et al.* "Photoluminescence characterization of InAs/GaAs quantum dot bilayers." *Materials Science and Engineering B* **88** : 164-167, 2002.

85. M.J. da Silva et A.A. Quivy. "Anomalous blueshift in vertically coupled InAs/GaAs quantum dots using InGaAs strain-reducing layers". 10th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics, 22-27 April 2001. Guaruja, Brazil. *Brazilian Journal of Physics* **32** : 290-2, 2002.

86. P. Frigeri, A. Bosacchi, S. Franchi, P. Allegri et V. Avanzini. "Vertically stacked quantum dots grown by ALMBE and MBE." Molecular Beam Epitaxy 1998. Tenth International Conference, 31 Aug.-4 Sept. 1998. Cannes, France. *Journal of Crystal Growth* **201-202** : 1136-1138, 1999.

87. Y.P. Varshni . "Temperature dependence of the energy gap in semiconductors." *Physica* **34** : 149-154, 1967.

88. L. Vina, S. Logothetidis et M. Cardona. "Temperature dependence of the dielectric function of germanium." *Physical Review B* **30** : 1979-1991, 1984.

89. S. Fafard *et al.* "Temperature effects on the radiative recombination in self-assembled quantum dots." *Surface Science* **361-362** : 778-782, 1996.

90. Z.Y. Xu, Z.D. Lu, X.P. Yang, Z.L. Yuan, B.Z. Zheng *et al.* "Carrier relaxation and thermal activation of localized excitons in self-organized InAs multilayers grown on GaAs substrates." *Physical Review B* **54** : 11528-11531, 1996.

91. S. Sanguinetti , M. Henini, M.G. Alessi, M. Capizzi, P. Frigeri *et al.* "Carrier thermal escape and retrapping in self-assembled quantum dots." *Physical Review B* **60** : 8276-8283, 1999.

92. R. Heitz, I. Mukhametzhanov, A. Madhukar, A. Hoffmann et D. Bimberg. " Temperature dependent optical properties of self-organized InAs/GaAs quantum dots." *Journal of Electronic Materials* **28** : 520-527, 1999.

93. P. Dawson, O. Rubel, S.D. Baranovskii, K. Pierz, P. Thomas *et al.* "Temperature-dependent optical properties of InAs/GaAs quantum dots: independent carrier versus exciton relaxation." *Physical Review B* **72** : 235301, 2005.

94. E.C. Le Ru, J. Fack et R. Murray. "Temperature and excitation density dependence of the photoluminescence from annealed InAs/GaAs quantum dots." *Physical Review B* **67** : 245318, 2003.

95. Z.M. Fang, K.Y. Ma, D.H. Jaw, R.M. Cohen et G.B. Stringfellow. "Photoluminescence of InSb, InAs, and InAsSb grown by organometallic vapor phase epitaxy." *Journal of Applied Physics* **67** : 7034-7039, 1990.

96. Q. Gong, R. Notzel, P.J. van Veldhoven, T.J. Eijkemans et J.H. Wolter. "InAs/InP quantum dots emitting in the 1.55 µm wavelength region by inserting submonolayer GaP interlayers." *Applied Physics Letters* **85** : 1404-1406, 2004.

97. D.R. Storch, R.P.Jr. Schneider et B.W. Wessels. "Temperature dependent photoluminescent properties of InAsxP1-x/InP strained-layer quantum wells." *Journal of Applied Physics* **72** : 3041-3045, 1992.

98. L. Landin *et al.* "Optical investigation of InAs/InP quantum dots at different temperatures and under electric field." *Thin Solid Films* **364** : 161-164, 2000.

99. B. Alen, Juan Martinez-Pastor, A. Garcia-Cristobal, L. Gonzalez et J.M. Garcia. "Optical transitions and excitonic recombination in InAs/InP self-assembled quantum wires." *Applied Physics Letters* **78** : 4025-4027, 2001.

100. M.C. Hanna, Z.H. Lu, A.F. Cahill, M.J. Heben et A.J. Nozik. "Growth of GaAs/AlGaAs quantum dots using self-organized InP stressors." *Optoelectronic Materials: Ordering, Composition Modulation, and Self-Assembled Structures.* **14** : 129-134, 1996.

101. B. Salem, T. Benyattou, G. Guillot, C. Bru-Chevallier , G. Bremond *et al.* "Strong carrier confinement and evidence for excited states in self-assembled InAs quantum islands grown on InP(001)." *Physical Review B* **66** : 193305-1-4, 2002.

102. S. Sanguinetti, M. Padovani, M. Gurioli, E. Grilli, M. Guzzi *et al.* "Carrier transfer and photoluminescence quenching in InAs/GaAs multilayer quantum dots." *Applied Physics Letters* **77** : 1307-1309, 2000.

103. B. Ilahi, L. Sfaxi, F. Hassen, L. Bouzaiene, H. Maaref *et al.* "Spacer layer thickness effects on the photoluminescence properties of InAs/GaAs quantum dot superlattices." *Physica Status Solidi A* **199** : 457-463, 2003.

104. J.J. Yoon, S.I. Jung, H.J. Park, H.K. Suh, M.H. Jeon *et al.* "Time-resolved photoluminescence spectroscopy of InAs quantum dots on InP with various InAlGaAs barrier thicknesses." *Physica E* **26** : 207-211, 2005.

105. G.B. Stringfellow. *Organometallic vapor-phase epitaxy: theory and practice*. Boston : Academic Press, 398 p., 1989.

106. P. Cova, R.A. Masut, J.F. Currie, A. Bensaada, R. Leonelli et C. Anh Tran. "Parameter effects on the epitaxial growth of InP for low pressure MOCVD". Fifth Canadian Semiconductor Technology Conference. Ottawa, Canada. *Canadian Journal of Physics* **69** : 412, 1991.

107. C.A. Tran, J.T. Graham, J.L. Brebner et R.A. Masut. "Interfaces of InAsP/InP multiple quantum wells grown by metalorganic vapor phase epitaxy." *Journal of Electronic Materials* **23** : 1291-1296, 1994.

108. D.B. Williams et C.B. Carter. *Transmission Electron Microscopy*. New York : Kluwer Academic/Plenium Publishers, 729 p., 1996.

109. K. Ozasa, Y. Aoyagi, M. Iwaki et H. Kurata. "Facets, indium distribution, and lattice distortion of InGaAs/GaAs quantum dots observed by three-dimensional scanning transmission electron microscope." *Journal of Applied Physics* **94** : 313-317, 2003.

110. O.G. Schmidt, K. Eberl, O. Kienzle, F. Ernst, S. Christiansen et H.P. Strunk. "Reduced critical thickness and photoluminescence line splitting in multiple layers of self-assembled Ge/Si islands." Third International Conference on Low Dimensional Structures and Devices. Switzerland. *Material Science and Engineering B* **74** : 248-252, 2000.

111. P.N. Keating. "Effect of invariance requirements on the elastic strain energy of crystals with application to the diamond structure." *Physical Review* **145** : 637, 1966.

112. J.L. Martins et A. Zunger. "Bond lengths around isovalent impurities and in semiconductor solid solutions." *Physical Review B* **30** : 6217-6220, 1984.

113. A. Raab, R.T. Lechner et G. Springholz. "Growth temperature and coverage dependence of vertical and lateral ordering in self-assembled PbSe quantum-dot superlattices." *Physical Review B* **67** : 165321, 2003.

114. E. Pan, Yu Zou, P.W. Chung et Yan Zhang. "Interlayer correlation of embedded quantum-dot arrays through their surface strain energy distributions." *Physical Review B* **80** : 073302, 2009.

115. G. Gélinas *et al.* "Carrier thermal escape in families of InAs/InP self-assembled quantum dots." *Physical Review B* **81** : 235426, 2010.

116. G. Bastard. *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures*. John Wiley & Sons, 357 p., 1990.

117. D. Frankland, R.A. Masut et R. Leonelli. "Growth and characterization of InAs on (100) InP ultrathin single quantum wells using tertiarybutylarsine and tertiarybutylphosphine." *Journal of Vacuum Science and Technology, Part A* **20** : 1132-1134, 2002.

118. A. Lanacer, N. Shtinkov, P. Desjardins, R.A. Masut et R. Leonelli. "Optical emission from InAs/InP self-assembled quantum dots: Evidence for As/P intermixing." *Semiconductor Science and Technology* **22** : 1282-1286, 2007.

119. C. Dion, P. Desjardins, N. Shtinkov, M.D. Robertson, F. Schiettekatte *et al.* "Intermixing during growth of InAs self-assembled quantum dots in InP: a photoluminescence and tight-binding investigation." *Physical Review B* **77** : 075338, 2008.

120. B. Bansal, M.R. Gokhale, A. Bhattacharya et B.M. Arora. "Tuning and understanding the emission characteristics of MOVPE-grown self-assembled InAs/InP quantum dots." *Journal of Crystal Growth* **298** : 586-590, 2007.

121. B. Salem, J. Olivares, J. Brault, C. Monat, M. Gendry *et al.* "Optical anisotropy and photoluminescence temperature dependence for self-assembled InAs quantum islands grown on vicinal (001) InP substrates." *Microelectronics Journal* **33** : 579-582, 2002.

122. H. Chouaib, N. Chauvin, C. Bru-Chevallier, C. Monat, P. Regreny *et al.* "Photoreflectance spectroscopy of self-organized InAs/InP(0 0 1) quantum sticks emitting at 1.55 µm." *Applied Surface Science* **253** : 90-94, 2006.

123. A. Lévesque, N. Shtinkov, R.A. Masut et P. Desjardins. "Self-organization of InAs/InP quantum dot multilayers: pseudophase diagram describing the transition from aligned to antialigned structures." *Physical Review Letters* **100** : 046101, 2008.

124. G. Bacher, H. Schweizer, J. Kovac, A. Forchel, H. Nickel *et al.* "Influence of barrier height on carrier dynamics in strained InxGa1-xAs/GaAs quantum wells." *Physical Review B* **43** : 9312-9315, 1991.

125. E.M. Daly, T.J. Glynn, J.D. Lambkin, L. Considine et S. Walsh. "Behavior of $In_{0.48}Ga_{0.52}P/(Al_{0.2}Ga_{0.8})_{0.52}In_{0.48}P$ quantum-well luminescence as a function of temperature." *Physical Review B* **52** : 4696-4699, 1995.

126. N. Shtinkov, P. Desjardins, R.A. Masut et S.J. Vlaev. "Lateral confinement and band mixing in ultrathin semiconductor quantum wells with steplike interfaces." *Physical Review B* **70** : 155302, 2004.

127. I. Vurgaftman , J.R. Meyer et L.R. Ram-Mohan. "Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys." *Journal of Applied Physics* **89** : 5815-5875, 2001.

128. H. Folliot, S. Loualiche, B. Lambert, V. Drouot et A. LeCorre. "Effects of interface-layers composition and strain distribution on the optical transitions of InAs quantum dots on InP." *Physical Review B* **58** : 10700-10704, 1998.

129. G.E. Pikus et G.L. Bir. "Deformation potential theory of semi-conductors with complex band structure." *Fizika Tverdogo Tela* **2** : 2287-2300, 1960.

130. M. Beaudoin, A. Bensaada, R. Leonelli, P. Desjardins, R.A. Masut *et al.* "Self-consistent determination of the band offsets in $InAs_xP_{1-x}$/InP strained-layer quantum wells and the bowing parameter of bulk $InAs_xP_{1-x}$." *Physical Review B* **53** : 1990-1996, 1996.

131. C. Cornet, C. Levallois, P. Caroff, H. Folliot, C. Labbe *et al.* "Impact of the capping layers on lateral confinement in InAs/InP quantum dots for 1.55 µm laser applications studied by magnetophotoluminescence." *Applied Physics Letters* **87** : 233111, 2005.

132. Y.-G. Zhao, R.A. Masut, J.L. Brebner, C.A. Tran et J.T. Graham. "Temperature dependence of photoluminescence in InAsP/InP strained multiple quantum wells." *Journal of Applied Physics* **76** : 5921-5926, 1994.

133. A.S. Jordan . "Some thermal and mechanical properties of InP essential to crystal growth modeling." *Journal of Crystal Growth* **71** : 559-565, 1985.

134. N.S. Orlova. "Anharmonic effects in semiconductors with sphalerite structure from data of pressure and temperature dependences of elastic constants." *Crystal Research and Technology* **24** : 39-41, 1989.

135. N.N. Sirota, A.M. Antyukhov et A.A. Sidorov. "Temperature dependence of thermal expansion coefficients of gallium and indium phosphides and arsenides in the range 7-310K determined by X-ray diffraction data." *Soviet Physics Doklady* **29** : 622-625, 1984.

136. Z. Hang, H. Shen et F.H. Pollak. "Temperature dependence of the E_0 and $E_0 + \Delta_0$ gaps of InP up to 600 °C." *Solid State Communications* **73** : 15-18, 1990.

137. M. Grundmann et D. Bimberg. "Theory of random population for quantum dots." *Physical Review B* **55** : 9740-9745, 1997.

138. W. Cochran. "Theory of the lattice vibrations of germanium." *Proceedings of the Royal Society of London, Series A* **253** : 260-276, 1959.

139. R.M. Martin . "Elastic properties of ZnS structure semiconductors." *Physical Review B* **1** : 4005-4011, 1970.

ANNEXE 1 – TAUX DE CROISSANCE UTILISÉS DANS LE TABLEAU 4-1

Dans les tableaux A1-1 et A1-2, nous donnons le détail des mesures des taux de croissance r_g utilisés pour déterminer la couverture nominale d'InAs des échantillons présentés dans le tableau 4-1.

Tableau A1-1 : Conditions de croissance pour les échantillons sans couche d'encapsulation des séries présentées au tableau 4-1 et à la figure 4-4, avec la valeur du taux de croissance utilisé, faisant référence aux échantillons multicouches et/ou avec couche d'encapsulation de la même série dont nous avons mesuré le taux de croissance par XRD (présentés au tableau A1-2).

Série	Échantillon	T_s (°C)	P (Torr)	TMIn ($\mu mol \cdot s^{-1}$)	TBP ($\mu mol \cdot s^{-1}$)	TBAs ($\mu mol \cdot s^{-1}$)	r_g^{XRD}
1	51	550	160	0,082	4,2	1,1	moyenne $r_g(69_{sép})$ et $r_g(69_{cap})$
	61	500	160	0,082	4,2	1,1	$r_g(69_{sép})$
	62	500	160	0,082	4,2	1,1	$r_g(69_{sép})$
	67	500	160	0,082	4,2	1,1	$r_g(69_{sép})$
	68	500	40	0,082	4,2	1,1	$r_g(69_{sép})$
	72	500	160	0,041	2,1	1,1	$r_g(69_{sép})$
	73	500	160	0,041	2,1	0,55	$r_g(69_{sép})/2$
	74	500	160	0,041	2,1	0,55	$r_g(69_{sép})/2$
2	89	550	160	0,087	4,2	1,1	$r_g(88_{sép})$
	90	500	160	0,087	4,2	1,1	$r_g(88_{sép})$
	91	500	160	0,087	4,2	1,1	$r_g(88_{sép})$
3	94	500	160	0,082	4,2	1,1	$r_g(99_{sép})/1,2$
	95	550	160	0,081	4,2	1,1	$r_g(95_{sép})$
	96	500	40	0,081	4,2	1,1	$r_g(99_{sép})/1,2$
	97	500	40	0,082	4,2	1,1	$r_g(99_{sép})/1,2$
	98	600	40	0,082	4,2	1,1	$r_g(99_{sép})/1,2$
4	107	500	40	0,10	4,2	1,1	$r_g(111_{sép})$

Série	Échantillon	T_s (°C)	P (Torr)	TMIn (mol·s^{-1})	TBP (mol·s^{-1})	TBAs (mol·s^{-1})	r_g^{InP}
5	116	500	40	0,087	4,2	1,1	$r_g(116_{sép})$
	118	500	40	0,087	4,2	1,1	$r_g(116_{sép})$
	119	550	40	0,087	4,2	1,1	$r_g(116_{sép})\cdot 1{,}1$
6	133	500	40	0,088	4,2	1,1	$r_g(124_{sép})$
	134	500	40	0,088	4,2	1,1	$r_g(124_{sép})$
	135	500	40	0,088	4,2	1,1	$r_g(124_{sép})$
7	136	500	40	0,088	4,2	1,1	$r_g(143_{sép})$
	137	500	40	0,088	4,2	1,1	$r_g(143_{sép})$
	138	500	40	0,088	4,2	1,1	$r_g(143_{sép})$

Nous avons utilisé les taux de croissance obtenus par XRD plutôt que par TEM pour plus de cohérence d'un échantillon à l'autre (nous n'avons pas de mesures TEM pour tous ces échantillons) et parce que la diffraction est représentative d'un volume plus grand que les mesures TEM.

En faisant la moyenne des ratios $r_g^{600°C}/r_g^{500°C}$ du tableau A1-2, nous avons obtenu $r_g^{600°C}/r_g^{500°C} \approx 1{,}2$. Nous avons en plus trouvé dans cet intervalle de température que le taux de croissance de l'InP a un comportement près d'une tendance linéaire. Pour évaluer le taux de croissance des échantillons QD94, 96-98 et 119, nous avons utilisé le ratio $r_g^{600°C}/r_g^{500°C} \approx 1{,}2$ et une interpolation linéaire pour 550 °C (qui mène à $r_g^{500°C} \approx 1{,}1 r_g^{500°C}$). Pour QD51, crû à T_s = 550 °C, nous avons fait une moyenne entre les taux de croissance obtenus à 500 et à 600 °C.

Pour les échantillons QD73 et 74, comme r_g est proportionnel au flux d'indium (dans le régime de croissance limité par le transport de masse), nous avons divisé par deux le taux de croissance obtenu dans les mêmes conditions, mais avec un flux d'indium doublé, pour QD69.

Tableau A1-2 : Conditions de croissance des échantillons (multicouches et/ou échantillons avec couche d'encapsulation) servant à mesurer les taux de croissance utilisés dans les tableaux 4-1 et A1-1 (colonnes 2 à 7). Taux de croissance r_g d'InP des couches de séparation (*sép*) ou de la couche d'encapsulation (*cap*) mesurés par XRD et par TEM (colonnes 8 et 9). Un « X » indique pour le TEM que la mesure n'a pas été faite tandis que dans le cas du XRD, il signifie que les courbes de diffraction n'ont pas pu être simulées de manière satisfaisante. Pour les couches d'encapsulation, le taux de croissance $r_g(n_{cap})$ indiqué est celui à 600 °C, calculé à partir du $r_g^{sép}$ du même échantillon. Pour $r_g(99_{sép})$, nous avons utilisé $< r_g^{600°C}/r_g^{500°C} > = 1,2$ (provenant de la moyenne des ratios contenus dans les colonnes 10 et 11).

Échantillon	T_s (°C)	t_{InP} (s)	P (Torr)	TMIn (mol·s^{-1})	TBP (mol·s^{-1})	TBAs (mol·s^{-1})	r_g^{XRD} (MC/s)	r_g^{TEM} (MC/s)	$r_g^{600°}/r_g^{500°}$ XRD	$r_g^{600°}/r_g^{500°}$ TEM
$69_{sép}$	500	173	160	0,082	4,2	1,1	0,71	0,75	X	1,00
69_{cap}	500/600	24/500					X	0,75		
$71_{sép}$	500	50	40	0,082	4,2	1,1	X	0,75	X	1,11
71_{cap}	500/600	24/420					X	0,83		
$78_{sép}$	500	75	160	0,082	4,2	1,1	X	0,95	X	1,35
78_{cap}	500/600	24/420					X	1,3		
$85_{sép}$	500	240	160	0,10	4,2	1,1	1,3	1,4	1,25	1,49
85_{cap}	500/600	24/500					1,6	2,1		
$88_{sép}$	500	173	160	0,087	4,2	1,1	0,67	X	-	-
$95_{sép}$	550	150	160	0,081	4,2	1,1	0,70	X	-	-
99_{cap}	500/600	58/111	40	0,082	4,2	1,1	0,75	X	-	-
$111_{sép}$	500	113,6	40	0,10	4,2	1,1	0,79	X	1,28	X
111_{cap}	500/600	38/69					1,0	X		
$116_{sép}$	500	250	40	0,087	4,2	1,1	0,84	X	-	-
$124_{sép}$	500	113,6	40	0,088	4,2	1,1	0,72	X	1,30	X
124_{cap}	500/600	38/69					0,94	X		
$143_{sép}$	500	113,6	40	0,089	4,2	1,1	0,78	0,93	1,10	0,88
143_{cap}	500/600	38/69					0,85	0,82		

ANNEXE 2 – MÉTHODE DE KEATING

La méthode de Keating [111] est une technique de calcul de l'énergie élastique de déformation dans un solide basée sur un modèle de constantes de forces, c'est-à-dire qu'un ensemble de paramètres décrit l'interaction élastique entre les différents atomes. La méthode a été développée pour des matériaux de structure diamant. Seulement deux constantes de forces sont utilisées et elles peuvent être déterminées à partir des constantes élastiques macroscopiques du matériau (c_{11}, c_{12} et c_{44})[‡‡‡]. Le développement est fait dans l'approximation harmonique et on suppose que l'énergie de déformation élastique dépend seulement de la distance entre les noyaux.

En exprimant l'énergie de déformation d'un cristal sous une forme permettant de respecter les conditions d'invariance rotationnelle et de translation dans le cristal, Keating montre dans son article que l'interaction entre les premiers voisins, dans l'approximation harmonique, est purement centrale, ce qui signifie qu'on a seulement dans ce cas un changement de la distance entre les deux atomes (pas de changement d'angles). Aussi, comme Cochran [138] a montré qu'un modèle n'incluant que des proches voisins permet de reproduire les résultats expérimentaux pour les courbes de dispersion de phonons dans un cristal de germanium, Keating ne considère que deux constantes de force : α, qui décrit la force centrale entre deux plus proche voisins et β, qui représente l'interaction non-centrale provenant du deuxième plus proche voisin.

L'expression de la densité d'énergie élastique obtenue, qui contient ces deux paramètres, peut ensuite être comparée à l'équation macroscopique de l'énergie de déformation

$$\begin{aligned} U = {} & 1/2\, c_{11}\left(\varepsilon_{xx}{}^2 + \varepsilon_{yy}{}^2 + \varepsilon_{zz}{}^2\right) + c_{12}\left(\varepsilon_{xx}\varepsilon_{yy} + \varepsilon_{yy}\varepsilon_{zz} + \varepsilon_{zz}\varepsilon_{xx}\right) + \\ & + 1/2\, c_{44}\left(\varepsilon_{xy}{}^2 + \varepsilon_{yz}{}^2 + \varepsilon_{zx}{}^2\right) \end{aligned}, \qquad \text{(A2-1)}$$

ce qui mène aux expressions suivantes entre les constantes d'élasticité et les paramètres α et β :

---

‡‡‡ La contrainte $\boldsymbol{\sigma}$ et la déformation $\boldsymbol{\varepsilon}$ sont reliées par la relation $\boldsymbol{\sigma} = \|c\|\,\boldsymbol{\varepsilon}$, où $\|c\|$ est une matrice 6×6 et $\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right) = \varepsilon_{ji}$ ($\boldsymbol{u}$ est le vecteur déplacement). Dans le cas d'un matériau cubique, $c_{ij} = c_{ji}$, $c_{11} = c_{22} = c_{33}$; $c_{12} = c_{13} = c_{23}$; $c_{44} = c_{55} = c_{66}$; $c_{45} = c_{46} = c_{56} = 0$.

$$
\begin{aligned}
c_{11} &= (\alpha + 3\beta)/4a, \\
c_{12} &= (\alpha - \beta)/4a, \\
c_{44} &= \alpha\beta/a(\alpha + \beta).
\end{aligned}
\tag{A2-2}
$$

Les équations (A2-2) mènent à la relation suivante entre les constantes d'élasticité :

$$
\frac{2c_{44}(c_{11} + c_{12})}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 3c_{12})} = 1 \tag{A2-3}
$$

Cette dernière est vérifiée (à $\pm$ 7%) pour les valeurs expérimentales des constantes élastiques pour le diamant, le silicium et le germanium. L'erreur est plus importante (11 à 22%) si on tente d'appliquer cette relation aux structures zincblendes (ZnS), dû à l'interaction de Coulomb supplémentaire dans les matériaux hétéropolaires.

Martin [139] a généralisé le développement de Keating à la structure zincblende en modélisant les forces de Coulomb par des charges ponctuelles rigides centrées sur les sites atomiques. Les expressions de α et β, ainsi que l'équation (A2-3) entre les valeurs de c_{11}, c_{12} et c_{44} trouvées par Keating ont été ainsi été généralisées, et cette dernière donne de bons résultats en utilisant les valeurs expérimentales des coefficients d'élasticité de la plupart des matériaux III-V (moins de 11% d'erreur).

ANNEXE 3 – DÉVELOPPEMENT DU MODÈLE DES ÉQUATIONS DE TRANSFERTS POUR LES BOÎTES QUANTIQUES ÉPAISSES D'InAs/InP

Nous développons de manière détaillée, dans cette annexe, le modèle des équations de transferts utilisé dans l'article 2 (à la section 5.2.1.6.2) pour décrire le comportement en température de l'intensité intégrée de la luminescence émanant des boîtes quantiques et de la couche de mouillage.

A3.1. Modélisation du comportement en température de l'intensité de la PL provenant de la couche de mouillage

Dérivation d'une équation simple décrivant le comportement en température

Nous avons vu à la section 5.2.1.5 que l'équation (5-1), $I_{PL} = I_0 \big/ \left(1 + C\exp\left(-E_a/k_B T\right)\right)$, qui est souvent utilisée pour décrire la chute de l'intensité de la PL en fonction de la température dû à un processus non-radiatif activé [89,90,124,125], peut être ajustée aux données de l'intensité de l'émission provenant de la couche de mouillage.

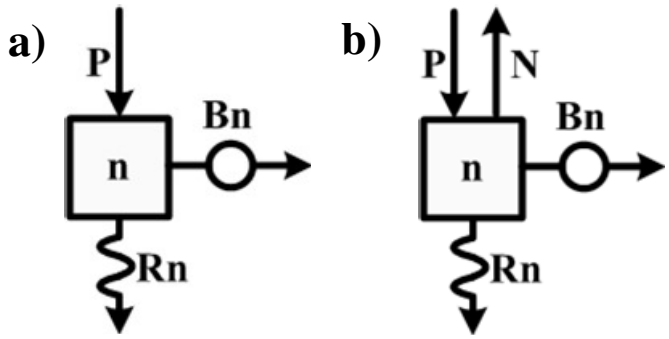


Figure A3-1: a) Schéma d'équations de transferts pour le système radiatif le plus simple, comportant un processus de pertes non-radiatives activées, représentées par le taux de transfert $B = \Gamma\exp(-E_a/k_B T)$, où Γ (s^{-1}) est une constante. Le système est alimenté par P porteurs par unité de temps, tandis qu'il perd $I_{PL} = Rn$ porteurs par unité de temps de manière radiative et $B{\cdot}n$ s^{-1} de manière non-radiative. b) Même système qu'en a), mais avec une sortie supplémentaire : une perte non-radiative non activée de $N{\cdot}n$ porteurs par unité de temps.

Cette équation provient en fait de la résolution du système radiatif le plus simple comportant des pertes non-radiatives activées, comme illustré à la figure A3-1 a). La structure, contenant n paires de porteurs, est alimentée par une source extérieure à un taux P de porteurs par unité de temps. Les pertes radiatives et non-radiatives (activées) sont représentées respectivement par les taux de transferts R et B (dont les unités sont s^{-1} ; la quantité de porteurs perdus correspond donc au coefficient de perte multiplié par n). Le taux de recombinaison non-radiative suivant un processus activé $B = \Gamma \exp(-E_a/k_B T)$ contient une barrière énergétique, qui est représentée par un cercle sur la flèche sur le schéma de la figure A3-1.

En faisant le bilan des entrées et des sorties du système dans le régime stationnaire ($dn/dt = 0$), on retrouve pour l'intensité radiative $I_{PL} = Rn$, l'équation (5-1) :

$$dn/dt = P - (R+B)n = 0 \tag{A3-1}$$

$$\begin{aligned} I_{PL} = Rn &= \frac{P}{1+B/R} \\ &= \frac{P}{1+\frac{\Gamma}{R}\exp\left(-E_a/k_B T\right)} \\ &\equiv \frac{I_0}{1+C\exp\left(-E_a/k_B T\right)} \end{aligned} \tag{A3-2}$$

Pour plus de généralité, on peut ajouter au système présenté précédemment une perte non-radiative sans barrière énergétique (coefficient N indépendant de la température), comme illlustré à la figure A3-1 b). Dans ce cas, la résolution du système dans le régime stationnaire mène encore une fois à un résultat de la même forme que l'équation (5-1) :

$$\begin{aligned} I_{PL} = Rn &= \frac{P/(1+N/R)}{1+B/(R+N)} \\ &= \frac{P/(1+N/R)}{1+\frac{\Gamma}{(R+N)}\exp\left(-E_a/k_B T\right)} \\ &\equiv \frac{I_0'}{1+C'\exp\left(-E_a/k_B T\right)}. \end{aligned} \tag{A3-3}$$

Interprétation physique de l'énergie d'activation obtenue

Nous avons interprété l'énergie d'activation associée à la chute d'intensité de la PL provenant de la couche de mouillage, d'environ 30 meV, comme étant la barrière énergétique à franchir pour les porteurs (exciton ou porteur le moins confiné) afin de s'échapper d'îlots bidimensionnels de trois monocouches d'épaisseur formés par la variation d'épaisseur de la CM, comme illlustré à la figure A3-2. Les paires de porteurs de charge sont photo-générées majoritairement dans les barrières d'InP (densité n_B) par une source externe à un taux P et sont ensuite transférées dans la CM et les BQ, respectivement à des taux $T_1 n_B = (T_1' + T_1'')n_B$ et $T_2 n_B$. À partir de la CM, les transferts vers les barrières sont négligeables par rapport à ceux vers les BQ et les îlots 2D, selon les résultats de la figure 5-4. De plus, la figure 5-3 indique que les porteurs ne sont plus confinés dans les îlots 2D de la CM au-dessus de 100 K et sont plutôt transférés aux BQ. Le taux de recombinaison radiative est donc beaucoup plus faible que le taux de transfert CM → BQ (T_3). Nous négligeons donc la recombinaison radiative dans la couche de mouillage plane.

La résolution du système de la figure A3-2 donne, toujours en régime stationnaire :

$$dn_B/dt = P - (T_1 + T_2)n_B = 0 \tag{A3-4}$$

$$dn_W/dt = T_1' n_B + B_1 n_T - (T_3 + L)n_W = 0 \tag{A3-5}$$

$$dn_T/dt = T_1'' n_B + L n_W - (R_T + B_1)n_T = 0 \tag{A3-6}$$

De (A3-4) à (A3-6), on obtient

$$\begin{aligned} I_W = R_T n_T &= \frac{T_1' L + T_1''(T_3 + L)}{1 + T_3 B_1 / \left[R_T (T_3 + L)\right]} \cdot \frac{P}{(T_3 + L)(T_1 + T_2)} \\ &= \frac{T_1 L + T_1'' T_3}{1 + \dfrac{T_3}{(T_3 + L)} \dfrac{\Gamma_1}{R_T} \exp(-E_{a1}/k_B T)} \cdot \frac{P}{(T_3 + L)(T_1 + T_2)} \\ &\equiv \frac{i_{W0}}{1 + c_W \exp(-E_{a1}/k_B T)} \end{aligned} \tag{A3-7}$$

Par soucis de simplicité, nous considérons que les porteurs ne sont pas directement transférés aux îlots 2D de la CM, mais transitent par la portion plane avant d'y accéder (T_1'' négligeable, donc $T_1 \approx T_1'$), ce qui ne change pas la forme de l'équation obtenue, qui est équivalente à celle de l'équation (5-1).

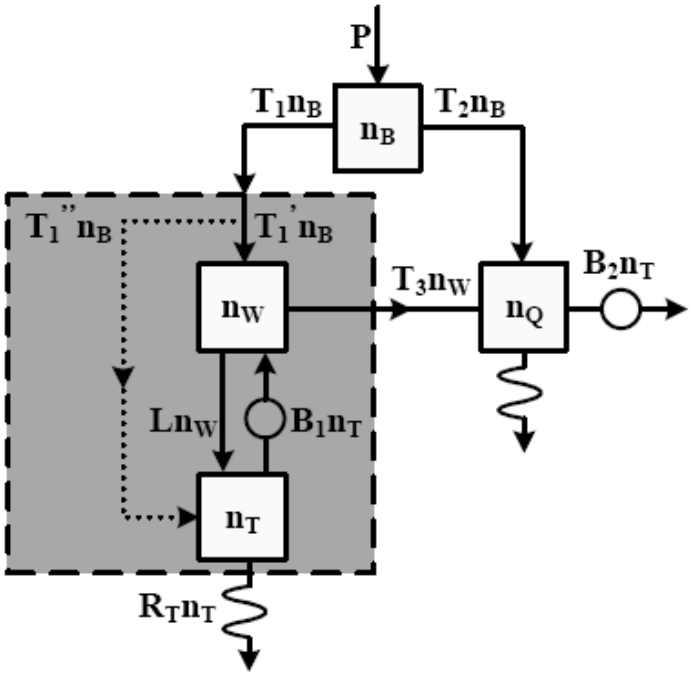


Figure A3-2 : Modèle détaillé représentant la dynamique des porteurs dans la couche de mouillage (CM). Cette dernière est séparée selon deux éléments : la couche plane de 2 MC et moins (contenant n_W paires de porteurs), ainsi que les îlots bidimensionnels de 3 MC (n_T paires de porteurs. Le coefficient de piégeage dans les îlots 2D de la CM est L, tandis que sa réciproque, B_1, contient une barrière énergétique ($B_i = \Gamma_i \exp(-E_{ai}/k_B T)$). Les coefficients de transfert à partir des barrières (population n_B) vers la CM et les BQ (n_Q paires de porteurs) sont T_1 et T_2, respectivement. Les taux de recombinaison radiative à partir de la CM et des BQ sont, dans l'ordre, R_T et R_Q.

A3.2. Modélisation du comportement en température de l'intensité de la PL provenant des boîtes quantiques

La séparation de l'intensité radiative selon la taille des îlots nous a permis de montrer, à la figure 5-6, que l'évolution de l'émission avec la température des nanostructures minces diffère fortement de celle des plus épaisses. En plus, il y a une diminution graduelle de la barrière

d'énergie associée au processus activé de pertes non-radiatives le plus important. L'énergie d'activation contenue dans la barrière B_2 obtenue en utilisant l'intensité intégrée de toute la bande d'émission des BQ, comme illustré à la figure A3-2, n'est donc pas significative. En fait, comme on peut le voir à la figure 5-8, utiliser l'énergie de séparation entre le niveau fondamental et le premier niveau excité du trou lourd calculée pour chacune des familles, $\Delta hh_i = \mathrm{hh2}_i\text{-}\mathrm{hh1}_i$, donne un bon ajustement des données. L'interprétation la plus plausible des données est donc une perte non-radiative des porteurs une fois la recombinaison radiative interdite suite à l'excitation des trous vers le premier état excité (les parités de e1 et de hh2 sont différentes).

On peut développer les équations de dynamique des porteurs dans les BQ associées à ce modèle à l'aide du schéma de la figure A3-3. Les BQ y sont séparées par épaisseur, avec $T_2 = \sum_i t_{2i}$ et $T_3 = \sum_i t_{3i}$. On obtient

$$dn_{Qi}/dt = t_{2i}n_B + t_{3i}n_W + G_i n_{Ei} - (R_{Qi} + B_{2i}) = 0 \tag{A3-8}$$

$$dn_{Ei}/dt = B_{2i}n_{Qi} - \left(G_i + N_{Ei}\right)n_{Ei} = 0 \tag{A3-9}$$

À partir des équations (A3-4) à (A3-9), on trouve, pour la PL provenant des BQ (niveau fondamental),

$$\begin{aligned} I_Q = \sum_i R_{Qi}n_{Qi} &= \sum_i \frac{P/\left(T_1+T_2\right)}{1+\dfrac{N_{Ei}}{G_i+N_{Ei}}\dfrac{\Gamma_{2i}}{R_{Qi}}\exp\left(-\Delta hh_i/k_BT\right)} \cdot \\ &\cdot \left[t_{2i} + \frac{T_1 t_{3i}/\left(T_3+L\right)\left[1+\Gamma_1/R_T\exp\left(-E_{a1}/k_BT\right)\right]}{1+\dfrac{T_3}{T_3+L}\dfrac{\Gamma_1}{R_T}\exp\left(-E_{a1}/k_BT\right)} \right] \\ &\equiv \sum_i \frac{i_{Q0i}/\left(1+A_i\right)}{1+c_{Qi}\exp\left(-\Delta hh_i/k_BT\right)}\left[1+A_i\frac{1+D\exp\left(-E_{a1}/k_BT\right)}{1+c_W\exp\left(-E_{a1}/k_BT\right)}\right] \end{aligned} \tag{A3-10}$$

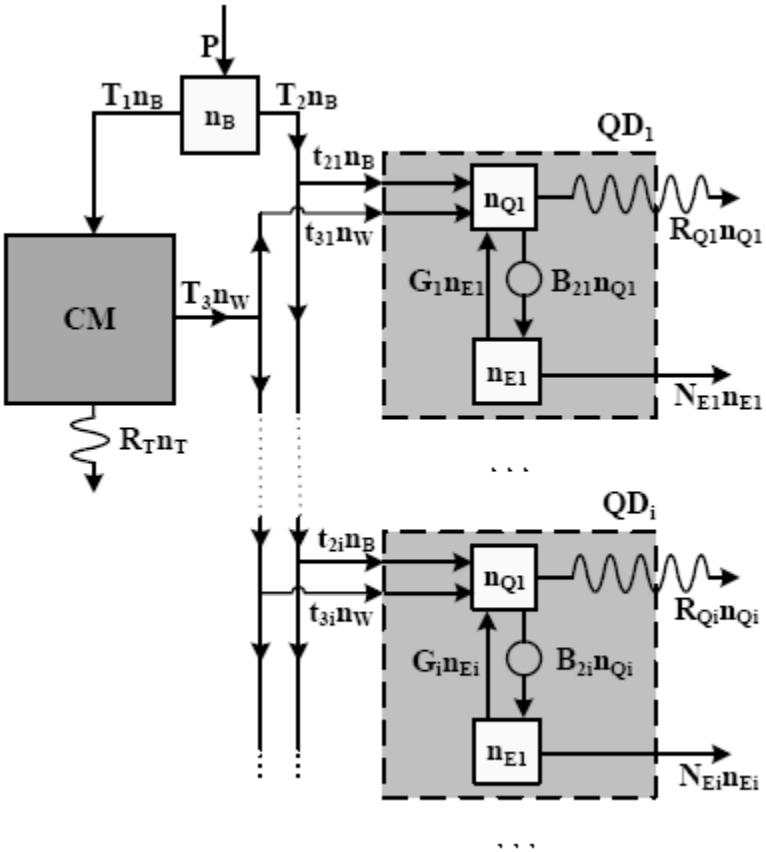


Figure A3-3 : Modèle détaillé représentant la dynamique des porteurs dans les différentes familles de boîtes quantiques (BQ_i). Les coefficients de transferts vers le niveau $hh1_i$ à partir des barrières et de la CM sont respectivement t_{2i} et t_{3i}, avec $T_2 = \sum_i t_{2i}$ et $T_3 = \sum_i t_{3i}$. Les populations de paires de porteurs y sont séparées selon les deux premiers niveaux des trous, le niveau fondamental hh1 (population n_{Qi}) et le premier niveau excité hh2 (population n_{Ei}). L'excitation des trous se fait selon le coefficient $B_{2i} = \Gamma_{2i} \exp(-\Delta hh_i / k_B T)$, où $\Delta hh_i = hh_{2i} - hh_{1i}$, et le coefficient de relaxation vers le niveau fondamental est G_i. Les autres éléments sont présentés dans la légende de la figure A3-2.

ANNEXE 4 – AJUSTEMENT DE L'ÉQUATION DÉRIVÉE DU MODÈLE DE TAUX DE TRANSFERTS AUX DONNÉES EXPÉRIMENTALES

Nous avons présenté dans l'article 2 (à la section 5.2.1.6.2) les résultats de l'ajustement de l'équation (5-5) aux données de la figure 5-6 b) (voir figure 5-8). Nous montrons ici, aux figures A4-1 et A4-2, les résultats pour les deux autres échantillons étudiés dans cet article.

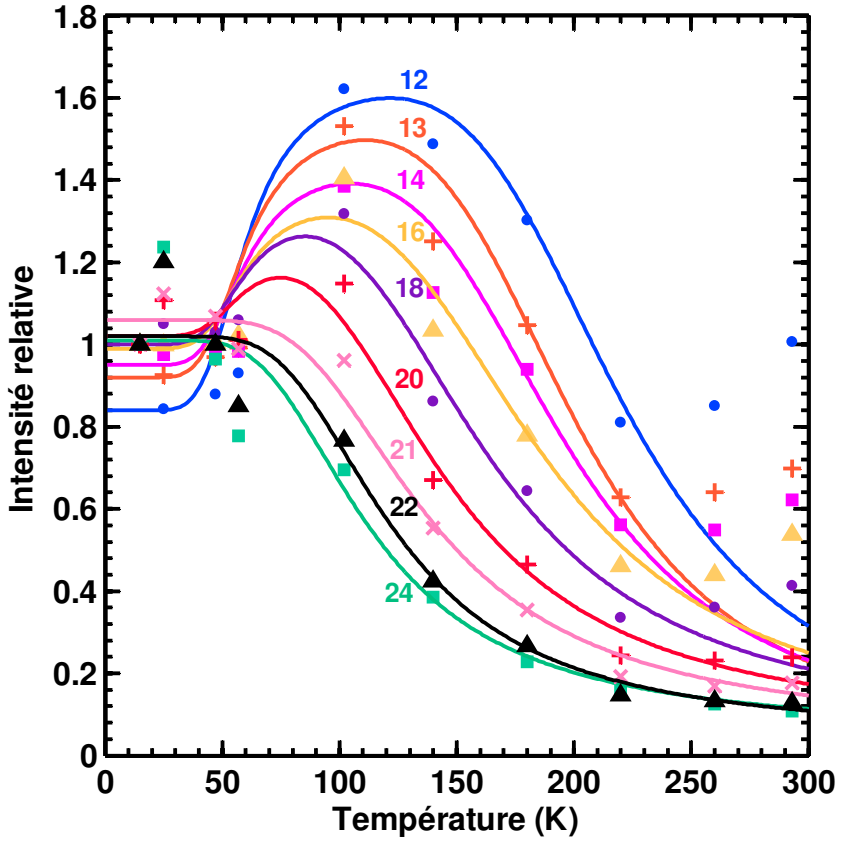


Figure A4-1 : Ajustement de l'équation (5-4) (une seule couche) aux données de la figure 5-6 a), reportées sur une échelle normalisée, pour l'échantillon à une couche (QD144) de l'article 2.

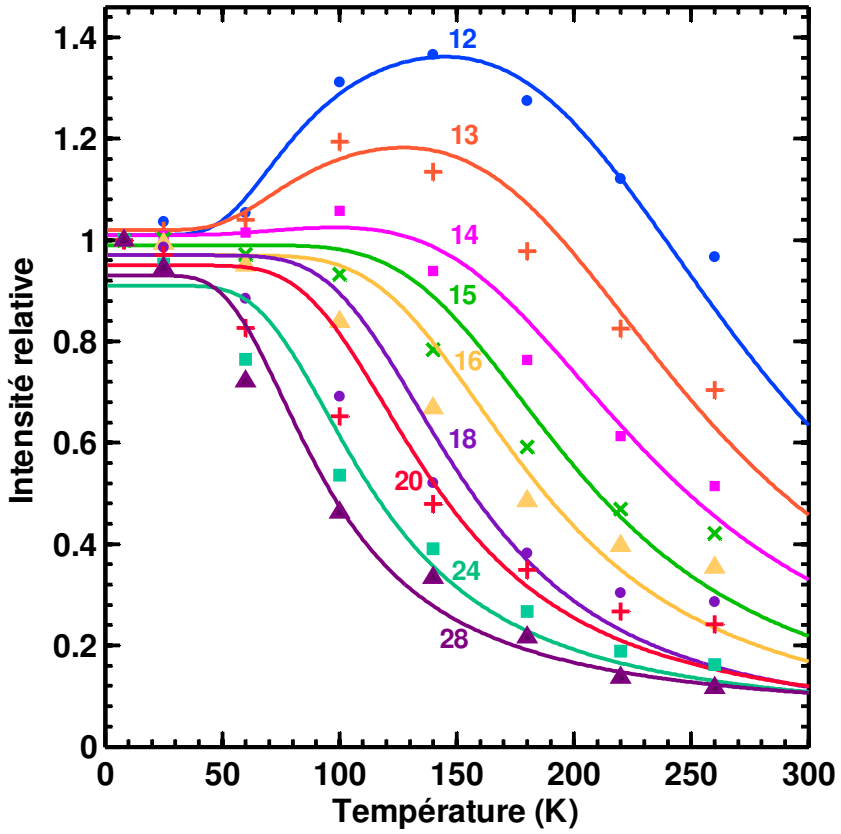


Figure A4-2 : Ajustement de l'équation (5-5) aux données de la figure 5-6 c), reportées sur une échelle normalisée, pour l'échantillon à quatre couches (QD147) de l'article 2.