

**Titre:** Magnétophotoluminescence des semi-conducteurs  $Ge1-xSnx$ ,  
Title: facteur  $g^*$  et décalage diamagnétique

**Auteur:** Rayan Chane Kai Shing  
Author:

**Date:** 2024

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Chane Kai Shing, R. (2024). Magnétophotoluminescence des semi-conducteurs  $Ge1-xSnx$ , facteur  $g^*$  et décalage diamagnétique [Mémoire de maîtrise, Polytechnique Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/59433/>

## Document en libre accès dans PolyPublie

Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/59433/>  
PolyPublie URL:

**Directeurs de recherche:** Sébastien Francoeur, & Oussama Moutanabbir  
Advisors:

**Programme:** Génie physique  
Program:

**POLYTECHNIQUE MONTRÉAL**

affiliée à l'Université de Montréal

**Magnétophotoluminescence des semi-conducteurs  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ , facteur  $g^*$  et  
décalage diamagnétique**

**RAYAN CHANE KAI SHING**

Département de génie physique

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

Août 2024

**POLYTECHNIQUE MONTRÉAL**

affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

**Magnétophotoluminescence des semi-conducteurs  $Ge_{1-x}Sn_x$ , facteur  $g^*$  et décalage diamagnétique**

présenté par **Rayan CHANE KAI SHING**

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

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

**David MÉNARD**, président

**Sébastien FRANCOEUR**, membre et directeur de recherche

**Oussama MOUTANABBIR**, membre et codirecteur de recherche

**Rémo MASUT**, membre

## DÉDICACE

*À mes parents et grands-parents.*

## REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mes deux codirecteurs de recherche, le Prof. Sébastien FRANCOEUR et le Prof. Oussama MOUTANABBIR pour m'avoir offert l'opportunité de participer à ce projet et m'avoir permis de vivre ma première véritable expérience en laboratoire de recherche. Leur soutien indéfectible tout au long de ces deux ans et demi a été inestimable.

Je remercie également mes collègues de laboratoire Arnaud, Clément, Marcin, Nicolas et Simon, pour leur aide au quotidien, leur collaboration et l'atmosphère agréable qui règne au sein du groupe de recherche. Un merci tout particulier à Maxime pour m'avoir guidé au début de la maîtrise et m'avoir aidé à me lancer dans le projet en douceur. J'adresse aussi mes remerciements aux autres membres du groupe du Prof. MOUTANABBIR pour leur ouverture d'esprit, leur disponibilité et leur bienveillance.

Enfin, je souhaite exprimer ma reconnaissance à mes amis de Montréal et de France, ainsi qu'à ma famille restée à la Réunion. Malgré la distance physique et le décalage horaire, ils ont toujours été là pour me réconforter dans les moments où j'en avais le plus besoin.

## RÉSUMÉ

La photonique intégrée sur silicium a été suggérée comme une alternative plus rapide et énergétiquement plus efficace à l'électronique traditionnelle. Toutefois, bien que compatible avec les procédés de fabrication CMOS, les dispositifs à base de silicium et de germanium voient leurs propriétés optiques et leurs performances générales limitées par la bande interdite indirecte de ces semi-conducteurs, ce qui restreint leurs capacités d'absorption et d'émission. Pour surmonter cette contrainte, l'élaboration d'un semi-conducteur de groupe IV à bande interdite directe a été longtemps envisagée. Bien que l'alliage entre le germanium et l'étain ait déjà un certain potentiel, sa mise en œuvre pratique a été compliquée par les difficultés liées à la fabrication d'épi-couches de germanium-étain de bonne qualité. Les avancées dans les méthodes de dépôt ont permis de s'affranchir de cette contrainte, offrant un semi-conducteur dont la bande interdite est modulable en fonction de la concentration en étain et des contraintes mécaniques appliquées à la maille du matériau. Cette adaptabilité fait de l'alliage un excellent candidat pour des applications en télécommunication, détection et spectroscopie dans l'infrarouge à ondes courtes et moyennes (1,5 - 3  $\mu\text{m}$  et 3 - 8  $\mu\text{m}$  respectivement).

Dans un souci d'optimisation perpétuelle de ces alliages, il est crucial de parfaire notre compréhension de leurs propriétés optiques et électroniques pour guider le développement des dispositifs optoélectroniques basés sur ces matériaux. Parmi ces propriétés fondamentales, le facteur  $g$  effectif,  $g^*$ , doit encore être mesuré expérimentalement, car il est essentiel pour comprendre les propriétés de transport de porteurs dans les alliages de germanium-étain. À cet effet, un montage de spectroscopie par magnétophotoluminescence a été amélioré pour caractériser l'émission de photoluminescence soumise à l'effet Zeeman de deux échantillons distincts de germanium-étain. Il s'agit respectivement d'un échantillon de  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$  et de  $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$  dont le type de bande interdite, respectivement indirecte et directe, est confirmé par analyse de la photoluminescence en fonction de la puissance d'excitation laser. Dans le cadre des mesures de magnétophotoluminescence, un champ d'induction magnétique d'amplitude maximale de 7 T a été appliqué perpendiculairement au plan (100) des échantillons.

Pour faciliter la détermination du facteur  $g^*$  à partir des données expérimentales de magnétophotoluminescence, une modélisation du décalage en énergie Zeeman et une méthode de réduction de bruit ont été développées. Enfin, les mesures de magnétophotoluminescence ont été effectuées et analysées, révélant pour l'échantillon de  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$  un facteur  $g^* = 10 \pm 1$  et un décalage diamagnétique avec un coefficient quadratique  $\gamma_2 = (0,15 \pm 0,02) \text{ meV T}^{-2}$ , et pour l'échantillon de  $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$  un facteur  $g^* = 8,3 \pm 0,4$  et un coefficient diamagnétique

$$\gamma_2 = (0,19 \pm 0,01) \text{ meV T}^{-2}.$$

Cette étude explore les propriétés de transport des porteurs de charge dans le germanium-étain en fonction de la concentration d'étain. Les résultats obtenus contribueront à enrichir les modèles de connaissances sur cet alliage, utiles à l'élaboration de dispositifs à base de germanium-étain.

## ABSTRACT

Silicon-based integrated photonics has been proposed as a faster and more energy-efficient alternative to traditional electronics. However, although it is compatible with CMOS manufacturing processes, devices based on silicon and germanium have their optical properties and overall performance limited by the indirect bandgap of these semiconductors, which restricts their absorption and emission capabilities. To overcome this limitation, the development of a group IV semiconductor with a direct bandgap has long been considered. Although the germanium-tin alloy already shows some potential, its practical implementation has been complicated by difficulties in fabricating high-quality germanium-tin epitaxial layers. Advances in deposition techniques have now overcome these challenges, resulting in a semiconductor whose bandgap can be tuned based on tin concentration and mechanical strain applied to the material lattice. This versatility makes the alloy a promising candidate for applications in telecommunications, detection, and spectroscopy in the short- and mid-wave infrared (1.5 - 3  $\mu\text{m}$  and 3 - 8  $\mu\text{m}$ , respectively).

To keep optimising these alloys, it is crucial to deepen our understanding of their optical and electronic properties to guide the development of optoelectronic devices based on these materials. One fundamental property still to be experimentally measured is the effective  $g$ -factor  $g^*$ , which is essential for understanding carrier transport properties in germanium-tin alloys. To this end, a magnetophotoluminescence spectroscopy setup has been enhanced to characterise the photoluminescence emission influenced by the Zeeman effect in two distinct germanium-tin samples. These are respectively a sample of  $\text{Ge}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}$  and  $\text{Ge}_{0.895}\text{Sn}_{0.105}$ , for which the type of bandgap-indirect and direct, respectively-is confirmed by analysing the photoluminescence as a function of laser excitation power. In the context of magnetophotoluminescence measurements, a magnetic field with a maximum amplitude of 7 T was applied perpendicular to the (100) plane of the samples.

To facilitate the determination of the  $g^*$ -factor from the magnetophotoluminescence data, a model of the Zeeman energy shift and a noise reduction method have been developed. Finally, magnetophotoluminescence measurements were performed and analysed, revealing for the  $\text{Ge}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}$  sample a  $g^*$ -factor of  $10 \pm 1$  and a diamagnetic shift with a quadratic coefficient  $\gamma_2 = (0.15 \pm 0.02) \text{ meV T}^{-2}$ , and for the  $\text{Ge}_{0.895}\text{Sn}_{0.105}$  sample a  $g^*$ -factor of  $8.3 \pm 0.4$  and a diamagnetic coefficient of  $\gamma_2 = (0.19 \pm 0.01) \text{ meV T}^{-2}$ .

This study investigates the carrier transport properties in germanium-tin as a function of tin concentration. The findings will contribute to improving knowledge about this alloy, which is

valuable for the development of germanium-tin-based devices.

## TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE . . . . .	iii
REMERCIEMENTS . . . . .	iv
RÉSUMÉ . . . . .	v
ABSTRACT . . . . .	vii
TABLE DES MATIÈRES . . . . .	ix
LISTE DES TABLEAUX . . . . .	xii
LISTE DES FIGURES . . . . .	xiii
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS . . . . .	xvi
LISTE DES ANNEXES . . . . .	xix
CHAPITRE 1 INTRODUCTION . . . . .	1
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE . . . . .	4
2.1 Structure de bande . . . . .	4
2.2 Croissance de cristaux de germanium-étain . . . . .	6
2.3 Photoluminescence . . . . .	7
2.4 Polarisation de la lumière et règles de sélection . . . . .	12
2.5 Magnéto-photoluminescence . . . . .	13
2.5.1 Dynamique de spin . . . . .	16
2.5.2 Mécanisme Elliot-Yafet . . . . .	16
2.5.3 Mécanisme Dyakonov-Perel . . . . .	17
2.6 Mesures optiques . . . . .	18
2.6.1 Mesures de photoluminescence du germanium-étain en régime continu	18
2.6.2 Mesures de photoluminescence du germanium-étain en régime temporel	20
2.6.3 Mesures de magnéto-photoluminescence du germanium-étain . . . . .	23
CHAPITRE 3 MONTAGE EXPÉRIMENTAL . . . . .	27
3.1 Description du montage expérimental d'origine . . . . .	27

3.2	Procédure d'alignement du montage optique d'origine . . . . .	30
3.3	Amélioration du montage optique . . . . .	33
3.3.1	Comparaison des mesures de photoluminescence avant et après l'implémentation de la nouvelle interface <i>LabVIEW</i> . . . . .	33
3.3.2	Contrôle de la densité de puissance à l'échantillon . . . . .	35
<b>CHAPITRE 4 REVUE DES ÉCHANTILLONS DE GERMANIUM-ÉTAIN CARACTÉRISÉS . . . . .</b>		<b>38</b>
4.1	Description de l'échantillon de germanium-étain contenant 10,5 % d'étain . . . . .	38
4.2	Description de l'échantillon de germanium-étain contenant 9 % d'étain . . . . .	39
<b>CHAPITRE 5 ÉTUDE DE LA PHOTOLUMINESCENCE DU GERMANIUM-ÉTAIN</b> . . . . .		<b>41</b>
5.1	Profil de raie spectrale . . . . .	41
5.2	Spectres de photoluminescence du germanium-étain . . . . .	43
5.2.1	Spectre de l'échantillon de germanium-étain à bande interdite directe	43
5.2.2	Spectre de l'échantillon de germanium-étain à bande interdite indirecte	45
5.3	Étude de la photoluminescence en fonction de la puissance d'excitation . . . . .	47
<b>CHAPITRE 6 MODÉLISATION DE LA MAGNÉTOPHOTOLUMINESCENCE DU GERMANIUM-ÉTAIN . . . . .</b>		<b>55</b>
6.1	Modélisation des mouvements d'une particule chargée dans un champ magnétique	55
6.2	Séparation des raies de photoluminescence par effet Zeeman . . . . .	62
<b>CHAPITRE 7 CARACTÉRISATION DE LA MAGNÉTOPHOTOLUMINESCENCE DU GERMANIUM-ÉTAIN . . . . .</b>		<b>65</b>
7.1	Mesures préliminaires de magnétophotoluminescence du germanium-étain . . . . .	65
7.2	Mesures de magnétophotoluminescence résolues en polarisation du germanium-étain . . . . .	67
7.2.1	Magnétophotoluminescence de l'échantillon de germanium-étain à bande interdite directe . . . . .	67
7.2.2	Magnétophotoluminescence de l'échantillon de germanium-étain à bande interdite indirecte . . . . .	69
7.2.3	Facteur $g^*$ des échantillons de germanium-étain . . . . .	71
7.2.4	Décalage diamagnétique des échantillons de germanium-étain . . . . .	73
7.2.5	Intensité des raies polarisées de la magnétophotoluminescence des échantillons de germanium-étain . . . . .	75
<b>CHAPITRE 8 CONCLUSION . . . . .</b>		<b>79</b>

8.1	Synthèse des travaux . . . . .	79
8.2	Travaux futurs . . . . .	80
RÉFÉRENCES . . . . .		82
ANNEXES . . . . .		89

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1	Comparaison des mesures de photoluminescence du $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$ avant et après amélioration du montage expérimental . . . . .	33
Tableau 5.1	Dépendance fonctionnelle de la densité jointe d'états en fonction du type de bande interdite . . . . .	42
Tableau 5.2	Récapitulatif des caractéristiques principales des raies spectrales de photoluminescence des échantillons de GeSn . . . . .	43
Tableau 6.1	Valeurs du facteur $g^*$ pour le Ge et des alliages de GeSn extraites de la littérature . . . . .	63
Tableau 7.1	Récapitulatif des estimations des ajustements gaussiens sur les raies non polarisées de l'échantillon de $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$ , avec et sans champ d'induction magnétique de 7 T . . . . .	65
Tableau 7.2	Récapitulatif des estimations des ajustements sur les raies polarisées $\sigma^-$ et $\sigma^+$ de l'échantillon de $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$ , en fonction du champ d'induction magnétique . . . . .	68
Tableau 7.3	Récapitulatif des estimations des ajustements sur les raies polarisées $\sigma^-$ et $\sigma^+$ de l'échantillon de $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$ , en fonction du champ d'induction magnétique . . . . .	70
Tableau 7.4	Compilation des décalages Zeeman des raies polarisées $\sigma^-$ et $\sigma^+$ des échantillons de GeSn en fonction du champ d'induction magnétique . .	71
Tableau 7.5	Compilation des moyennes des énergies des raies polarisées $\sigma^-$ et $\sigma^+$ des échantillons de GeSn en fonction du champ d'induction magnétique .	73
Tableau 8.1	Tableau des facteurs $g^*$ et coefficients diamagnétiques $\gamma_2$ mesurés des échantillons de GeSn . . . . .	80
Tableau A.1	Récapitulatif des estimations des ajustements gaussiens sur les raies simulées $\sigma^-$ et $\sigma^+$ . . . . .	89

## LISTE DES FIGURES

Figure 2.1	Structures de bande calculées du Si, Ge et $\alpha$ -Sn . . . . .	5
Figure 2.2	Diagramme de phase de l'alliage de GeSn . . . . .	7
Figure 2.3	Schéma des impacts des modes de croissance d'épi-couches de GeSn sur sa bande interdite . . . . .	8
Figure 2.4	Schéma d'un empilement de couches de GeSn . . . . .	8
Figure 2.5	Processus de recombinaisons radiatives d'une paire électron-trou . . .	10
Figure 2.6	Règles de sélection pour les transitions optiques bande à bande dans un semi-conducteur . . . . .	12
Figure 2.7	Levée de dégénérescence des niveaux d'énergie associés aux états de spin induite par effet Zeeman . . . . .	15
Figure 2.8	Spectres de photoluminescence du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ mesurés à 10 K . . . .	19
Figure 2.9	Photoluminescence du $\text{Ge}_{0,95}\text{Sn}_{0,05}$ mesurés à 7 K et son évolution en fonction de la température . . . . .	20
Figure 2.10	Évolution temporelle de la photoluminescence du $\text{Ge}_{0,95}\text{Sn}_{0,05}$ en fonction de la puissance moyenne d'excitation et temps de vie des porteurs en fonction de la température . . . . .	21
Figure 2.11	Évolution temporelle de la photoluminescence du $\text{Ge}_{0,95}\text{Sn}_{0,05}$ et de son degré de polarisation en fonction de la polarisation et temps de relaxation de spin en fonction de la température . . . . .	22
Figure 2.12	Évolution temporelle du degré de polarisation de la photoluminescence du $\text{Ge}_{0,95}\text{Sn}_{0,05}$ en fonction de l'amplitude du champ d'induction magnétique . . . . .	24
Figure 2.13	Degré de polarisation de la photoluminescence du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ en fonction du champ d'induction magnétique et temps de vie des électrons en fonction de la concentration en Sn . . . . .	25
Figure 3.1	Schéma du montage expérimental initial . . . . .	28
Figure 3.2	Détail sur la structure de la tête de microscope . . . . .	29
Figure 3.3	Schéma illustrant la propagation du faisceau d'excitation et du faisceau de photoluminescence à travers la lentille . . . . .	31
Figure 3.4	Comparaison des spectres de photoluminescence de $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$ avant et après modification du montage . . . . .	34
Figure 3.5	Doublet afocal installé à la sortie du laser et ses effets sur la photoluminescence . . . . .	37

Figure 4.1	Structure de bandes et structure en empilements de l'échantillon de $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$ . . . . .	39
Figure 4.2	Structure de bandes et structure en empilements de l'échantillon de $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$ . . . . .	40
Figure 5.1	Spectre et structure de bandes de l'échantillon de $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$ . . . . .	44
Figure 5.2	Spectre et structure de bandes de l'échantillon de $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$ . . . . .	45
Figure 5.3	Comparaison des spectres de GeSn en fonction de la puissance d'excitation	48
Figure 5.4	Intensité intégrée des raies du GeSn en fonction de la puissance d'excitation . . . . .	50
Figure 5.5	Énergie et largeur à mi-hauteur des raies de GeSn en fonction de la puissance d'excitation . . . . .	51
Figure 5.6	Spectre de l'échantillon de $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$ mesuré à 5 K, avec une puissance d'excitation de 32,9 mW . . . . .	52
Figure 6.1	Densité d'états d'un électron libre dans un champ magnétique . . . . .	59
Figure 6.2	Structure de bandes et règles de sélection dans un champ magnétique	60
Figure 6.3	Amplitude de la séparation Zeeman en fonction du champ d'induction magnétique et du facteur $g^*$ . . . . .	64
Figure 7.1	Comparaison de la magnétophotoluminescence non polarisée de l'échantillon de $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$ , avec et sans champ magnétique externe . . . . .	66
Figure 7.2	Raie de photoluminescence de l'échantillon de $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$ séparée en polarisation $\sigma^-$ (a) et $\sigma^+$ (b) en fonction de l'amplitude du champ d'induction magnétique externe $B_{\text{ext}}$ . . . . .	68
Figure 7.3	Raie de photoluminescence de l'échantillon de $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$ séparée en polarisation $\sigma^-$ (a) et $\sigma^+$ (b) en fonction de l'amplitude du champ d'induction magnétique externe $B_{\text{ext}}$ . . . . .	70
Figure 7.4	Décalage Zeeman des échantillons de GeSn en fonction du champ d'induction magnétique . . . . .	72
Figure 7.5	Énergie moyenne des raies polarisées $\sigma^-$ et $\sigma^+$ des échantillons de GeSn en fonction du champ d'induction magnétique . . . . .	73
Figure 7.6	Intensité totale de la photoluminescence des échantillons de GeSn en fonction du champ d'induction magnétique . . . . .	75
Figure 7.7	Ajustements des raies polarisées et intensité relative de la photoluminescence des échantillons de GeSn en fonction du champ d'induction magnétique . . . . .	76
Figure 7.8	Température des porteurs photogénérés dans le GeSn en fonction de l'amplitude du champ d'induction magnétique . . . . .	77

Figure A.1	Simulation de deux raies gaussiennes séparées en énergie de $\Delta E = 0,3$ meV	90
Figure A.2	Ajustements gaussiens des raies simulées $\sigma^-$ et $\sigma^+$ . . . . .	90
Figure A.3	Corrélations croisées des raies simulées $\sigma^-$ et $\sigma^+$ . . . . .	91

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

2PUC	conversion ascendante à deux photons	23
AlGaAs	arséniure d'aluminium-gallium	30
BAP	Bir-Aronov-Pikus	16, 18
BC	bande de conduction	4, 5, 9, 10, 12, 24–26, 38–40, 43–47, 49–53, 59, 63
BI	bande interdite	1, 2, 4–8, 10, 11, 17–21, 23, 26, 33, 34, 38–43, 45–47, 49–51, 53, 59, 74, 75, 78–81
BL	couche inférieure	8
BV	bande de valence	4, 9, 10, 12, 18, 38, 43–45, 50, 52, 59
CaF <sub>2</sub>	fluorure de calcium	27
CMOS	<i>Complementary Metal Oxide Semiconductor</i>	1
CVD	dépôt chimique en phase vapeur	6, 38
CW	régime continu	11, 25, 27
DOP	degré de polarisation	16, 22–26
DP	Dyakonov-Perel	16–18
EY	Elliot-Yafet	16–18, 23
FWHM	largeur à mi-hauteur	25, 33–35, 42, 43, 45, 46, 49, 51, 65, 67, 68, 70, 89
GaAs	arséniure de gallium	1
GaN	nitrure de gallium	1
Ge	germanium	1, 2, 4–8, 12, 14, 18, 23, 38, 43, 46, 47, 61–63, 72, 74, 79
GeSn	germanium-étain	1–8, 14, 18–27, 30, 31, 33, 34, 36–41, 43–55, 61–65, 71–75, 78–81

He	hélium	27, 28
InGaAs	arséniure de gallium-indium	1, 20, 30, 36
InP	phosphure d'indium	1
InSb	antimonniure d'indium	27
IoT	Internet des objets	1
IR	infrarouge	4, 6
JDOS	densité jointe d'états	41–43
LA	longitudinal acoustique	46
LO	longitudinal optique	46
MBE	épitaxie par jet moléculaire	6
ML	couche intermédiaire	8
MWIR	infrarouge à ondes moyennes	1, 6, 30, 31
PL	photoluminescence	2, 3, 9, 11–13, 15, 16, 18–41, 43–49, 51, 53–55, 61–71, 73–81, 89
RSM	cartographie de l'espace réciproque	38, 40
SC	semi-conducteur	1, 2, 4–7, 9–11, 13–19, 21, 27, 30, 41, 46, 49, 53, 59, 65, 79, 80
Si	silicium	1, 4–7, 12, 38
SiGeSn	silicium-germanium-étain	5
SiSn	silicium-étain	5
Sn	étain	1, 2, 4–8, 18, 19, 25–27, 33, 38–41, 43, 46, 47, 53, 61, 63, 72, 75, 79, 81
SNR	rapport signal sur bruit	30, 33, 35, 45, 47, 48, 53, 66, 67, 89, 90, 92
SO	spin-orbite	2, 13–17, 63, 72
SRH	Shockley-Read-Hall	10, 21, 49
SWIR	infrarouge à ondes courtes	1
TA	transversal acoustique	46

TL	couche supérieure	7, 8, 38, 39, 43
TO	transversal optique	46
VI	instrument virtuel	33
VS	substrat virtuel	8, 38
XRD	diffractométrie aux rayons X	38

**LISTE DES ANNEXES**

Annexe A	Simulations de séparation en énergie de raies par effet Zeeman et réduction de bruit . . . . .	89
----------	--	----

## CHAPITRE 1 INTRODUCTION

La transition numérique est un phénomène mondial qui encourage la dématérialisation de certaines activités économiques et sociales. Cette tendance, notamment induite par le développement rapide des technologies de l'information entraîne inexorablement la hausse du trafic mondial de données. L'avènement et l'expansion de l'informatique en nuage, des réseaux 5G ou encore de l'Internet des objets (*Internet of things* ou IoT) en sont des exemples. Toutes ces applications requièrent de lourdes infrastructures pour échanger, communiquer des données et les stocker, comme des centres de traitement de données dont la constante maintenance et le fonctionnement continu engendrent une consommation d'énergie et un coût environnemental non négligeables. Or, la majorité de l'électricité consommée par ces installations est perdue en chaleur à cause de l'effet Joule inhérent à l'électronique actuel des serveurs, ce qui les rend énergétiquement peu efficaces. Si des procédés de récupération de chaleur existent, une meilleure solution viable à long terme consiste à concevoir des appareils électroniques plus efficaces sur le plan énergétique. Pour ce faire, une solution prometteuse serait le développement des technologies de circuits intégrés photoniques.

Actuellement, les alliages de semi-conducteurs (SC) du groupe III-V, comme l'arséniure de gallium (GaAs), l'arséniure de gallium-indium (InGaAs), le phosphure d'indium (InP) ou le nitrule de gallium (GaN), sont largement utilisés pour l'émission et la détection de photons, de par leurs propriétés optiques et électroniques très avantageuses pour ces applications. Cependant, leurs caractéristiques cristallographiques les rendent peu adaptés à une intégration à bas coût et à grande échelle dans des circuits à base de silicium (Si), via la technologie *Complementary Metal Oxide Semiconductor* (CMOS). Si l'on regarde du côté des SC du groupe IV, le Si et le germanium (Ge) sont tous deux des matériaux aux propriétés optiques médiocres à cause de leur bande interdite (BI) indirecte. Une des solutions considérées pour répondre à ces enjeux est l'élaboration d'un SC de groupe IV à BI directe. Dans cette optique, il a été proposé une première fois en 1982 d'amalgamer de l'étain (Sn) et du Ge pour former des alliages de GeSn [1]. Avec ces nouveaux matériaux, il est possible de contrôler la concentration de Sn et les contraintes mécaniques induites par son incorporation afin de manipuler la structure de bandes du Ge, offrant l'option de disposer d'un SC de groupe IV à BI directe. Cette adaptabilité des alliages de GeSn les rend particulièrement adaptés aux applications en télécommunication, détection et spectroscopie dans le domaine de l'infrarouge à ondes courtes (SWIR) et de l'infrarouge à ondes moyennes (MWIR), respectivement de 1,5-3  $\mu\text{m}$  et de 3-8  $\mu\text{m}$  [1].

Néanmoins, cela a un coût : si l'on tient compte de la faible solubilité du Sn dans le Ge (~1 %) et la disparité des paramètres de maille des deux espèces, la croissance d'épi-couches de GeSn de bonne qualité a longtemps été un obstacle à l'étude expérimental de ces alliages [1]. Désormais, avec les progrès des méthodes de croissance permettant la fabrication fiable de matériaux métastables, la production de structures avancées à base de GeSn est rendue possible. Dans un effort continu d'optimiser ces alliages, il est alors nécessaire de raffiner nos connaissances sur le matériau, pour valider et améliorer les modèles théoriques existants qui serviront à leur tour à orienter la recherche expérimentale dont il fait l'objet. Ainsi, l'une des propriétés fondamentales du GeSn qu'il reste à préciser est le facteur  $g^*$  de ses porteurs de charge. Ce tenseur adimensionnel de rang 2 relie le moment cinétique d'un porteur à son moment magnétique. Sa connaissance est primordiale pour caractériser les phénomènes de transport de porteurs et de leur spin et leurs dynamiques dans les alliages de GeSn. Entre autres, la connaissance du facteur  $g^*$  et sa manipulation régissent le temps de cohérence de spin des porteurs [2] ou permettent d'ajuster localement la perméabilité magnétique au sein d'une hétérostructure [3]. Plus particulièrement, pour des SC à faible BI et à grand couplage spin-orbite (SO) comme le GeSn, de grandes valeurs de  $g^*$  sont attendues, et cela est idoine l'informatique quantique basée sur les *qubits* topologiques, pour les communications quantiques ou pour les dispositifs photoniques non réciproques à base de spin [4].

Si une première mesure expérimentale de ce facteur a déjà été réalisée [5], elle ne concerne qu'un alliage bien précis de GeSn, qui est mécaniquement contraint et pour une concentration en Sn de 5 %. À cause de la malléabilité des propriétés du GeSn, il est nécessaire de reproduire ces mesures pour diverses concentrations en Sn et différentes tensions mécaniques, notamment.

La présente étude se propose de pallier ce manque par une étude directe de la photoluminescence (PL) sous l'effet d'un champ magnétique de deux alliages de GeSn l'un *a priori* à BI indirecte,  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$ , et l'autre à BI directe,  $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$ . L'effet Zeeman sera exploité pour provoquer une séparation en énergie de l'émission de PL proportionnelle au facteur  $g^*$ . À cette fin, un montage de spectroscopie par PL conçu et mis en place par GENDRON-PAUL [6] a été amélioré pour en accroître la sensibilité et la précision, dans le but de caractériser l'émission des échantillons de GeSn, présence d'un champ d'induction magnétique intense de jusqu'à 7 T. Les mesures de magnétoPL acquises à l'aide de ce dispositif sont ensuite analysées pour en extraire le facteur  $g^*$  et caractériser les autres effets magnétiques sur les alliages de GeSn.

Couvrant le développement de cette étude, ce mémoire est divisé en sept chapitres, dont le présent. Ces derniers sont organisés comme suit. Le 2 fournit un aperçu de l'état de l'art quant à la manipulation et fabrication des alliages de GeSn, ainsi qu'une présentation des principes fondamentaux de la PL, avec une attention particulière aux mesures de magnétoPL réalisées

sur le GeSn. Ensuite, le chapitre 3 se concentre la description du montage expérimental de spectroscopie par PL avec les améliorations qui lui ont été apportées, tandis que le chapitre 4 présentera au mieux des connaissances actuelles les deux échantillons de GeSn faisant l'objet de cette étude. Le chapitre 5 se focalisera sur la caractérisation de la PL des échantillons de GeSn en l'absence de champ d'induction magnétique alors que les deux suivants traitent de la magnétoPL. En particulier, le chapitre 6 modélisera l'émission de PL sous l'effet d'un champ d'induction magnétique, afin d'établir les méthodes d'analyses qui seront employées dans le chapitre 7, sur les données expérimentales de magnétoPL, pour déterminer entre autres le facteur  $g^*$  des porteurs de charge dans les échantillons de GeSn. Finalement, le chapitre 8 fera office de récapitulatif des travaux effectués dans le cadre de cette étude et discutera des perspectives de recherche futures en lien avec le projet.

## CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

Amalgamer le Ge et le Sn pour en faire un alliage et manipuler la structure de bandes de l'élément prépondérant (le Ge généralement) n'est pas une idée nouvelle, mais l'étude du GeSn a longtemps été limitée par des enjeux de croissance de ce matériau [1]. Ce n'est que relativement récemment qu'il est possible de croître efficacement des épi-couches de GeSn, grâce aux améliorations des techniques de dépôt. Ceci a permis l'étude expérimentale des propriétés prédictes du GeSn. Dans ce chapitre, sont présentés entre autres, la manipulation de structure de bandes rendue possible par l'adjonction de Sn dans le Ge, les techniques de croissances de d'épi-couches de GeSn, ainsi que des études expérimentales de propriétés optiques importantes de l'alliage.

### 2.1 Structure de bande

Le Si et le Ge sont deux SC du groupe IV. Ils partagent les caractéristiques d'avoir tous deux une maille de type diamant et une BI indirecte. Dans le cas du Si et à 300 K, le minimum de la bande de conduction (BC) est proche du point X de la zone de Brillouin, 1,12 eV au-dessus du maximum de la bande de valence (BV) au point  $\Gamma$ , et 2,28 eV au-dessous du minimum local de la BC au point  $\Gamma$  (figure 2.1) [7]. En comparaison, la BC du Ge atteint son minimum au point L, 0,14 eV au-dessous de son minimum local au point  $\Gamma$  (figure 2.1) [7].

Juste en-dessous du Ge, dans le tableau périodique des éléments, se trouve le Sn. Cet élément existe sous différentes formes allotropiques dont les plus communes sont les formes  $\alpha$  et  $\beta$ . La forme  $\alpha$ -Sn possède des propriétés de SC, tandis que la forme  $\beta$ -Sn se comporte comme un métal. On s'intéressera plus particulièrement à la forme  $\alpha$  qui présente une maille de type diamant comme le Si et le Ge, mais s'en différencie de par sa BI directe au point  $\Gamma$  et négative, avec une énergie de  $-0,408$  eV. Par la suite, on confondra  $\alpha$ -Sn et Sn.

Bien que la grande majorité des procédés de fabrication et d'intégration en optoélectronique soit adaptée au Si, le matériau n'est pas adapté pour émettre et absorber de la lumière dont la longueur d'onde se situe dans l'infrarouge (IR), à cause de sa BI indirecte. Son utilisation dans les systèmes de télécommunications actuels est limitée car ces derniers opèrent majoritairement à  $1,55\text{ }\mu\text{m}$ , sachant que cette longueur d'onde tendra à augmenter avec les futurs standards [1]. Pour ce type d'applications, un SC à BI directe et compatible avec les procédés de fabrication et d'intégration du Si serait adéquat. Si le Ge ou le Sn seules ne conviennent pas, la topologie de leurs BC et la différence d'énergie entre leurs BC au point  $\Gamma$  est supérieure à celle au point

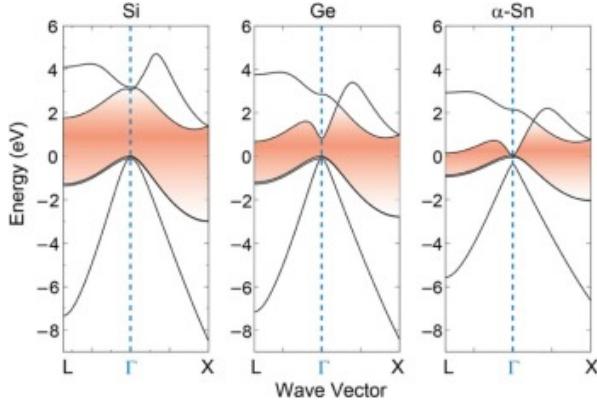


Figure 2.1 Structures de bande calculées du Si, Ge et  $\alpha$ -Sn. La zone colorée correspond à la BI des SC. Schéma reproduit avec la permission de [8].

L [8]. Ainsi, un alliage de GeSn, pour hybrider leurs structures de bandes, permet d'obtenir, avec une quantité limitée de Sn, un SC qui remplit les critères précédents. En effet, le minimum de la BC du GeSn diminue plus rapidement au point  $\Gamma$  qu'au point L [8, 9]. En comparaison, former un alliage binaire silicium-étain (SiSn) ou ternaire silicium-germanium-étain (SiGeSn) nécessite une quantité de Sn accrue [1, 8].

Pour déterminer la quantité de Sn nécessaire pour permettre une transition de BI indirecte à directe dans le GeSn, il est possible d'utiliser l'équation suivante donnant la largeur de BI en un point particulier ( $\Gamma$ , L ou X) [10] :

$$E_i^{\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x} = (1-x)E_i^{\text{Ge}} + xE_i^{\text{Sn}} + b_i^{\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x} x(1-x), \quad (2.1)$$

où,  $E_i^j \equiv$  l'énergie de la BI au point  $i \in \{\text{L}, \Gamma, \text{X}\}$  de l'élément  $j \in \{\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\}$ ,  
 $x \equiv$  la concentration de Sn,  
 $b_i^j \equiv$  le paramètre de courbure servant d'ajustement pour la déviation de l'interpolation linéaire.

Plusieurs études théoriques ont tenté de déterminer une approximation de la concentration minimale en Sn permettant d'obtenir une BI directe. JENKINS et DOW [11] ont proposé une première approximation de 20 %, mais de plus récents travaux suggèrent une transition entre 6 et 11 % de Sn [8, 12]. Cette disparité peut s'expliquer, d'une part, par la grande non linéarité de l'énergie de BI du GeSn en fonction de la concentration en Sn, le facteur de correction  $b_i^{\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x}$  est donc plus important pour le GeSn que dans le cas d'autres alliages à base de semi-conducteurs de groupe IV [8]. D'autre part, la transition indirecte/directe dépend aussi des contraintes au sein du cristal de GeSn. GUPTA et al. [13] ont montré qu'il faut moins de

Sn pour obtenir une BI directe si le cristal subit des contraintes en traction et inversement avec des contraintes en compression.

Une étude plus récente a déterminé la concentration de Sn de transition, de manière expérimentale. À partir d'une série de mesures de photoluminescence en fonction de la température d'échantillons de GeSn partiellement relaxés et contenant différentes quantités de Sn (respectivement 8,0 %, 9,6 %, 11,1 % et 12,6 %), WIRTHS et al. [14] déterminent la concentration de transition à environ 9 %.

En substance, le GeSn est un SC du groupe IV munis d'une BI adaptée à l'absorption et l'émission dans l'IR. Il peut être intégré aux procédés de microfabrication du Si, plus aisément que bien d'autres alternatives indiquées pour le IR à ondes moyennes (*mid-wave infrared* ou MWIR). En outre, la BI du GeSn devient directe pour une composition de 9 % de Sn. Cependant, la validité de ce résultat dépend fortement de la précision de la caractérisation des tensions mécaniques au sein des couches de GeSn des échantillons, ces tensions provenant des conditions de croissance des couches de GeSn.

## 2.2 Croissance de cristaux de germanium-étain

La croissance de cristaux de GeSn se confronte à la faible solubilité en phase solide du Sn dans le Ge à cause des différences de leur rayon de covalence (1,405 Å pour le Sn, 1,225 Å pour le Ge et 1,173 Å pour le Si, à titre indicatif), d'une part, et de leur paramètre de maille cristalline, d'autre part [8]. La figure 2.2 présente une partie du diagramme de phase du GeSn pour les concentrations de Sn inférieures à 1,5 % qui met en évidence le problème de la faible solubilité en phase solide. À ces concentrations de Sn, la solubilité en phase solide du Sn dans le Ge n'excède pas 1,1 % sous 500 °C et le diagramme présente un point eutectique pour une concentration de Sn d'environ 1 % à 231,1 °C. Les concentrations de Sn au niveau de ces points particuliers sont insuffisantes pour modifier de manière significative les propriétés du Ge. Il est donc nécessaire de faire croître les cristaux de GeSn en dehors de l'équilibre thermodynamique et à des températures relativement faibles. Plusieurs techniques de croissances de couches de GeSn hors équilibre thermodynamique ont été développées et reposent essentiellement sur les techniques d'épitaxie par jet moléculaire (*molecular beam epitaxy* ou MBE) [15, 16] et de dépôt chimique en phase vapeur (*chemical vapor deposition* ou CVD) [17, 18].

Comme précisé dans la section 2.1, le contrôle des contraintes mécaniques au sein du cristal de GeSn est primordial pour limiter la quantité de Sn nécessaire à la transition d'une BI indirecte à directe, compte tenu des difficultés liées à la croissance (figure 2.3b). La principale source de contraintes mécaniques est la différence de paramètre de maille entre le GeSn et le

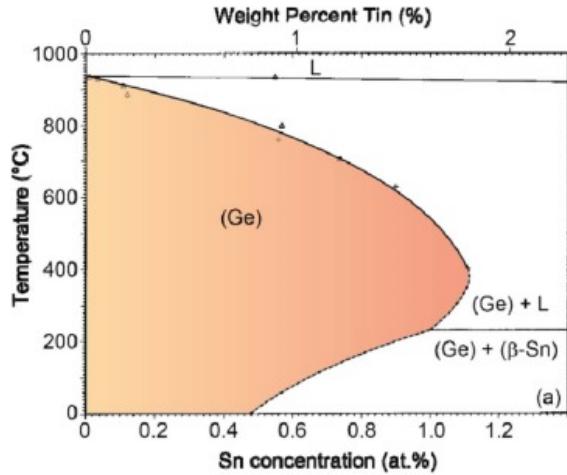


Figure 2.2 Diagramme de phase de l'alliage GeSn. La zone colorée correspond à la région d'existence du GeSn pour une concentration de Sn  $x < 1,1\%$ . Schéma reproduit avec la permission de [8].

substrat. S'il est possible de croître des épi-couches de GeSn sur un substrat en Si [19] ou en Ge [20], les paramètres de maille des alliages  $Ge_{1-x}Sn_x$  demeurent supérieurs aux paramètres de maille du Si (5,431 Å [7]) et du Ge (5,658 Å [7]), à cause des atomes de Sn (6,493 Å [21]), plus larges que ceux de Ge. Le mode de croissance pseudomorphique d'une épi-couche de GeSn induit donc des contraintes en compression, ce qui augmente la concentration de Sn nécessaire pour avoir une transition indirecte vers directe de la BI (figure 2.3b). Néanmoins, en créant des dislocations, il est possible de croître des épi-couches de GeSn sans contraintes (figure 2.3a).

À cet effet, les échantillons qui seront caractérisés dans cette étude ont été fabriqués suivant une méthode similaire à celle présentée à la référence [22] : de multiples couches de GeSn, chacune avec une concentration de Sn croissante, sont déposées sur un substrat virtuel de Ge. Ce dernier correspond à une couche intermédiaire et suffisamment épaisse de Ge déposée sur un substrat de Si, de sorte à ce que la surface de la couche de Ge soit relaxée et de bonne qualité. Généralement, trois couches de GeSn superposées suffisent à obtenir une couche supérieure (*top layer*) avec des contraintes mécaniques minimisées, les deux couches en-dessous servant à augmenter progressivement le paramètre de maille du GeSn (figure 2.4).

### 2.3 Photoluminescence

La caractérisation d'un SC peut être réalisée en étudiant les interactions entre la lumière et le matériau. Parmi ces interactions, deux processus impliquent l'émission de lumière par

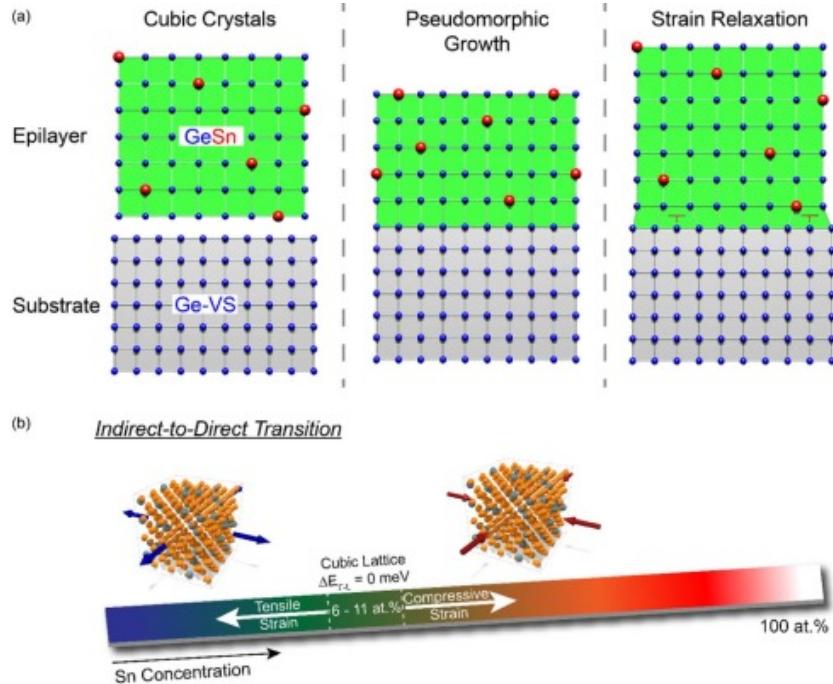


Figure 2.3 Schéma des impacts des modes de croissance d'épi-couches de GeSn sur sa BI : (a) déformation de la maille du GeSn lors de la croissance épitaxiale. (b) Concentration de Sn nécessaire pour la transition de BI indirecte à directe en fonction des contraintes mécaniques. Schéma reproduit avec la permission de [8].



Figure 2.4 Schéma d'un empilement de couches de  $Ge_{1-x}Sn_x$  avec  $x$  croissant, sur un substrat virtuel de Ge, pour minimiser les contraintes dans la couche supérieure (TL). Ge-vs : substrat virtuel (*virtual substrate*) de Ge ; BL : couche inférieure (*bottom layer*) ; ML : couche intermédiaire (*middle layer*) ; TL : couche supérieure (*top layer*). Schéma reproduit avec la permission de [6].

l'échantillon. Il s'agit de la diffusion inélastique (Brillouin ou Raman) et la luminescence. Cette dernière implique, dans le matériau étudié, l'excitation de porteurs de charge qui ensuite relaxent et retournent à leur état fondamental, par émission de photons. On parle de PL quand l'énergie d'excitation provient de l'absorption de photons incidents d'énergie suffisante, causant la création de paires électron-trou. Dans ce cas, le taux d'émission de la BC à la BV, noté  $R_{vc}$ , peut être relié à l'absorption  $\alpha(\nu)$  par la relation de van Roosbroek-Shockley [23, Sec. 7.1, p. 348] :

$$R_{vc}(\nu) = \frac{\alpha(\nu)8\pi\nu^2n_r^2}{c^2 \left[ \exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1 \right]}, \quad (2.2)$$

où,  $\nu$  ≡ la fréquence du photon,  
 $n_r$  ≡ l'indice de réfraction du milieu absorbant,  
 $c$  ≡ la célérité de la lumière dans le vide,  
 $h$  ≡ la constante de Planck,  
 $k_B$  ≡ la constante de Boltzmann,  
 $T$  ≡ la température du cristal.

L'intensité mesurée de l'émission de la PL étant proportionnelle à  $R_{vc}$ , la caractérisation de la PL d'un échantillon donne accès à d'importantes informations sur ce dernier. Cependant, cette relation n'est valide que pour un SC intrinsèque car elle ne prend pas en considération le dopage, la présence de défauts ou l'existence de canaux de recombinaison non radiative qui modifient la dynamique des porteurs de charge. Elle ne tient pas non plus compte du phénomène d'auto-réabsorption de la PL par l'échantillon étudié, car la PL n'est pas émise qu'en surface, mais aussi dans le volume dans lequel les photons d'excitation sont absorbés [23, Sec. 7.1, p. 348]. Afin de pouvoir plus aisément situer les différents canaux de recombinaison impliqués dans le phénomène de PL, il est nécessaire de décrire les différentes étapes du processus de luminescence.

Le processus de PL dans un SC idéal se décompose en trois principales étapes :

1. La *photoexcitation* correspond à la génération de paires électron-trou par l'absorption de photons
2. Les paires *thermalisent*, c'est-à-dire qu'elles se départissent de leur énergie cinétique jusqu'à quasi-équilibre thermique.
3. Les paires thermalisées se *recombinent* en émettant des photons.

La thermalisation est, en général, bien plus rapide que la dynamique d'émission [24].

La figure 2.5 schématise ces trois étapes dans le cas de SC intrinsèques et parfaits, à BI directe et indirecte. On remarque que la recombinaison dans un SC à BI indirecte implique l'émission ou l'absorption d'un phonon, l'électron devant, de fait, échanger sa quantité de mouvement afin de pouvoir se recombiner avec le trou, car la norme des vecteurs d'onde des photons est négligeable devant celle des extrema des BV et BC (les transitions optiques peuvent être considérées comme verticales uniquement) [23, Sec. 6.2.6, p. 269]. Les SC à BI indirecte sont de mauvais émetteurs de lumière car la probabilité que surviennent ces transitions assistées par des phonons est faible comparé aux processus non radiatifs qui sont en compétition [23, Sec. 7.1.1, p. 351].

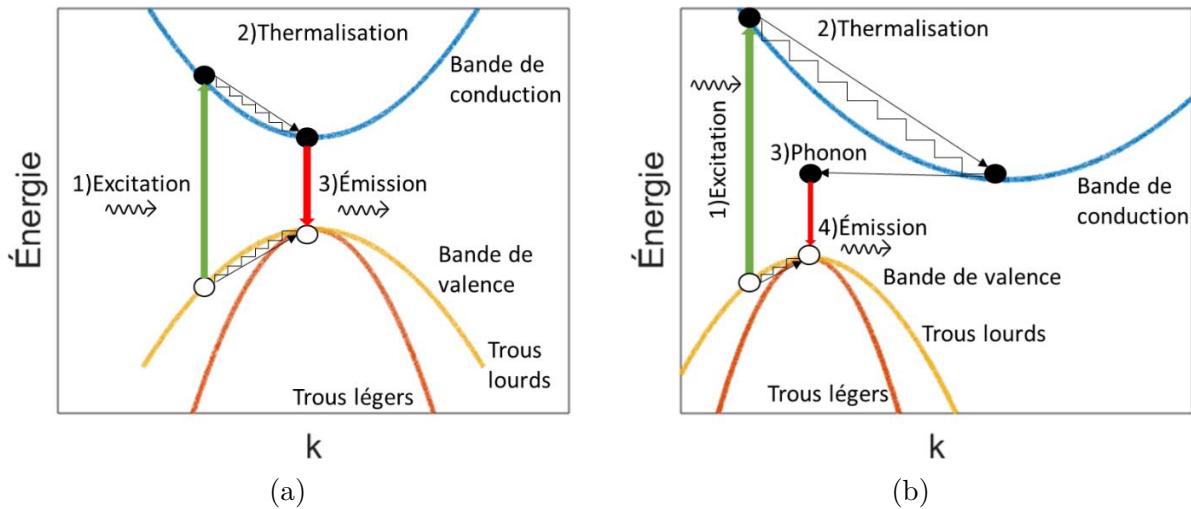


Figure 2.5 Processus de recombinaison radiative d'une paire électron-trou dans le cas d'un SC intrinsèque à BI directe (a) et indirecte (b). Schémas reproduits avec la permission de [6].

Les recombinaisons de paires électron-trou peuvent se produire de bande à bande, de bande à un niveau accepteur ou donneur (ou inversement) et de niveaux accepteurs à donneurs. Dans le premier cas, l'énergie des photons émis est supérieure ou égale à la largeur de la BI [23, Sec. 7.1.1]. Elle est inférieure à la largeur de la BI dans les deux autres cas [23, Sec. 7.1.2 et 7.1.3]. Une paire électron-trou peut aussi se recombiner après s'être liée par interaction coulombienne et avoir formé un exciton. On parle alors de transition excitonique [23, Sec. 7.1.4].

Les processus non radiatifs impliquent une dissipation de l'énergie sous forme de chaleur, dans le matériau. Ces recombinaisons peuvent s'opérer via des niveaux pièges dans la BI, liés à des défauts du matériau c'est-à-dire les recombinaisons Shockley-Read-Hall (SRH) [24], en impliquant une troisième particule qui récupère l'énergie de la paire électron-trou sous forme d'énergie cinétique (recombinaisons Auger) [24] ou via des niveaux présents dans la BI, n'existant qu'aux surfaces et interfaces du matériau et dus aux liaisons pendantes (recombinaisons de surface) [23, Sec. 8.3.1, p. 457].

Compte tenu de tous ces modes de recombinaisons possibles, il est possible d'écrire une relation plus réaliste entre l'intensité lumineuse d'excitation et celle de la PL [23, Sec. 7.1.5, p. 370] :

$$I_{\text{em}} = P_{\text{abs}} P_{\text{rel}} P_{\text{em}} I_{\text{ex}}, \quad (2.3)$$

où,  $I_{\text{em}}$   $\equiv$  l'intensité de l'émission de la PL,

$I_{\text{ex}}$   $\equiv$  l'intensité d'excitation,

$P_{\text{abs}}$   $\equiv$  la probabilité que le photon incident soit absorbé par l'échantillon,

$P_{\text{rel}}$   $\equiv$  la probabilité que la paire électron-trou générée thermalise dans un état où la recombinaison radiative est possible,

$P_{\text{em}}$   $\equiv$  la probabilité que la paire se recombine de manière radiative après relaxation.

Bien que l'équation (2.3) mette en évidence l'impact des différents canaux de recombinaisons, estimer  $P_{\text{rel}}$  nécessite d'avoir une connaissance préalable des taux de piégeage des défauts et de relaxation électron-phonon (l'interaction électron-phonon est la cause prédominante de thermalisation des paires électron-trou dans un SC sans défaut) [23, Sec. 7.1.5, p. 370]. Cependant, les équations (2.2) et (2.3) mettent conjointement en lumière la dépendance de l'intensité de la PL en l'énergie d'émission, le type de BI et la présence de défauts et d'impuretés. Ces paramètres peuvent être expérimentalement déterminés en mesurant, en régime continu (*continuous-wave regime* ou *cw*), l'intensité de la PL en fonction de la longueur d'onde, à l'aide d'un détecteur de lumière et d'un spectromètre. Des mesures en régime temporel sont possibles en excitant le SC étudié avec un laser pulsé dont la durée des impulsions est plus courtes que le temps caractéristique d'émission de la PL. On définit ce temps caractéristique comme le temps de vie moyen d'un état excité d'une paire électron-trou ( $\tau_{\text{tot}}$ ) avant recombinaison [23, Sec. 7.1.1, p. 352] :

$$\frac{1}{\tau_{\text{tot}}} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + \frac{1}{\tau_{\text{nonrad}}}, \quad (2.4)$$

où,  $\tau_{\text{rad}}$   $\equiv$  le temps de vie moyen d'un état excité avant recombinaison radiative,

$\tau_{\text{nonrad}}$   $\equiv$  le temps de vie moyen d'un état excité avant recombinaison non radiative.

Les mesures résolues dans le temps donnent accès au temps de vie des porteurs photogénérés et au temps de relaxation de spin de ces porteurs entre autres (section 2.5.1).

Un autre paramètre de la PL qui n'a pas encore été traité est sa polarisation, qui est étroitement liée aux règles de sélection qui régissent les transitions optiques entre états électroniques du matériau.

## 2.4 Polarisation de la lumière et règles de sélection

De manière générale, le processus de recombinaison radiative ne favorise aucune polarisation dans les cristaux à maille de type diamant, car les photons émis ne sont pas corrélés avec le processus d'excitation, du fait de la thermalisation totale ou partielle des paires électron-trou qui efface l'information [23, Sec. 7.1, p. 349]. La polarisation de la PL est *a priori* une combinaison aléatoire des différents modes de polarisation de la lumière, mais elle suit en réalité des règles précises issues des principes de conservation de l'énergie et la quantité de mouvement, et aussi de conservation du moment angulaire total  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  et du moment de spin  $\vec{S}$  ( $\vec{L}$  étant le moment cinétique orbital). En appliquant ces principes, on peut retrouver les règles de sélection résumées dans la figure 2.6.

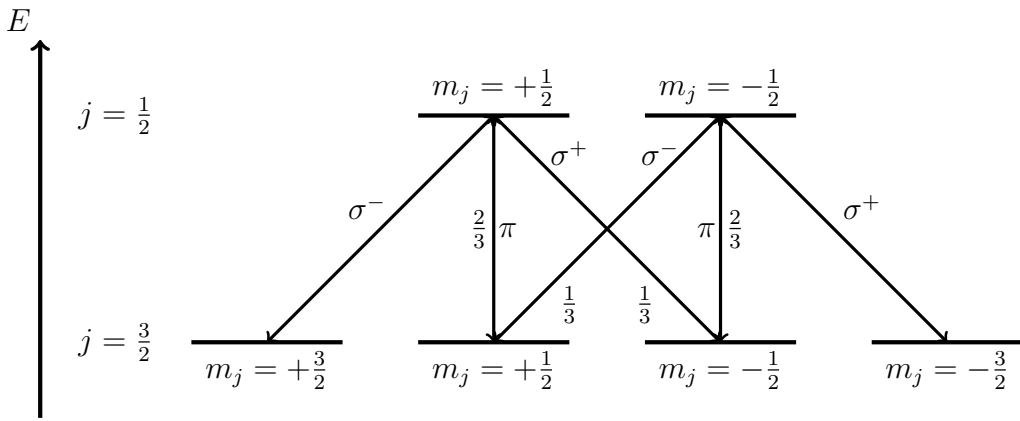


Figure 2.6 Règles de sélection pour les transitions optiques entre les niveaux  $j = \frac{1}{2}$  (BC) et  $j = \frac{3}{2}$  (bandes des trous légers et lourds dans la BV), leurs polarisations et les pondérations pour les probabilités de transitions. La bande de *split-off* n'a pas été représentée car son énergie est bien inférieure à celle des autres bandes de trous ( $\Delta E_{\text{SO}} = 0,044 \text{ eV}$  dans le Si ;  $\Delta E_{\text{SO}} = 0,29 \text{ eV}$  dans le Ge [7]) et peut donc être ignorée pour l'étude de la PL.

Les niveaux à considérer pour expliquer les transitions optiques de la PL sont ceux avec  $j \in \{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\}$ , au centre de la zone de Brillouin (point  $\Gamma$ ). Pour  $j = \frac{1}{2}$ , les niveaux correspondent aux premiers niveaux vides de la BC et sont dégénérés deux fois. Pour  $j = \frac{3}{2}$ , les niveaux correspondent aux derniers niveaux occupés de la BV et sont dégénérés quatre fois, deux niveaux pour la bande des trous légers ( $m_j = \pm \frac{1}{2}$ ) et deux autres pour la bande des trous lourds ( $m_j = \pm \frac{3}{2}$ ) [25, Sec. 1.3.9, p.13]. Au point  $\Gamma$ , il existe deux autres niveaux liés à la bande de trous de *split-off* mais cette bande possède une énergie bien inférieure à celle des autres trous et peut être ignorée, dans le cadre de la PL [26]. Pour conserver le moment angulaire total lors d'une transition optique, le photon émis doit posséder un moment angulaire total compensant le changement que subit l'électron quand il se recombine avec un trou. Ainsi pour

une désexcitation,  $\Delta m_j = m_{j,\text{final}} - m_{j,\text{initial}} = -1$  implique l'émission d'un photon polarisé circulaire droite  $\sigma^+$ ,  $\Delta m_j = 1$ , un photon polarisé circulaire gauche  $\sigma^-$  et  $\Delta m_j = 0$ , un photon polarisé linéairement  $\pi$  [26].

À cause de la dégénérescence des niveaux électroniques en l'absence d'un champ magnétique appliqué, la PL n'est généralement pas polarisée et chaque mode de polarisation circulaire est autant présent que l'autre dans l'émission. Il est cependant possible de les séparer en énergie, en appliquant un champ magnétique ce qui lève les dégénérescences.

## 2.5 Magnéto-photoluminescence

L'application d'un champ magnétique vient modifier les niveaux d'énergie des bandes d'un SC par effet Zeeman, en levant la dégénérescence liée aux états de spin. De nouvelles transitions apparaissent alors (figure 2.7a). Dans le cas d'un électron autour d'un noyau atomique, l'énergie  $\Delta E_{\text{Zeeman}}$  associée au décalage des niveaux s'exprime, en première approximation par l'interaction entre le moment dipolaire magnétique de la particule étudiée et le champ magnétique appliqué [27, Sec. 7.4, eq. (7.70)] :

$$\Delta E_{\text{Zeeman}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = g_J \frac{\mu_{\text{B}}}{\hbar} \vec{J} \cdot \vec{B}, \quad (2.5)$$

où,  $\vec{\mu}$   $\equiv$  le moment dipolaire magnétique de l'électron,

$\vec{B}$   $\equiv$  le champ d'induction magnétique,

$g_J$   $\equiv$  le facteur de Landé,

$\mu_{\text{B}}$   $\equiv$  le magnéton de Bohr,

$\hbar$   $\equiv$  la constante de Planck réduite,

$\vec{J}$   $\equiv$  le moment angulaire total de l'électron.

L'amplitude du décalage est proportionnelle à la projection  $\vec{J} \cdot \vec{B}$ . Or, comme  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ ,  $\Delta E_{\text{Zeeman}}$  dépend de l'orientation du spin par rapport au champ d'induction magnétique. Ainsi, deux états de spin opposés auront un niveau d'énergie différent sous l'effet de  $\vec{B}$ , d'où la levée de dégénérescence.

Dans le cas d'un SC, le système à considérer n'est plus un électron autour d'un noyau atomique, mais une paire électron-trou. Cette dernière est en interaction avec le reste du cristal, via l'interaction SO, le décalage des bandes ou le confinement des porteurs, notamment [28]. Dans ce cas, le facteur  $g$  est un tenseur d'ordre 2 dont la base propre dépend de la symétrie du cristal [28]. De plus, pour une projection du tenseur sur un de ses vecteurs propres, le coefficient est une combinaison des facteurs  $g$  associés à l'électron libre et au trou et projetés sur le même

axe [29, Sec. 16.1]. Dans les faits, comme la composante du moment cinétique total  $\vec{J}$  suivant l'axe du champ  $\vec{B}$  est généralement inconnue, seule une projection de  $g$  pondérée par celle-ci est accessible. Ce facteur  $g$  effectif est noté  $g^*$  et cette étude porte sur ce dernier. À titre d'exemple, HAUTMANN et BETZ [30] ont déterminé expérimentalement les coefficients de  $g^*$  suivant ses deux axes principaux, dans le Ge, au point L, soient  $g_t = 1,9$  et  $g_l = 0,8$  ou :

$$g_{\text{Ge}}^* = \begin{pmatrix} 1,9 & 0 & 0 \\ 0 & 1,9 & 0 \\ 0 & 0 & 0,8 \end{pmatrix}$$

À défaut de disposer d'une expression analytique des coefficients de  $g^*$  dans un SC, on utilise couramment l'expression [5, 30] :

$$\hbar\omega_L = g^* \mu_B B_{\text{ext}}, \quad (2.6)$$

où,  $\hbar$   $\equiv$  la constante de Planck réduite,

$\omega_L$   $\equiv$  la fréquence de Larmor,

$g^*$   $\equiv$  le facteur  $g$  effectif suivant l'axe du champ  $\vec{B}$ ,

$\mu_B$   $\equiv$  le magnéton de Bohr,

$B_{\text{ext}}$   $\equiv$  l'amplitude du champ d'induction magnétique appliqué.

La fréquence de Larmor  $\omega_L$  est directement liée au décalage Zeeman des niveaux d'énergie de même nombre quantique principal de moment angulaire total  $j$ . En mesurant expérimentalement le décalage Zeeman ou la fréquence de Larmor, il est possible d'obtenir une valeur approchée du facteur  $g^*$  suivant la direction d'application du champ d'induction magnétique.

Il est à noter que l'expression du décalage Zeeman est issue d'un développement considérant l'interaction entre le moment dipolaire magnétique et le champ d'induction magnétique comme une perturbation négligeable devant l'interaction SO. Si l'interaction avec  $\vec{B}$  devient plus importante que l'interaction SO, le moment angulaire total ne se conserve plus et on entre dans le cadre de l'effet Paschen-Back [27, Sec. 7.4.2]. En supposant que le décalage d'énergie dû à l'interaction SO dans le GeSn est similaire à celui dans le Ge et en utilisant l'équation (2.6), on peut établir un ordre de grandeur pour le champ d'induction magnétique seuil en deçà duquel l'effet Zeeman est encore valide :

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{Zeeman}} &\approx \Delta E_{\text{SO}} \\ \iff B_{\text{ext,lim}} &\approx \frac{\Delta E_{\text{SO}}}{g_{\text{max}}^* \mu_B}, \end{aligned} \quad (2.7)$$

où,  $B_{\text{ext,lim}} \equiv$  l'amplitude de champ limite à partir duquel l'interaction SO devient négligeable devant l'interaction magnétique,

$\Delta E_{\text{SO}} \equiv$  le décalage en énergie due à l'interaction SO dans le Ge, soit typiquement 0,289 eV [7],

$g_{\text{max}}^* \equiv$  le plus grand facteur  $g^*$  mesuré dans le Ge, soit 1,9 [30],  
 $\mu_{\text{B}} \equiv$  le magnéton de Bohr.

On obtient alors une amplitude limite de champ de :

$$B_{\text{ext,lim}} \approx 2,6 \times 10^3 \text{ T.}$$

Ce seuil est nettement supérieur aux champs d'induction magnétique qu'il est possible de générer continuellement en laboratoire, de manière réaliste (chapitre 3).

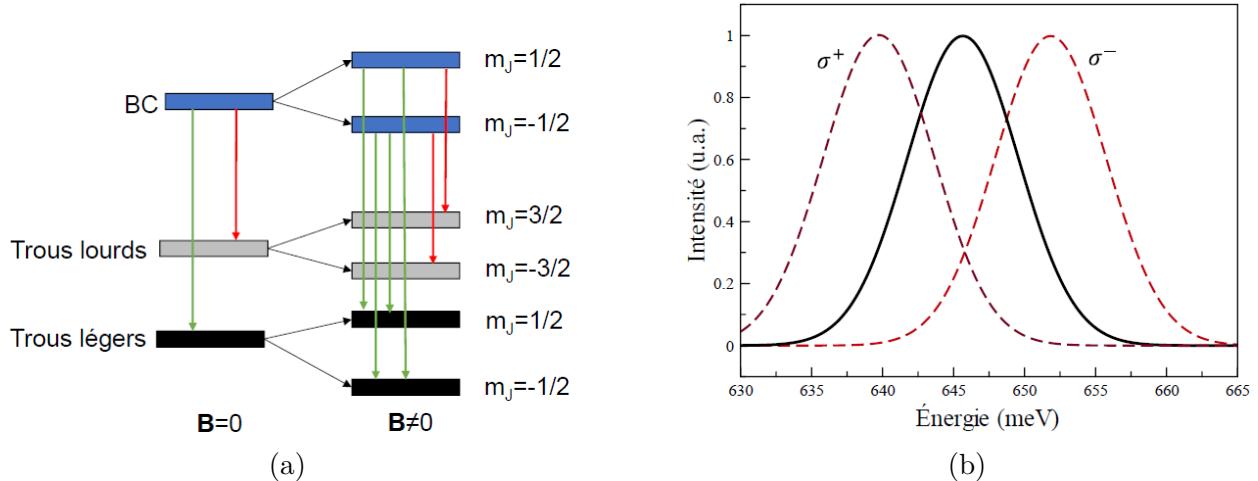


Figure 2.7 Levée de dégénérescence des niveaux d'énergie associés aux états de spin induite par effet Zeeman. (a) Schéma illustrant la séparation des niveaux d'énergie sous l'effet d'un champ d'induction magnétique. (b) Schéma illustrant le dédoublement d'une raie d'émission des trous lourds induit par effet Zeeman. Schémas reproduits avec la permission de [6].

Expérimentalement, dans le cadre des mesures de PL, on observe généralement un dédoublement du spectre du SC (figure 2.7b). Ce décalage est directement lié à l'amplitude de  $\vec{B}$  (équation (2.6)). Plus  $\vec{B}$  sera intense plus grand sera le décalage. Concernant la manière de plonger l'échantillon étudié dans un champ magnétique, on distingue les configurations de Voigt et de Faraday [31]. Elles se différencient par la direction d'application de  $\vec{B}$  par rapport à celle de propagation de la lumière de la source d'excitation : dans le premier cas,  $\vec{B}$  est appliqué perpendiculairement à la source d'excitation, dans le second, parallèlement.

Utiliser le dédoublement du spectre pour déterminer le facteur  $g^*$  présente une certaine

limite : il peut être techniquement compliqué de générer un champ d'induction magnétique suffisamment intense, de sorte à pouvoir résoudre les deux nouvelles raies. Un moyen de surmonter cette limite est de mesurer le spectre en fonction de la polarisation de la lumière. En effet, les nouvelles transitions optiques possèdent une polarisation propre (figure 2.6). La polarisation de la PL, notamment circulaire, sous effet d'un champ magnétique dépend de la dynamique de spin.

### 2.5.1 Dynamique de spin

Le degré de polarisation (*degree of polarisation* ou DOP) de la PL donne une mesure directe de la polarisation de spin des électrons photoexcités [25, Sec. 1.4.1]. Pour une excitation polarisée circulairement, le DOP  $\rho_{\text{circ}}$  est défini par [25, Sec. 1.4.1, p. 16] :

$$\rho_{\text{circ}} = \frac{I^+ - I^-}{I^+ + I^-} = \frac{\rho_0}{1 + \frac{\tau}{\tau_s}}, \quad (2.8)$$

où,  $I^+$   $\equiv$  l'intensité de la PL avec une polarisation  $\sigma^+$ ,

$I^-$   $\equiv$  l'intensité de la PL avec une polarisation  $\sigma^-$ ,

$\rho_0$   $\equiv$  le degré de polarisation circulaire sans mécanisme de relaxation de spin,

$\tau$   $\equiv$  le temps de vie de l'électron,

$\tau_s$   $\equiv$  le temps de relaxation de spin.

Bien que la présente étude se limite à une excitation polarisée linéairement (superposition de deux composantes polarisées circulaires droit et gauche), cette équation expose les différentes dynamiques des porteurs de charge impliqués dans le processus de PL et de leur spin. En analysant l'équation (2.8), on constate que si  $\tau_s \gg \tau$ , c'est-à-dire, si aucune relaxation de spin de l'électron ne survient durant le temps de vie moyen de l'électron avant recombinaison, le DOP tend vers sa valeur maximale  $\rho_0$ , et inversement, si  $\tau_s \ll \tau$ , le DOP tend vers 0. Si  $\tau$  de l'équation (2.8) équivaut à  $\tau_{\text{tot}}$  de l'équation (2.4), il est nécessaire de préciser les possibles mécanismes de relaxation de spin pour pouvoir comprendre l'origine de  $\tau_s$ . Il en existe plusieurs, mais trois mécanismes en particulier ont été observés dans les SC intrinsèques [25, Sec. 2.4, p. 35] : les mécanismes Elliot-Yafet (EY), Dyakonov-Perel (DP) et Bir-Aronov-Pikus (BAP).

### 2.5.2 Mécanisme Elliot-Yafet

Le champ électrique provoqué par les phonons et celui des impuretés chargées induisent un champ magnétique effectif par interaction SO [25, Sec. 1.4.2, pp. 17-18]. Ainsi quand un électron entre en collision avec une impureté chargée ou rencontre un phonon, le spin peut

changer d'état suivant une certaine probabilité. Ce phénomène de relaxation de spin se produit donc lors des collisions et n'intervient pas entre celles-ci et le temps de relaxation de spin qui lui est associé ne dépend donc que du temps caractéristique entre collisions [32] :

$$\frac{1}{\tau_{s,EY}} \approx \frac{A\alpha^2}{\tau_p} \left( \frac{k_B T}{E_g} \right)^2, \quad (2.9)$$

où,  $A$  ≡ un paramètre tenant compte du type d'interaction (phonon ou impureté),  
 $\alpha$  ≡ un paramètre qui dépend du couplage SO,  
 $k_B$  ≡ la constante de Boltzmann,  
 $T$  ≡ la température du cristal,  
 $E_g$  ≡ l'énergie de la BI,  
 $\tau_p$  ≡ le temps moyen entre collisions.

On remarque la dépendance avec la température. Ainsi,  $\tau_p$  est de l'ordre de l'inverse de la fréquence des phonons thermiques [25, Sec. 1.4.2, p. 17]. Pour les collisions avec les impuretés, puisqu'elles ne surviennent que très brièvement, il est impossible d'évaluer  $\tau_p$ . On utilise  $A$  alors pour les caractériser [25, Sec. 1.4.2, p. 17], [32], ce paramètre étant relié à la concentration en impuretés. Le mécanisme EY est plus important dans les SC avec une BI étroite, diminuant  $\tau_{s,EY}$ . En revanche, il est possible d'augmenter  $\tau_{s,EY}$  en réduisant la concentration en impuretés et la température de l'échantillon étudié [32].

### 2.5.3 Mécanisme Dyakonov-Perel

Ce mécanisme existe dans les SC non centro-symétriques, c'est-à-dire dont la géométrie de la maille n'a pas de centre d'inversion [25, Sec. 1.4.2, p. 18]. *A priori*, ce mécanisme est très faible dans le Ge, qui est centro-symétrique, mais l'ajout de Sn, qui se substitue à certains atomes de Ge dans sa maille, brise cette symétrie. La manière dont intervient le mécanisme DP est liée au couplage SO qui favorise un état de spin par rapport à l'autre, levant la dégénérescence des niveaux de spin [32] en fonction de  $\vec{k}$ , et ce, même en l'absence de champ magnétique externe. Les spins des porteurs de charge excités vont donc précesser à des fréquences légèrement différentes et leurs mouvements vont se déphaser. Pour un SC non dégénéré, le temps de relaxation lié au mécanisme DP peut s'exprimer par [32] :

$$\frac{1}{\tau_{s,DP}} \approx Q\beta^2 \frac{(k_B T)^3}{\hbar^2 E_g} \tau_p, \quad (2.10)$$

où,  $Q$   $\equiv$  une constante qui dépend des effets de dispersion et de la distribution des électrons,  
 $\beta$   $\equiv$  un paramètre proportionnel à la masse effective des électrons,  
 $k_B$   $\equiv$  la constante de Boltzmann,  
 $T$   $\equiv$  la température du cristal,  
 $\hbar$   $\equiv$  la constante de Planck réduite,  
 $E_g$   $\equiv$  l'énergie de la BI,  
 $\tau_p$   $\equiv$  le temps moyen entre collisions.

Ce mécanisme agit en dehors des interactions durant lesquelles le mécanisme EY prédomine. Ainsi, contrairement au temps de relaxation lié au mécanisme EY celui du mécanisme DP augmente avec la concentration en impuretés [32], d'où  $\tau_p$  au numérateur.

Finalement, le mécanisme BAP domine dans les SC dopés p [25, Sec. 1.4.2, p. 18], ce qui n'entre pas le cadre de cette étude se concentrant sur l'étude d'échantillons de GeSn intrinsèques. D'autres mécanismes de relaxation existent, notamment liés aux interactions hyperfines avec les spins nucléaires et la relaxation des trous dans la BV, mais ils sont généralement faibles [25, Sec. 1.4.2, p. 19] et seront négligés dans la présente étude.

## 2.6 Mesures optiques

L'étude du GeSn connaît un regain d'intérêt depuis les années 2000 et de récentes études de ce SC se sont intéressées à la modification de sa structure de bandes, à la durée de vie de ses porteurs photoexcités et à ses propriétés de spin, par rapport au Ge pur. Ici seront présentées deux études illustrant les spécificités du GeSn.

### 2.6.1 Mesures de photoluminescence du germanium-étain en régime continu

Les mesures de PL en régime continu de VITIELLO et al. [33] confirment le phénomène de réduction de la BI du Ge à mesure que la concentration de Sn augmente (figure 2.8)

La figure 2.8 présente six spectres de PL d'épi-couches de GeSn avec des concentrations de Sn croissantes entre 0 jusqu'à 0,1 et toutes contraintes en compression. La courbe noire est issue d'un échantillon sans la couche supérieure de GeSn. Ce dernier présente une raie à 0,85 eV que les auteurs attribuent aux recombinaisons au niveau de la BI directe du Ge. Le dépôt d'une couche de  $\text{Ge}_{0,98}\text{Sn}_{0,02}$  au-dessus de l'hétérostructure laisse apparaître une raie relativement intense dans son spectre (courbe rouge figure 2.8) dont le maximum se situe à 0,71 eV. La présence d'une raie de moindre intensité à la même énergie que celle de la BI directe du Ge provient vraisemblablement de la couche sous-jacente de Ge. À mesure que la concentration

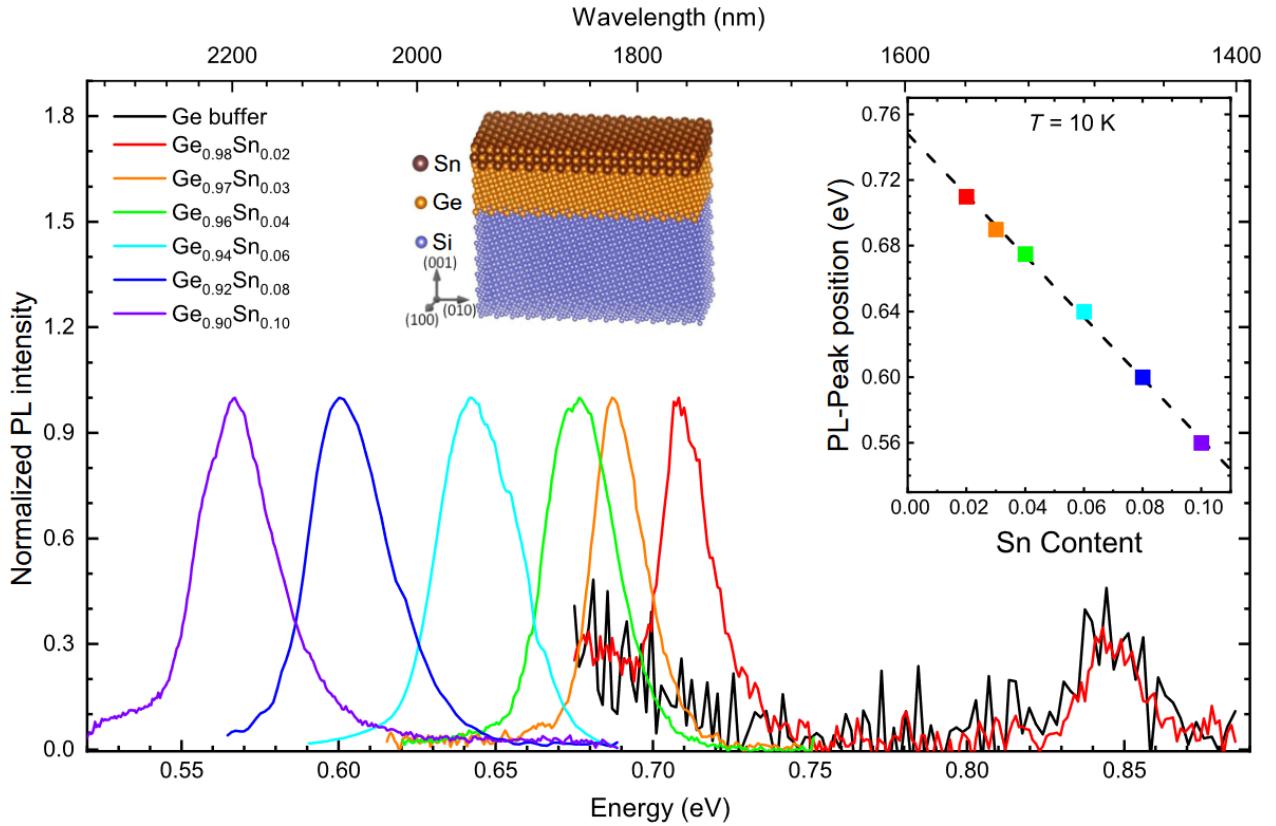


Figure 2.8 Spectres de PL du  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  mesurés à 10 K avec  $x \in [0; 0,1]$ . Un schéma de la structure des échantillons est présent en haut de la figure. Le médaillon présente l'énergie du maximum des raies de SC en fonction de la concentration en Sn. La courbe en pointillé est une régression linéaire. Figure reproduite avec la permission de [33].

de Sn augmente, on remarque un décalage vers le rouge du maximum de la raie la plus intense des spectres. Cela suggère la réduction de la largeur de la BI, ce que résume le médaillon de la figure 2.8. Cependant, cette diminution n'est pas uniquement due à l'augmentation de la concentration de Sn mais aussi l'augmentation de la contrainte en compression qui augmente l'énergie de la bande des trous lourds au point  $\Gamma$ . La régression linéaire présentée dans le médaillon possède une ordonnée à l'origine de 0,75 eV qui correspond à la largeur de la BI indirecte du Ge [34]. Ainsi, les raies observables des spectres des couches de GeSn sont issus de transitions optiques au niveau de leur BI indirecte, au point L, la transition vers une BI directe étant attendue à 9 % de Sn, en l'absence de contraintes mécaniques et les contraintes en compression augmentant ce seuil (section 2.1).

Une autre étude, de DE CESARI et al. [5], se concentre sur un échantillon unique avec une concentration de Sn de 5 % de même structure générale et fabriqué de la même manière que ceux de [33]. Le spectre de PL de cet échantillon présente une importante raie dont le

maximum se situe à une énergie de 0,64 eV (figure 2.9a). La dépendance en fonction de la température de l'intensité de sa PL est monotone et se caractérise par une énergie d'activation de 16 meV. Selon PEZZOLI et al. [35], cette monotonie sous-tend le caractère pseudomorphique de la couche de GeSn, car une évolution non monotone serait révélatrice de l'existence de nombreuses dislocations de la maille dans la couche de GeSn. En effet, la présence de ce genre de défauts augmente la prévalence des canaux de recombinaisons non radiatives et, dans le cadre du GeSn, les dislocations provoquent une augmentation de l'intensité la PL à haute température [36].

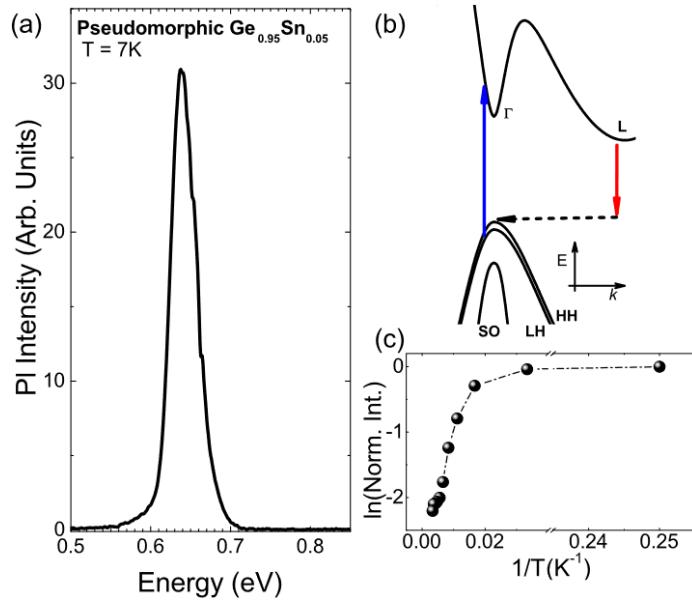


Figure 2.9 (a) Spectre de PL du  $\text{Ge}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}$  mesurés à 7 K. (b) Schéma de structure de bandes d'une couche de GeSn déposée par épitaxie et subissant une contrainte en compression. Les flèches représentent le processus d'absorption (bleue) et d'émission de PL (rouge), au niveau des BI directe et indirecte respectivement. (c) Intensité intégrée de la PL en fonction de la température de l'échantillon. Figure reproduite avec la permission de [5].

Dans les deux études, les mesures en régime continu ont été réalisées avec un laser Nd-YVO<sub>4</sub> à 1,165 eV comme source d'excitation et une photodiode InGaAs comme détecteur [5, 33].

## 2.6.2 Mesures de photoluminescence du germanium-étain en régime temporel

Dans l'article de DE CESARI et al. [5] sont présentés les résultats de mesures de PL résolues dans le temps, en fonction de la puissance d'excitation servant à déterminer le temps de vie des porteurs de charge dans le GeSn. Cette étude se concentre sur un alliage  $\text{Ge}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}$ .

La figure 2.10a présente l'évolution temporelle de l'intensité de la PL avec excitation de

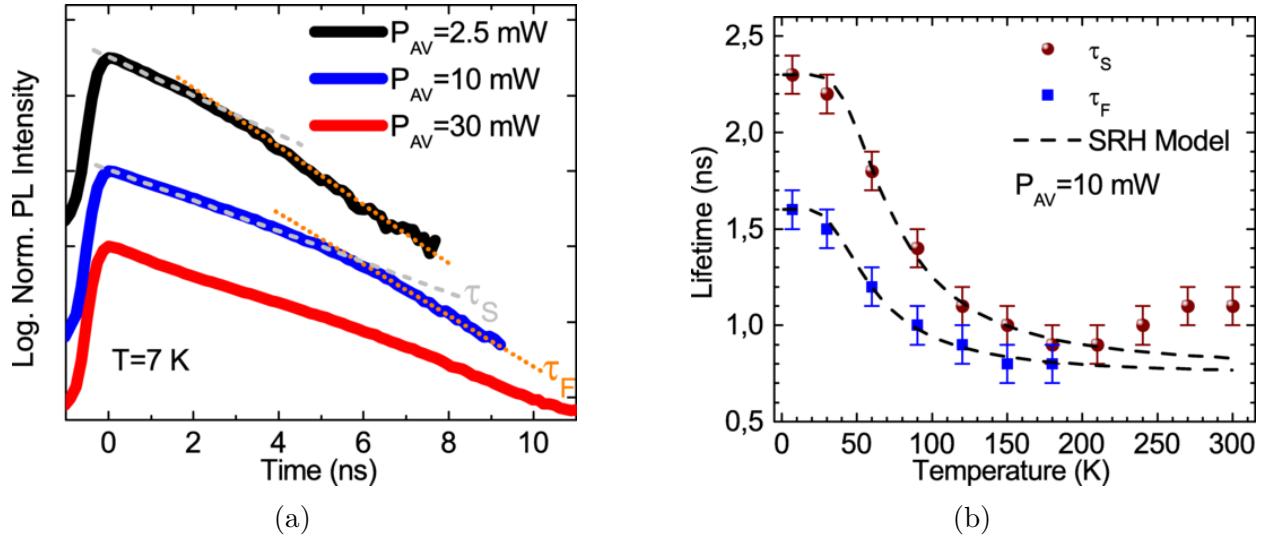


Figure 2.10 (a) Intensité de la photoluminescence du Ge<sub>0.95</sub>Sn<sub>0.05</sub> en fonction du temps pour des puissances d'excitation de 2,5 mW, 10 mW and 30 mW. (b) Temps de vie des porteurs en fonction de la température obtenus avec une puissance d'excitation de 10 mW. Figures reproduites avec la permission de [5].

l'échantillon par une impulsion laser à une énergie de 1,165 eV et de largeur temporelle de  $\sim 2$  ps provenant d'un laser Ti-Saphir. Pour chaque puissance d'excitation moyenne, les auteurs remarquent une décroissance biexponentielle, à deux asymptotes, mises en évidence par les segments en pointillés gris et orange de la figure 2.10a. La présence de ces asymptotes suggère l'existence de deux mécanismes de relaxation distincts ayant chacun un temps caractéristique différent, un temps de vie lent ( $\tau_S$ , à ne pas confondre avec  $\tau_s$  défini comme le temps de relaxation de spin, section 2.5.1) et rapide ( $\tau_F$ ).  $\tau_S$  et  $\tau_F$  sont de l'ordre de quelques nanosecondes, ce qui est plus court que le temps de vie radiatif des SC à BI indirecte, de l'ordre de centaines de nanosecondes [37]. De ce fait, le processus de PL est dominé par des mécanismes de recombinaisons non radiatives, que les auteurs attribuent à la présence de niveaux pièges [5]. Cela est confirmé par la régression des mesures de  $\tau_S$  et  $\tau_F$  en fonction de la température de l'échantillon : les données suivent un modèle SRH (courbes en pointillés figure 2.10b). Le modèle donne l'énergie des niveaux pièges : 13 meV and 17 meV, respectivement, au-dessus du niveau de Fermi [5].

DE CESARI et al. [5] ont aussi réalisé des mesures optiques d'orientation de spin en excitant le matériau avec un faisceau laser continu polarisé  $\sigma^+$ . Dans cette section de l'étude, les auteurs font la distinction entre  $T_1$  (équivalent à  $\tau_s$ , section 2.5.1), le temps de relaxation de spin et  $T_2$ , le temps de déphasage des spins les uns par rapport aux autres.

La figure 2.11a présente l'évolution temporelle de l'intensité de la PL dans les deux modes de

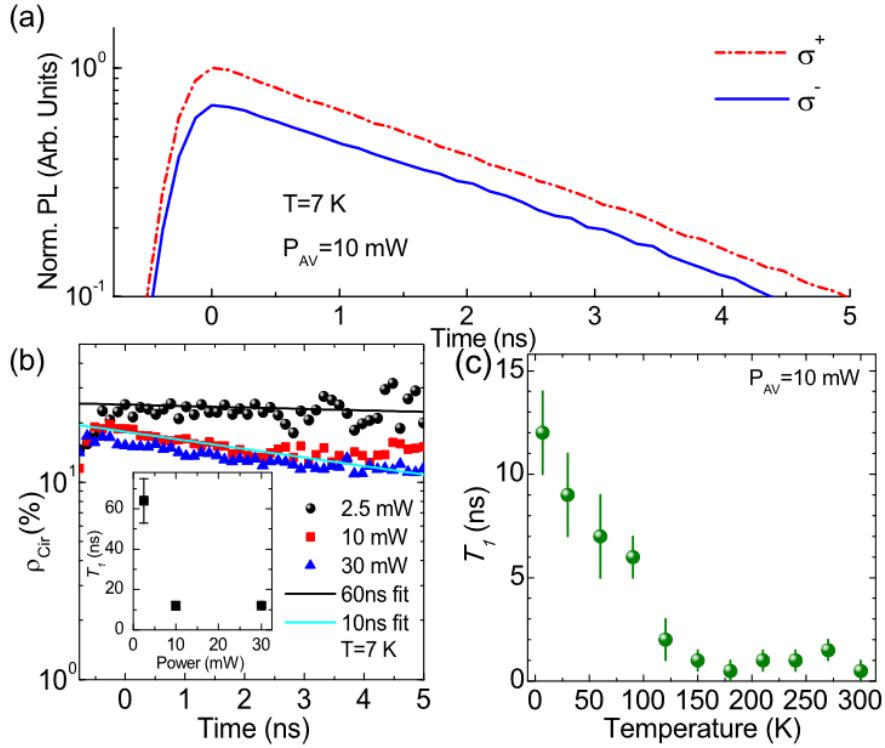


Figure 2.11 (a) Évolution temporelle de la PL du  $\text{Ge}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}$  en fonction de la polarisation  $\sigma^+$  (courbe en pointillés rouge) et  $\sigma^-$  (courbe bleue), avec une puissance moyenne de 10 mW et à 7 K. (b) Évolution du DOP, pour des puissances d'excitation 2,5 mW, 10 mW and 30 mW. En médaillon, le temps de relaxation de spin  $T_1$  en fonction de la puissance. (c) Temps de relaxation de spin  $T_1$  en fonction de la température pour une puissance de 10 mW. Figure reproduite avec la permission de [5].

polarisation circulaire. Bien que les deux courbes présentent une dynamique similaire, la PL polarisée  $\sigma^+$  est plus intense que celle polarisée  $\sigma^-$ . Cela signifie que les porteurs injectés se recombinent en émettant avec un certain DOP [25, Sec. 1.4.1]. On peut en conclure que le temps de relaxation de spin est plus long que celui de vie des porteurs [25, Sec. 1.4.2].

Le temps de relaxation de spin  $T_1$  est obtenu directement en étudiant la décroissance de  $\rho_{\text{circ}}$  présentée sur la figure 2.11b. Le temps de relaxation semble directement lié à la puissance d'excitation, car passer d'une puissance de 30 mW à 2,5 mW cause une augmentation soudaine de  $T_1$  de 10 ns à 60 ns (médaillon figure 2.11b). Les auteurs attribuent cette tendance à des phénomènes de changement d'orientation de spin induit par le processus d'excitation et l'importance des interactions coulombiennes entre électrons et trous [5]. Cette possible explication est supportée par l'évolution de  $T_1$  en fonction de la température de l'échantillon (figure 2.11c) :  $T_1$  diminue à mesure que la température augmente jusqu'à 200 K environ et reste constante au-delà. La relaxation du spin des électrons injectés est essentiellement

impactée par leurs interactions avec les trous injectés alors que les niveaux d'énergie liés aux défauts du matériau sont majoritairement remplis par des porteurs photoexcités. À haute température, les niveaux pièges sont ionisés, ce qui rend plus probables les recombinaisons non radiatives, réduisant le temps de vie des porteurs et le temps de relaxation de spin  $T_1$  par le mécanisme EY [5]. En outre,  $T_1$  est de l'ordre de quelques nanosecondes même à haute température, ce qui est similaire à ce même paramètre dans le Ge seul [38].

Cette étude en régime temporel a été réalisée sur un échantillon de  $\text{Ge}_{0,95}\text{Sn}_{0,05}$ , à BI indirecte. En comparaison, la dynamique de la PL d'échantillons de GeSn à BI directe est peu étudiée car de tels échantillons émettront à des longueurs d'onde plus élevées qui sont expérimentalement difficiles à mesurer avec les détecteurs et optiques actuelles. JULSGAARD et al. [39] ont surmonté ces limites expérimentales en ayant recours à une technique reposant sur la conversion ascendante à deux photons (*2 photons upper conversion* ou 2PUC). Ils ont mesuré un temps de vie des porteurs de  $(217 \pm 15)$  ps à  $T = 20$  K, dans un échantillon de  $\text{Ge}_{0,875}\text{Sn}_{0,125}$  [39].

### 2.6.3 Mesures de magnéto-photoluminescence du germanium-étain

Une première estimation du facteur  $g^*$  dans le GeSn, issue de données expérimentales, a été proposée par DE CESARI et al. [5] :  $g^* = 1,48 \pm 0,01$ . Cette valeur a été déterminée à l'aide d'une technique de mesure résolue dans le temps, la spectroscopie par battement quantique de spin (*spin quantum beat spectroscopy*). Le principe est d'observer l'évolution temporelle du DOP de la PL d'un échantillon plongé dans un champ magnétique continu (figure 2.12a). Les oscillations de  $\rho_{\text{circ}}$  peuvent être interprétées comme correspondant au mouvement de précession de Larmor des spins des électrons photoexcités induit par le champ d'induction magnétique. La régression des points de mesures suivant un modèle de sinusoïde amortie permet de retrouver la fréquence de ces battements quantiques. La dépendance des fréquences de Larmor issues de la régression, en fonction du champ d'induction magnétique est affichée sur la figure 2.12b. Une régression linéaire (segment en pointillés figure 2.12b) illustre la dépendance linéaire du décalage Zeeman avec la fréquence de Larmor (équation (2.6)). De ces valeurs est retrouvée une valeur moyenne du facteur  $g^*$  citée précédemment. Cette dernière est de même ordre de grandeur que celle de  $g_t$  rapportée par HAUTMANN et BETZ [30]. Il est à noter que DE CESARI et al. [5] n'ont pu mesurer qu'une unique valeur de  $g^*$  alors que le même facteur dans le Ge présente une grande anisotropie [30]. Les auteurs suggèrent que l'absence apparente d'anisotropie serait due aux canaux empruntés par les électrons photoexcités pour se thermaliser qui détruirait l'anisotropie [5].

La régression effectuée sur les oscillations de la figure 2.12a comprend un terme d'amortissement. Son temps caractéristique  $T_2^*$ , ou temps de déphasage des spins, a été représenté sur la

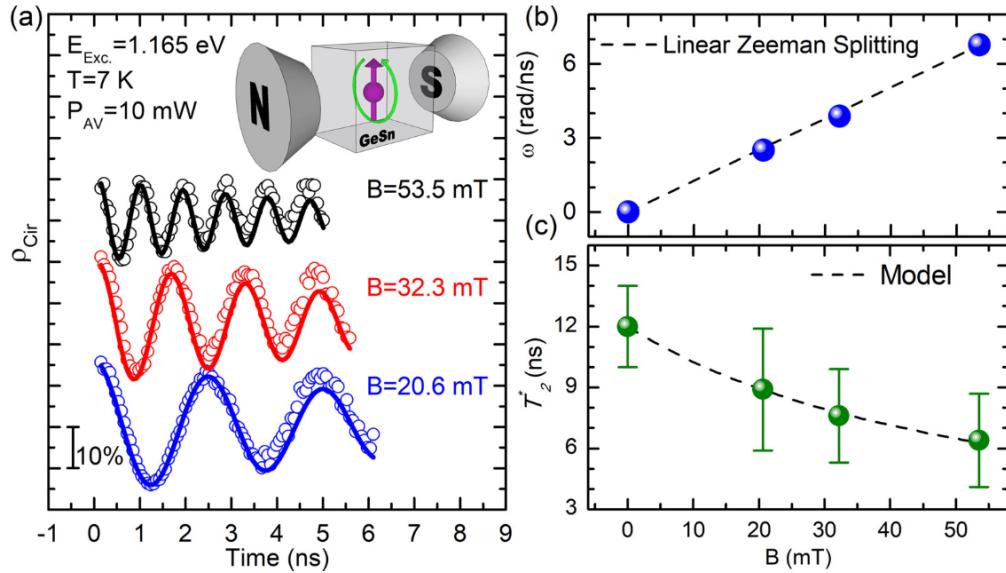


Figure 2.12 (a) Évolution temporelle de la DOP de la PL du  $\text{Ge}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}$  en fonction de l'amplitude du champ d'induction magnétique. (b) Fréquence de Larmor des spins des électrons photoexcités dans la BC en fonction de l'amplitude du champ d'induction magnétique. (c) Temps de déphasage des spins  $T_2^*$  en fonction de l'amplitude du champ d'induction magnétique. Figure reproduite avec la permission de [5].

figure 2.12c en fonction de l'amplitude du champ  $\vec{B}$ . Sa dépendance en fonction de l'amplitude de  $\vec{B}$  suit le modèle [5] :

$$\frac{1}{T_2^*(B)} = \frac{1}{T_2^*(0)} + \frac{\Delta g \mu_B B}{\hbar}, \quad (2.11)$$

où,  $\Delta g \equiv$  écart-type de la distribution des valeurs de  $g^*$ ,

$\mu_B \equiv$  le magnéton de Bohr,

$\hbar \equiv$  la constante de Planck réduite.

On obtient alors l'écart-type sur les valeurs de  $\Delta g = 2,1 \times 10^{-2}$ , ce qui permet avec la valeur moyenne de  $g^*$  de retrouver la distribution supposée normale du facteur [5].

Bien que la méthode de spectroscopie par battement quantique de spin ait une bonne résolution, au vu des données obtenues par DE CESARI et al. [5], elle nécessite de disposer d'un détecteur ayant une excellente résolution temporelle (ici un détecteur de photons uniques à base de nanofils supraconducteurs, avec une résolution temporelle de 64 à 128 ps) et d'un laser pulsé dont la largeur d'impulsion et l'énergie sont correctement adaptées à la dynamique des porteurs et à la structure de bandes de l'échantillon étudié. Pour se libérer de ces limitations

matérielles, il est possible d'utiliser des techniques de magnéto-PL en régime CW, bien qu'elles possèdent elles aussi leurs inconvénients. Notamment, ces techniques requièrent une excellente résolution spectrale pour distinguer les modifications de la PL induites par effet Zeeman. De telles mesures ont été réalisées par VITIELLO et al. [33] qui reposent sur l'observation de l'effet Hanle.

Ce dernier correspond à la dépolarisation de la PL sous l'effet d'un champ magnétique. Les mesures du DOP sous effet Hanle donnent typiquement des courbes de type lorentzienne centrées en  $B = 0$  T (figure 2.13a). La largeur à mi-hauteur (*full width half maximum* ou FWHM)  $\Delta B$  de ces lorentziennes peuvent s'exprimer par [33] :

$$\Delta B = \frac{2\hbar}{\mu_B g T_s} = \frac{2\hbar}{\mu_B \Pi}, \quad (2.12)$$

où,  $\hbar \equiv$  la constante de Planck réduite,

$\mu_B \equiv$  le magnéton de Bohr,

$T_s \equiv$  le temps de vie de spin,

$\Pi \equiv g T_s$ .

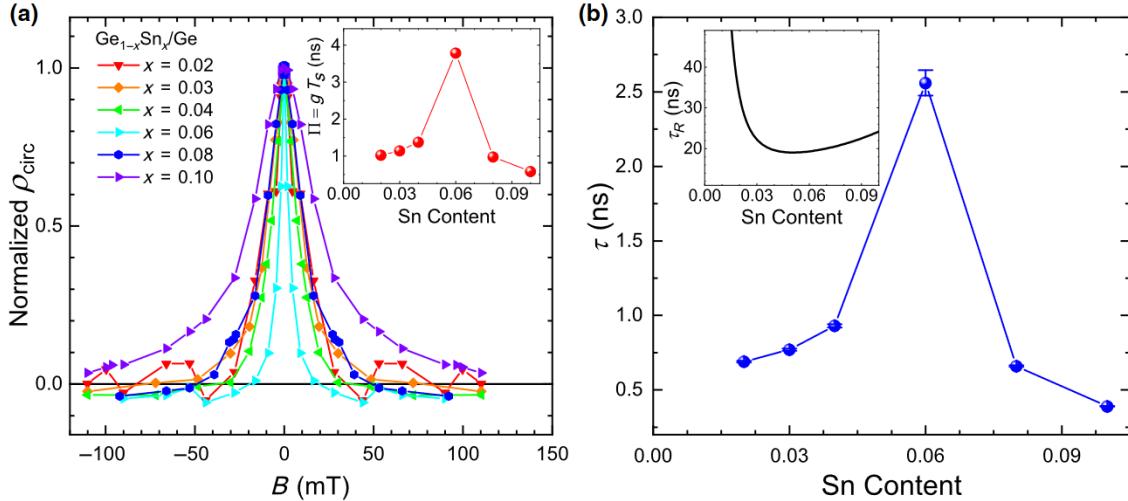


Figure 2.13 (a) DOP  $\rho_{\text{circ}}$  de la PL du  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  en fonction du champ d'induction magnétique transverse. En médaillon, la variation du paramètre  $\Pi$  en fonction de la concentration de Sn  $x$ . (b) Temps de vie  $\tau$  des électrons de la BC en fonction de la concentration de Sn  $x$ . En médaillon figure le temps radiatif  $\tau_R$  (soit  $\tau_r$  équation (2.4)) tel qu'estimé par le modèle théorique développé dans les suppléments de [33]. Figure reproduite avec la permission de [33].

De la figure 2.13a, on constate qu'il suffit d'un faible champ d'induction magnétique de  $\sim 20$  mT

pour supprimer presqu'entièrement la polarisation de la PL du  $\text{Ge}_{0,94}\text{Sn}_{0,06}$ , ce qui résulte en une largeur de la lorentzienne faible, soit un paramètre  $\Pi$  grand (médailon figure 2.13a). On constate l'inverse pour la courbe de l'effet Hanle du  $\text{Ge}_{0,90}\text{Sn}_{0,10}$  (médailon figure 2.13a). Cela mène à une évolution non linéaire du paramètre  $\Pi$  en fonction de la concentration de Sn. Cependant, le paramètre  $\Pi$  n'a pas de signification physique en lui-même. Il faut alors étudier le temps de vie de spin  $T_s$  et le facteur  $g^*$  individuellement. De par le manque de connaissance sur la valeur du facteur  $g^*$  dans le GeSn et en considérant son estimation pour une concentration de Sn  $x = 5\%$  de DE CESARI et al. [5], et VITIELLO et al. [33] ont supposé que le facteur  $g^*$  ne dépend ni des contraintes mécaniques ni du type de BI et qu'il décroît très légèrement à mesure que la concentration de Sn augmente. Ils ont de plus considéré que cette décroissance devrait être négligeable sur toute l'étendue de concentrations des échantillons étudiés et ont fixé  $g = 1,48$  [5, 33]. Sous cette hypothèse, les variations affichées dans le médailon de la figure 2.13a sont attribuables à  $T_s$  qu'il convient de définir.

$T_s$ , le temps de vie des spins, dépend à la fois du temps de vie  $\tau$  des électrons dans la BC dont les spins précessent, et du temps de relaxation des spins  $\tau_s$  [33] :

$$\frac{1}{T_s} = \frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_s}. \quad (2.13)$$

Comme il est possible d'observer un DOP significatif d'au moins 10 % en l'absence de champ magnétique,  $\tau_s > \tau$  et ainsi, on peut supposer  $T_s \approx \tau$ . Cette hypothèse se vérifie via les temps de vie mesurés sur le  $\text{Ge}_{0,95}\text{Sn}_{0,05}$  avec  $\tau_s \approx 10\text{ ns}$  (soit  $T_1$  dans [5]) et  $\tau \approx 2\text{ ns}$  (soient  $\tau_s$  et  $\tau_F$  dans [5]) [33]. Ainsi, sous cette deuxième hypothèse,  $\tau$  est calculé et tracé en fonction de la concentration de Sn (figure 2.13b). Les valeurs obtenues pour  $\tau$  sont de l'ordre de la nanoseconde en accord avec la littérature [5].

Cette méthode, se servant d'une technique de mesure en régime continu, aide à comparer le temps de vie des porteurs de charge et le temps de relaxation de spin, de déterminer lequel est le plus court. Cependant, elle requiert une connaissance préalable du facteur  $g^*$ , ce qui n'est pas le cas pour les porteurs dans le GeSn.

## CHAPITRE 3 MONTAGE EXPÉRIMENTAL

L'objectif premier de la présente étude est de déterminer le facteur  $g^*$  des porteurs de charge dans le GeSn pour différentes concentrations de Sn en ayant recours à l'effet Zeeman. Contrairement à la méthode utilisée par DE CESARI et al. [5], une méthode en régime CW sera privilégiée. À cet effet, un montage de spectroscopie par PL [6] sera utilisé (voir figure 3.1). Le présent chapitre se concentrera sur les améliorations apportées à celui-ci et est issu du mémoire de mon projet de fin d'études de Télécom Physique Strasbourg [40].

### 3.1 Description du montage expérimental d'origine

Le montage de spectroscopie par PL a été conçu par GENDRON-PAUL [6]. Une description détaillée de l'état du montage et du processus de calibrage d'alors est fournie dans son mémoire de maîtrise [6]. Cette section s'appuie principalement sur son travail pour décrire les composants du montage.

Le montage expérimental est doté d'un laser à SC pompé optiquement émettant à une longueur d'onde de 532 nm. Sa puissance maximale de sortie est de 15 W et sera modulée via un hacheur optique à des fréquences pouvant aller jusqu'à 4 kHz. Ce laser sert à exciter les échantillons (flèches vertes figure 3.1) et le faisceau est réfléchi par une lame séparatrice 5/95 en fluorure de calcium ( $\text{CaF}_2$ ) puis focalisé sur les échantillons via une lentille asphérique plano-convexe. Cette dernière permet aussi de collimaté la PL des échantillons, de sorte à ce qu'elle suive le même chemin optique que le faisceau laser, jusqu'à la lame séparatrice. La PL est ensuite transmise dans le spectromètre Princeton SP2500. À la sortie du spectromètre, la PL est projetée sur un détecteur à base d'antimoniure d'indium (InSb) refroidi au diazote liquide (77 K). Ce détecteur génère un courant en sortie qui est proportionnel à l'intensité de la lumière qu'il reçoit. Ce courant est ensuite converti en tension et amplifié par un convertisseur/amplificateur à faible bruit du constructeur Femto. Ce signal en tension est transmis à un amplificateur à détection synchrone (ou *lock-in amplifier*) SR830 de Stanford Research qui va filtrer le signal en tension pour le débruiter.

Les échantillons sont placés dans un cryostat capable de refroidir les échantillons à des températures inférieures à 4,2 K, la température de liquéfaction de l'hélium (He) à pression atmosphérique. À basse température, le cryostat est rempli d'He gazeux à basse pression qui permet le refroidissement. La température est asservie par l'intermédiaire d'une résistance chauffante. Pour déplacer les échantillons, ces derniers sont placés sur un porte-échantillon

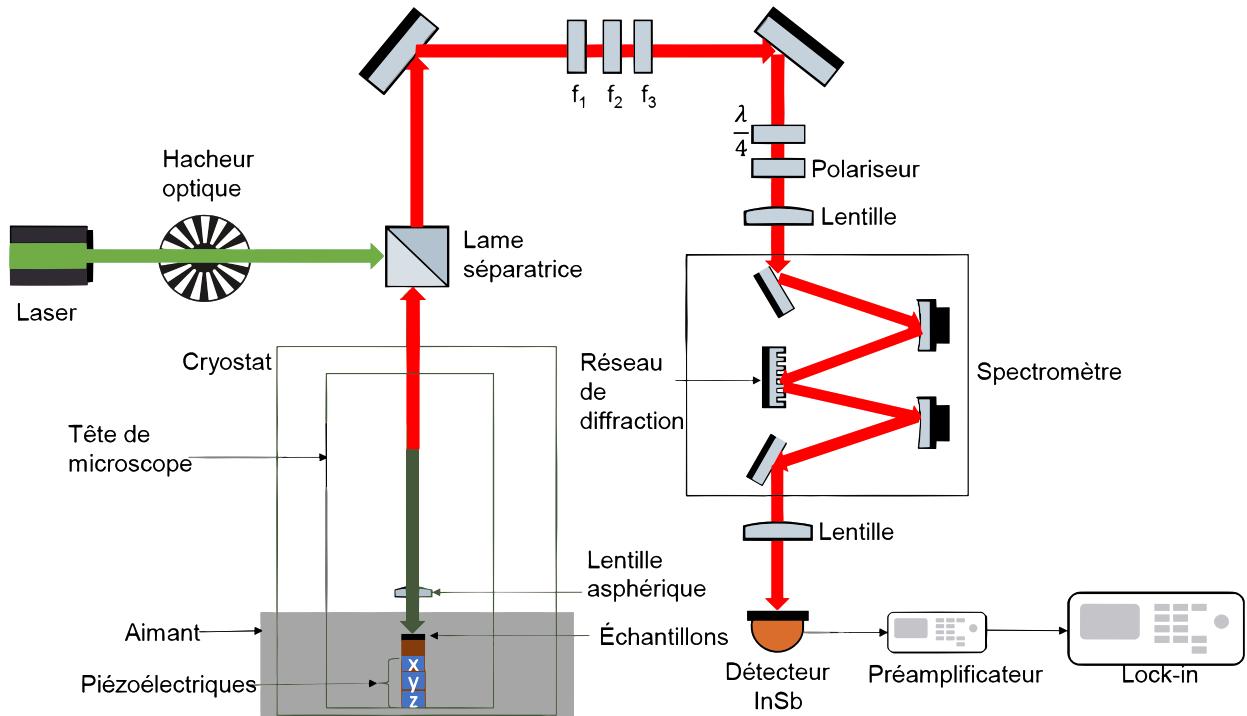


Figure 3.1 Montage expérimental. Schéma reproduit avec la permission de [6]

qui peut être mis en mouvement par une série de trois actionneurs piézoélectriques d'*attocube* contrôlant chacun un axe (figure 3.1). Pour éviter que les mouvements de convection de l'He n'altèrent la transmission du faisceau d'excitation et de la PL à travers le cryostat, l'ensemble actionneurs-échantillons est placé dans une colonne fermée à sa base. Par la suite, on fera référence à cette colonne par « tête de microscope » (figure 3.2). La base du cryostat est insérée au centre d'un électro-aimant supraconducteur capable de générer un champ d'induction magnétique d'amplitude allant jusqu'à 7 T. Le cryostat et l'aimant sont positionnés l'un par rapport à l'autre, de sorte à placer les échantillons là où le champ est le plus intense et isotrope, suivant une configuration de Faraday (section 2.5), où le champ magnétique  $\vec{H}$  est parallèle à l'orientation cristallographique [100] des échantillons.

Il est théoriquement possible d'utiliser un miroir dichroïque à la place de la lame séparatrice. Un tel miroir pourrait réfléchir la quasi-totalité de la puissance du faisceau d'excitation, tout en transmettant presque 100 % de la PL. Cependant, il n'existe techniquement pas de miroir dichroïque transmettant efficacement autour de 2,3  $\mu\text{m}$  et il serait expérimentalement difficile d'aligner correctement le faisceau collimaté de PL car celui-ci est invisible à l'œil nu et trop peu intense pour être perçu avec une carte d'alignement phosphorescente. Ainsi, une lame séparatrice qui transmet partiellement le faisceau d'excitation, visible, a été choisie.

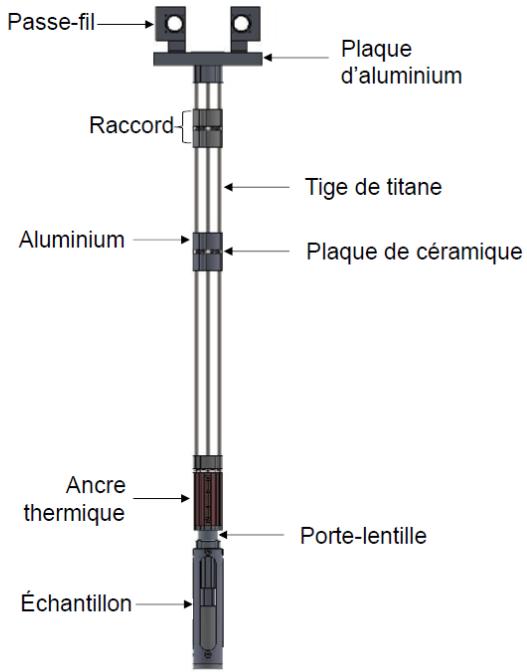


Figure 3.2 Détail sur la structure de la tête de microscope. Schéma reproduit avec la permission de [6]

Son rapport réflexion/transmission de 5/95 a été sélectionné de telle sorte à ce que la PL soit transmise avec la meilleure efficacité possible, car le laser utilisé est assez puissant pour compenser le faible coefficient de réflexion de la lame et exciter les échantillons avec suffisamment de puissance.

La lentille asphérique, fixe au-dessus des échantillons, a un diamètre de 5 mm et une distance focale de 1,8 mm. Elle a été choisie car elle n'est composée que d'une seule pièce de verre, ce qui limite les effets de dilatation/contraction thermique, d'une part, et limite les aberrations sphériques et possède une grande ouverture numérique, d'autre part. Cependant, son coefficient de transmission diminue grandement à partir de 2,55  $\mu\text{m}$  (486 meV), ce qui correspond à la *longueur d'onde de coupure du montage*.

Le long du passage de la PL collectée peuvent être placés divers filtres et polariseurs, les uns pour supprimer les réflexions du faisceau d'excitation sur les échantillons, la lentille asphérique et la fenêtre du cryostat, les autres pour sélectionner un mode de polarisation en particulier de la PL. Les filtres ( $f_1$ ,  $f_2$  et  $f_3$  figure 3.1) utilisés sont des filtres passe-hauts transmettant efficacement les longueurs d'onde supérieures à 1500 nm. Le polariseur couplé avec une lame quart-d'onde ( $\lambda/4$ ) permet de sélectionner les modes de polarisation de la PL parmi  $\sigma^+$  et  $\sigma^-$ .

Le spectromètre est munis d'un réseau de 300 traits par millimètre, qui dispose d'un profil

en dent de scie et qui est le plus efficace pour des longueurs d'onde comprises entre  $1,3\text{ }\mu\text{m}$  et  $3\text{ }\mu\text{m}$  (longueur d'onde de *blaze* de  $2\text{ }\mu\text{m}$ ). La largeur de sa fente de sortie est le principal facteur limitant la résolution des spectres mesurés. La *résolution spectrale* du montage a été estimée à  $0,68\text{ nm}$ .

La raison de l'utilisation d'un amplificateur à détection synchrone réside dans le domaine de longueurs d'onde de la PL du GeSn et la puissance laser relativement élevée, nécessaire pour exciter les échantillons (jusqu'à  $\sim 140\text{ mW}$ ). En effet, les photons provenant du laser peuvent se rendre au détecteur et le GeSn émet dans le domaine du MWIR, comme la majorité des objets autour du détecteur (émission de corps noir).

La prise en main du montage s'effectue par l'intermédiaire d'une interface *LabVIEW* qui permet de contrôler le spectromètre. Le contrôle du reste de l'électronique, c'est-à-dire, le hacheur optique, l'amplificateur à détection synchrone SR830, le contrôle de la température du cryostat se fait manuellement.

### 3.2 Procédure d'alignement du montage optique d'origine

La première étape d'alignement consiste à optimiser la position et l'orientation des éléments optiques pour que l'intensité de la PL reçue par le détecteur soit maximale. Cependant, à cause de la grande différence en longueur d'onde de l'émission laser et de la PL du GeSn et les aberrations chromatiques liées à la lentille asphérique, il peut être très ardu d'aligner la PL. En effet, bien que l'indice de réfraction des miroirs ne varie pas beaucoup en fonction de la longueur d'onde, ce n'est pas le cas pour la lentille. Ainsi, en déplaçant l'échantillon de sorte à ce que le faisceau laser soit focalisé dessus, maximisant la densité de puissance, la PL ne sera pas collimatée et une partie de cette lumière sera perdue, absorbée par les bords intérieurs de la tête de microscope et du cryostat (figure 3.3).

L'approche choisie par GENDRON-PAUL [6] a été d'utiliser trois différents échantillons de SC émettant plus intensément que le GeSn à des longueurs d'onde croissantes mais inférieures à celle du GeSn [6]. Il s'agit d'un échantillon d'arséniure d'aluminium-gallium (AlGaAs) émettant à  $\approx 830\text{ nm}$ , et deux autres d'InGaAs émettant respectivement à  $\approx 1385\text{ nm}$  et  $\approx 1920\text{ nm}$ . Cette méthode consiste à exciter ces échantillons l'un après l'autre, dans l'ordre croissant de longueurs d'onde et d'optimiser à chaque échantillon la position en  $z$  du porte-échantillon, pour se rapprocher de la hauteur idéale pour les échantillons de GeSn émettant dans le MWIR. S'aligner sur les échantillons d'AlGaAs et d'InGaAs est relativement rapide car ils ont été choisis spécifiquement pour leur émission intense de PL, qui permet d'obtenir des mesures avec un excellent rapport signal sur bruit (*signal-to-noise ratio* ou SNR) avec un

filtrage bref. Finalement, il suffirait de placer l'échantillon de GeSn à caractériser au niveau du faisceau d'excitation et d'ajuster une dernière fois sa position en z, en veillant à compenser la faible intensité de la PL du GeSn avec un meilleur filtrage.

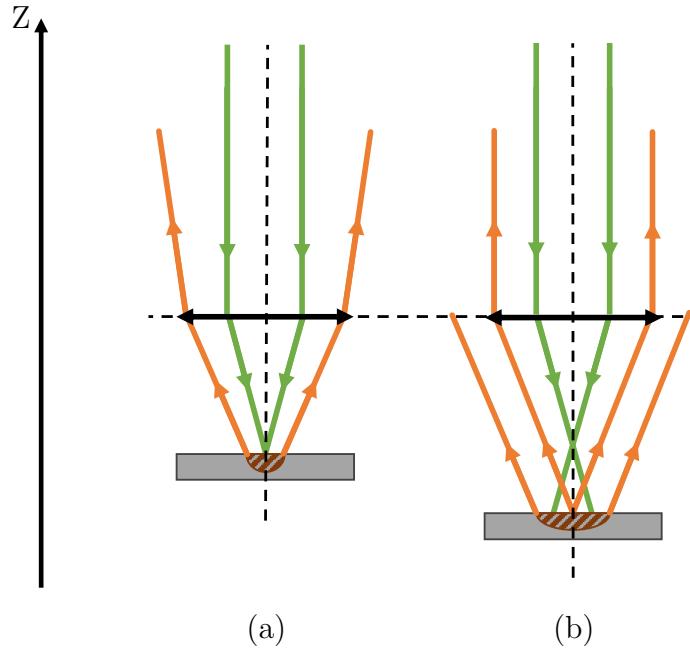


Figure 3.3 Schéma illustrant la propagation du faisceau d'excitation (flèches vertes) et du faisceau de PL (flèches oranges) à travers la lentille (double flèche) et le volume l'émettant (zones rayées en marron) en fonction de la position en z de l'échantillon (zones grises). (a) : le faisceau d'excitation est focalisé sur l'échantillon quand le montage est aligné dans la gamme de longueurs d'onde du laser ; (b) : le signal mesuré au détecteur est le plus intense quand le faisceau de PL est collimaté après passage à travers la lentille.

Cependant, le filtrage du signal de PL du GeSn requiert un filtrage beaucoup plus long (temps de réponse de l'ordre de  $\sim 1$  min entre chaque modification de l'intensité au détecteur). Ainsi, l'optimisation de la position de l'échantillon pour la gamme des longueurs d'onde du GeSn (MWIR) est un processus laborieux. Au long temps d'attente entre chaque déplacement de l'échantillon s'ajoutent d'autres limitations dont notamment :

- la hauteur des échantillons est ajustée manuellement par l'opérateur en déplaçant l'actionneur z ;
- les actionneurs ne possèdent pas d'encodeur de position ;
- le temps de réponse de l'amplificateur à détection synchrone augmente de manière exponentielle en fonction de la capacité de filtrage de celui-ci ;
- l'amplificateur à détection synchrone SR830, bien que fiable et fonctionnel, ne permet

pas un contrôle suffisant des caractéristiques de son filtre.

Toutes ces raisons sont plus ou moins liées entre elles. En effet, sans connaissance de la position de l'actionneur z, il est nécessaire de réajuster la hauteur de l'échantillon étudié à chaque fois que le porte-échantillon est déplacé horizontalement car sa surface n'est pas parfaitement perpendiculaire par rapport à la verticale et les échantillons ne sont ni exactement plats ni de la même épaisseur. Dans ces conditions, la seule référence à disposition est l'intensité du signal mesuré au détecteur. Cependant, cela requiert de connaître préalablement l'énergie (c'est-à-dire la longueur d'onde du maximum du spectre) de la PL de l'échantillon, pour orienter le réseau du spectromètre dans la bonne direction, et d'augmenter le temps de réponse de l'amplificateur à détection synchrone si le bruit ambiant est trop élevé. Ce dernier point implique que les variations du signal filtré sont en retard par rapport au signal réel de la PL, de quelques dizaines de secondes à quelques minutes. En règle général, il est possible de trouver un compromis entre la capacité de filtrage de l'amplificateur et son temps de réponse mais le SR830 n'est pas aussi finement configurable car les choix de l'ordre du filtre et de sa constante de temps sont limités. Par ailleurs, même s'il demeure possible d'ajuster manuellement la hauteur des échantillons à la position idéale, l'intensité de la PL sera toujours limitée par les aberrations chromatiques liées à la lentille. En effet, d'une part, la densité de puissance du faisceau d'excitation est maximale quand la PL n'est pas collimatée et qu'une partie des photons émis est perdue dans la tête de microscope (figure 3.3a). D'autre part, si la PL est collimatée, le faisceau d'excitation n'est pas focalisé sur l'échantillon, sa densité de puissance est réduite et la PL est émise par une zone plus large de sorte qu'une partie des photons n'est pas collectée par la lentille (figure 3.3b). L'utilisation d'un doublet achromatique n'est pas une solution idéale car il pourrait se désolidariser voire se briser dans le cryostat car les deux composants du doublet n'ont pas toujours le même coefficient d'expansion thermique.

En résumé, la procédure d'alignement de ce montage est ardue, l'ajustement de la hauteur optimale des échantillons se révèle long et la densité de puissance d'excitation est limitée. Pour compenser ces limitations et pouvoir observer un signal de PL suffisamment intense pour être exploité, GENDRON-PAUL [6] a opté pour l'utilisation de toute la gamme de puissance du laser d'excitation (15 W) ce qui peut modifier les conditions expérimentales (notamment la température des échantillons) et soulève des préoccupations liées à la sécurité laser qu'il faut adresser. La section suivante détaillera les diverses améliorations apportées depuis.

### 3.3 Amélioration du montage optique

La première étape concrète de la présente étude consiste à améliorer le montage décrit dans la section 3.1. Les aspects à optimiser qui ont été identifiés sont :

1. Simplifier le protocole d'alignement du montage ;
2. Améliorer la sensibilité du montage afin de :
  - (a) Pouvoir effectuer des mesures à plus faible puissance d'excitation (5 W en sortie de laser au maximum) ;
  - (b) Réduire la durée des mesures ( $\sim 1$  h) ;

Plusieurs pistes d'amélioration ont été explorées, en particulier :

- le remplacement de l'amplificateur à détection synchrone plus performant, pratique et paramétrable et mieux intégrable à l'interface *LabVIEW* du montage que le SR830 ;
- l'ajout du contrôle des actionneurs piézoélectriques à l'interface *LabVIEW* ;
- l'ajout d'un doublet afocal sans grandissement pour modifier la convergence du faisceau d'excitation et compenser les aberrations chromatiques de la lentille de la tête de microscope.

#### 3.3.1 Comparaison des mesures de photoluminescence avant et après l'implémentation de la nouvelle interface *LabVIEW*

Des mesures de PL d'un même échantillon de  $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$  (c'est-à-dire avec 10,5 % de Sn) ont été enregistrées avant et après le développement du nouveau instrument virtuel (vi). Comme expliqué dans la section 2.1, cet échantillon possède une BI directe et devrait être un assez bon émetteur de lumière, de sorte que son spectre de PL peut servir de référence pour quantifier les améliorations apportées au montage, en termes de sensibilité. Les autres détails concernant cet échantillon seront ultérieurement explicités dans la chapitre 4.

Tableau 3.1 Comparaison des mesures de PL du  $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$  avant et après amélioration du montage expérimental.

	SNR (dB) à $P_{\text{laser}} = 5$ W	FWHM (meV)	$P_{\text{laser,min}}$ (W)
Avant	19	30	5
Après	33	15	0,1

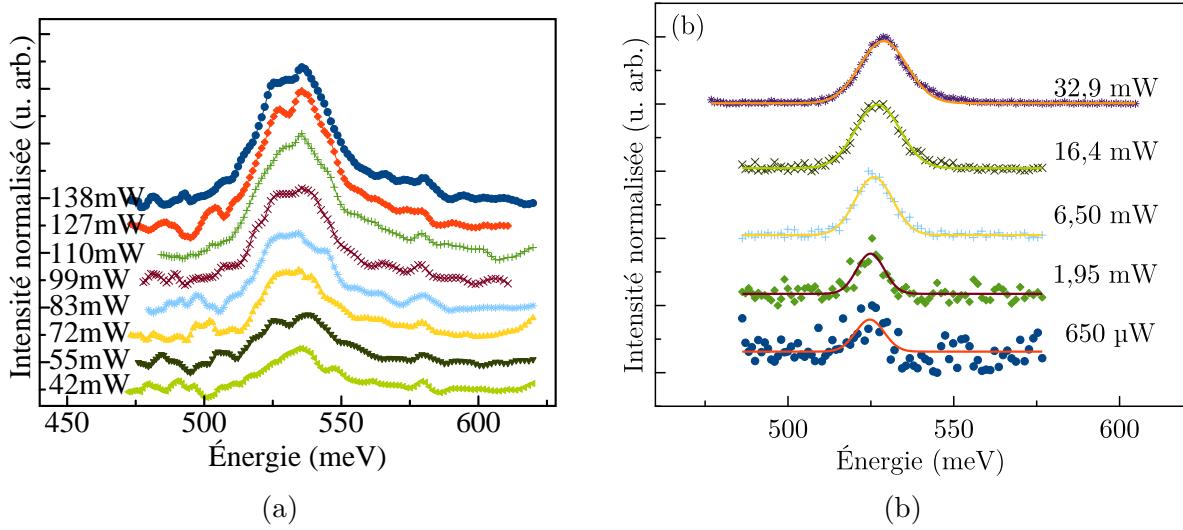


Figure 3.4 Comparaison des spectres de PL de Ge<sub>0.895</sub>Sn<sub>0.105</sub> en fonction de la puissance d'excitation, avant modification du montage et réalisée par GENDRON-PAUL [6] (a), et après implémentation de la nouvelle interface *LabVIEW* (b).

Sur les figures 3.4a et 3.4b sont respectivement présentés les spectres du Ge<sub>0.895</sub>Sn<sub>0.105</sub> mesurés par GENDRON-PAUL [6] et par moi-même. Les spectres de la figure 3.4a ont été mesurés à 7 K [6], tandis que ceux de la figure 3.4b ont été mesurés à 5 K. Un écart de 2 K (soit environ 0,2 meV) ne devrait pas fondamentalement modifier les caractéristiques de la PL car la différence d'énergie thermique n'est pas suffisante pour modifier le taux d'occupation des niveaux d'énergie au-dessus du niveau de Fermi [41]. La résolution est de 1 nm [6] et 5 nm, respectivement. Bien que la résolution des spectres de la figure 3.4b est moindre, elle ne devrait pas dissimuler de raies particulières car ces dernières sont larges (FWHM de l'ordre de la dizaine de milliélectronvolts) dans le cas de la PL du GeSn à BI directe [33, 41]. La fréquence de modulation du laser est de 500 Hz pour les mesures de GENDRON-PAUL [6] et de 2,5 kHz pour les miennes. Bien qu'intuitivement il semble préférable de moduler la source d'excitation à une fréquence la plus haute possible (de l'ordre de 10 kHz) pour minimiser le bruit de scintillation qui prédomine à plus basse fréquence, l'impact de la fréquence de modulation est minime grâce au principe de détection synchrone. Concernant le filtrage, la première série de mesures a été réalisée avec un filtre d'ordre 1 dont le temps caractéristique est de 30 s, soit 90 s d'attente entre chaque point, pour un total de 126 points et une durée totale par mesure de 3,15 h [6]. La seconde série de mesures a été conduite avec un filtre d'ordre 4 dont le temps caractéristique est de 30 s soit 234 s d'attente entre chaque point, pour un total de 120 points et une durée totale par mesure de 7,8 h. La différence de durée de mesure semble à première vue déraisonnable. Néanmoins, même en réduisant le temps caractéristique du filtre d'ordre 4 (c'est-à-dire en acceptant plus de bruit dans les mesures),

les spectres demeureront de meilleure qualité avec les améliorations du montage, pour deux principales raisons. D'une part, le SNR est égal  $\approx 19$  dB pour la mesure à 42 mW de puissance d'excitation de la figure 3.4a tandis qu'il vaut  $\approx 33$  dB pour la mesure à 32,9 mW de puissance d'excitation de la figure 3.4b. On peut alors se permettre de réduire les performances de filtrage, tout en ayant un signal exploitable, quand bien même la puissance d'excitation et donc l'intensité absolue de la PL sont moindres. D'autre part, le filtre d'ordre 1 possède une pente d'atténuation plus faible que le filtre d'ordre 4. Cela a son importance car le filtre d'ordre 1 n'atténue pas suffisamment les fréquences supérieures à sa fréquence de coupure, même si cette dernière est très petite. L'utilisation d'un filtre d'ordre supérieur rend le choix de sa fréquence de coupure plus flexible. Pour ces deux raisons, il devient envisageable de diviser le temps caractéristique et donc la durée de mesure par 10 voire 30 avec le filtre d'ordre 4 et le signal observable de la figure 3.4b.

Au-delà de ces considérations en traitement du signal, il y a des différences remarquables entre les deux séries de mesures au niveau des caractéristiques des spectres en eux-mêmes. Tout d'abord, les raies de la figure 3.4b (FWHM d'environ  $\sim 15$  meV) sont plus fines que celles de la figure 3.4a (FWHM d'environ  $\sim 30$  meV). Or, il est généralement préférable de pouvoir mesurer des raies les plus fines possibles afin de pouvoir discriminer des émissions de photons issues de transitions optiques proches en énergie. Ensuite, les spectres de la figure 3.4b ne présentent pas les oscillations qui modulent et écrètent les raies de la figure 3.4a. Ce signal oscillant à relativement basse fréquence est attribué à l'émission du laser d'excitation [6]. Or, le signal de PL demeure mesurable à plus faible puissance d'excitation. Il est désormais possible de diminuer la puissance de presque deux ordres de grandeur (de 138 mW à 1,95 mW) sans perdre la capacité à mesurer un spectre exploitable (figure 3.4b). Sachant que le laser doit émettre à 5 W pour avoir une puissance de  $\approx 33$  mW à l'échantillon, on peut limiter la sortie du laser à ce seuil plutôt que d'utiliser la totalité de ses 15 W.

Avec cette comparaison, on a montré que le montage est désormais plus sécuritaire (critère 2a section 3.3) et que les mesures peuvent être effectuées en un temps raisonnable (critère 2b section 3.3). Il est cependant possible d'améliorer davantage la sensibilité du montage en améliorant le contrôle de la densité de puissance à l'échantillon.

### 3.3.2 Contrôle de la densité de puissance à l'échantillon

Comme illustration avec la figure 3.3, à la position où le faisceau de PL est collimaté, la densité de puissance du laser sur l'échantillon est réduite. L'ajout d'un doublet afocal sans grandissement (c'est-à-dire, composé de deux lentilles de distance focal identique) en amont de la lentille asphérique permet de pallier à ce problème (figure 3.5a). Le doublet doit permettre

de rendre le faisceau d'excitation légèrement divergent à la lentille asphérique de sorte à ce que qu'il se focalise au-delà du foyer image, à la surface de l'échantillon (figure 3.5c). Il n'est pas souhaitable que le faisceau laser soit trop élargi afin qu'il soit entièrement collecté par la lentille asphérique. Il a donc été déterminé que le laser doit se focaliser en amont de la lentille et diverge ensuite vers elle. Avec ce dispositif et une hauteur correctement ajustée de l'échantillon, la densité de puissance peut être optimisée sur l'échantillon. Dans ces conditions, le laser s'approche de la limite de diffraction et le diamètre de la tâche laser sur l'échantillon est estimé égal à celle de la tâche d'Airy pour la longueur d'onde du laser. Ainsi, la surface de la tache laser sur l'échantillon est évaluée à :

$$\mathcal{A}_{\min} = \pi(1,22\lambda_{\text{laser}})^2,$$

$$\mathcal{A}_{\min} = 1,32 \mu\text{m}^2.$$

Une comparaison de spectres de  $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$  à 5 K mesurés avant et après l'ajout du doublet afocal, avec une puissance d'excitation de 32,9 mW, est présentée à la figure 3.5b. Les spectres sont normalisés en fonction du maximum de la raie la plus intense. Si l'on compare les maximums respectifs de chaque mesure, on remarque un gain d'environ 2,3 en intensité.

Bien que le montage de spectroscopie par PL conçu par GENDRON-PAUL [6] permettait déjà de réaliser des mesures de spectres exploitables, il est souhaitable de chercher à obtenir la meilleure sensibilité possible afin de pouvoir observer le dédoublement de raies dû à l'effet Zeeman. La modernisation de l'interface utilisateur et de l'électronique de mesure par l'intégration du MFLI de Zurich Instruments, ainsi que l'ajout d'un doublet afocal ont permis de rendre le montage plus simple, sécuritaire à utiliser et plus sensible, comme le témoignent les différentes comparaisons de mesures (figures 3.4 et 3.5b et tableau 3.1). La meilleure qualité de ces dernières permet de fournir des analyses plus rigoureuses de la PL des échantillons de GeSn et il n'est plus nécessaire d'avoir recours à des échantillons d'alignement, excepté comme échantillon de référence car leur émission intense permet la mesure de leurs spectres en quelques minutes à peine. L'échantillon d'InGaAs émettant à 1920 nm a été gardé à cet effet.

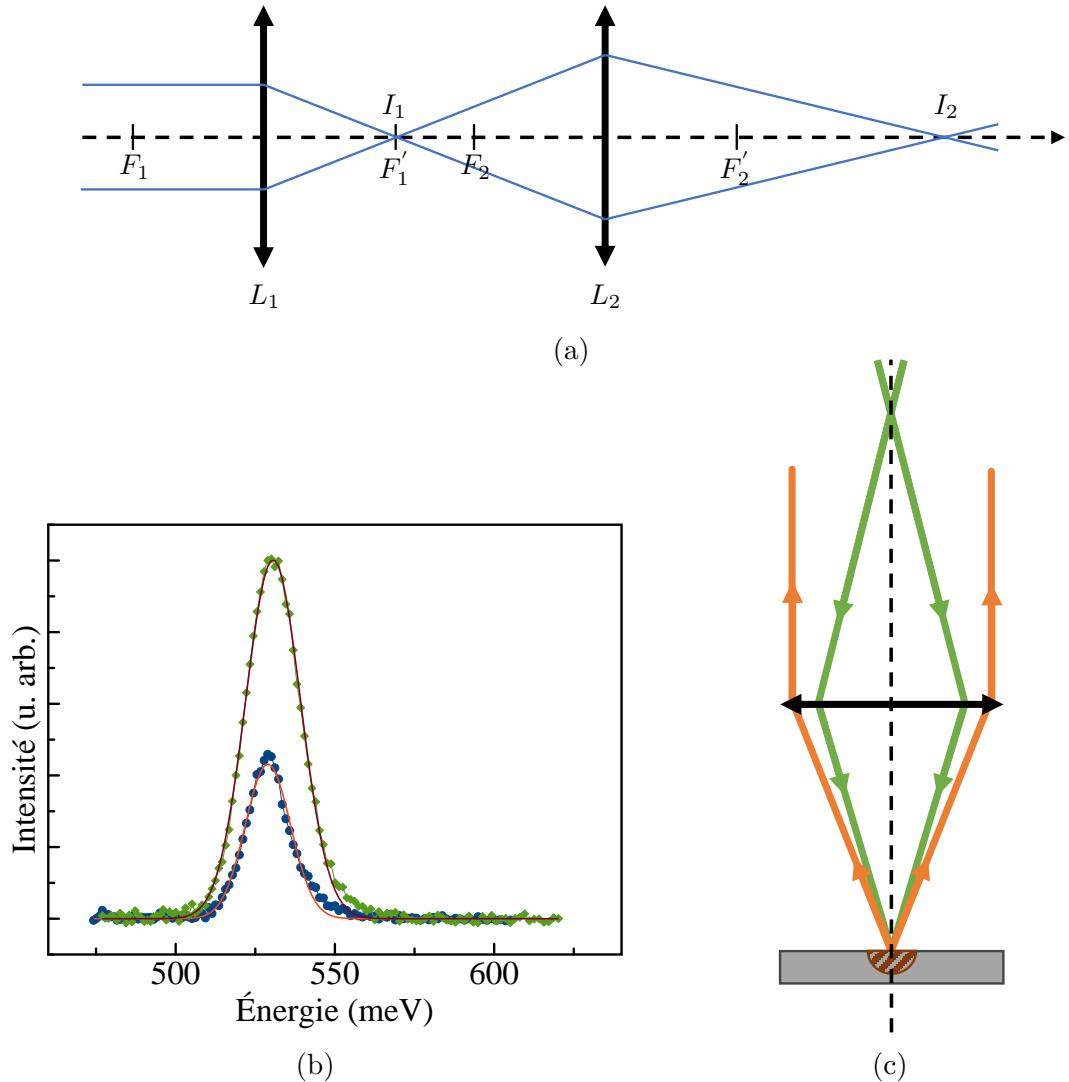


Figure 3.5 Doublet afocal installé à la sortie du laser. (a) Schéma du doublet afocal dans la configuration utilisée dans le montage; (b) Comparaison de spectres de  $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$  avant (points bleus) et après (points verts) installation du doublet; (c) Schéma illustrant la propagation du faisceau d'excitation (flèches vertes) et du faisceau de PL (flèches oranges) à travers la lentille (double flèche) et le volume émettant (zones rayées en marron) en fonction de la position en z de l'échantillon (zones grises), après installation du doublet.

## CHAPITRE 4 REVUE DES ÉCHANTILLONS DE GERMANIUM-ÉTAIN CARACTÉRISÉS

Dans le précédent chapitre, le montage expérimental a été présenté, ainsi que ses limites en résolution spectrale et en détectivité. Ces restrictions ont contraint le choix des échantillons de GeSn caractérisés. Notamment, les spectres de PL des échantillons ne devront pas s'étendre au-delà de  $2,55\text{ }\mu\text{m}$  et d'une manière générale, il est souhaitable de travailler avec des spectres le plus étroit possible afin de pouvoir distinguer plus aisément les déplacements en énergie des raies, ce qui va limiter la concentration en Sn des échantillons qui seront choisis. Enfin, comme cette étude se veut détaillée sur l'effet d'un champ magnétique sur la PL du GeSn, il serait aussi pertinent de caractériser au moins deux échantillons dont l'un possède une BI directe et l'autre indirecte. En conséquence, deux échantillons de GeSn ont été sélectionnés : l'un contenant  $x = 10,5\%$  de Sn et l'autre contenant  $x = 9\%$ , à BI prédicta directe et indirecte, respectivement. Ils consistent en des empilements d'épi-couches de GeSn dont la concentration en Sn est croissante jusqu'aux concentrations désignées (section 2.2).

### 4.1 Description de l'échantillon de germanium-étain contenant 10,5 % d'étain

Le premier échantillon de  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  consiste en un empilement de quatre couches de GeSn de concentration en Sn croissante. Les épi-couches de GeSn ont été déposées sur un substrat virtuel (vs) de Ge, lui-même crû sur un substrat de Si. La structure d'empilement est présentée dans le médaillon de la figure 4.1. Les concentrations de chacune des épi-couches ont été déterminées via une mesure de cartographie de l'espace réciproque (*reciprocal space mapping* ou RSM) effectuée sur un autre empilement fabriqué avec la même recette de CVD. Selon ces mêmes estimations, la TL, la couche dont la PL sera étudiée contient  $x = 10,5\%$  de Sn. Bien que la structure permet de minimiser les contraintes mécaniques de la TL, des contraintes résiduelles devraient persister. De la même manière que pour les concentrations en Sn, une mesure de diffractométrie aux rayons X (*X-ray diffraction* ou XRD) sur l'autre échantillon fabriqué en suivant la même recette a révélé des contraintes en compression résiduelles de l'ordre de  $\epsilon = -0,4\%$  [6]. Dans la suite de cette étude, on considérera ces paramètres comme étant ceux propres à l'échantillon de  $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$  faisant l'objet cet étude.

En outre, la structure de bande de la TL est présentée à la figure 4.1. Celle-ci présente une grande similitude à la structure de bandes du Ge (figure 2.1), à la différence près que le minimum de la BC se situe au point  $\Gamma$  et non plus en L. En effet, le minimum local de la BC en  $\Gamma$  se trouve à environ 32 meV sous le minimum local en L. Du côté de la BV, une levée de

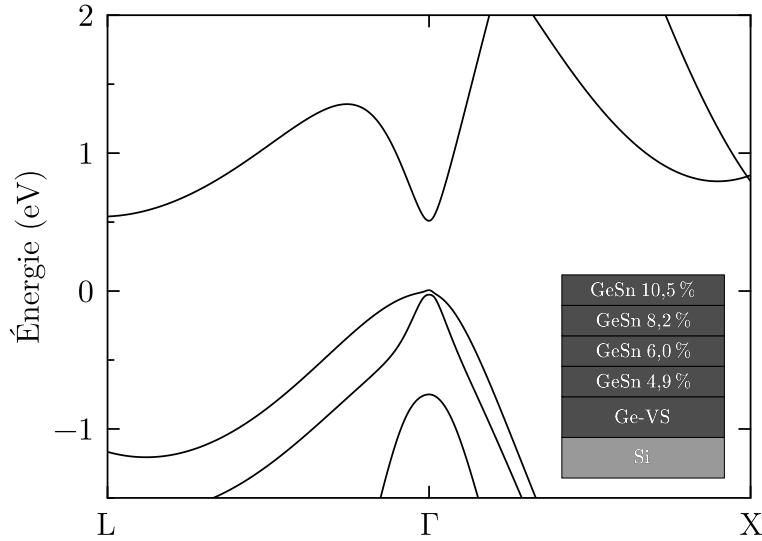


Figure 4.1 Structure de bandes à  $T = 0$  K de l'échantillon de  $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$  prédicta suivant un modèle  $k \cdot p$  à 30 bandes [42]. Le médaillon représente la structure en empilements de l'échantillon de  $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$ . La structure de bandes a été calculée par Patrick DEL VECCHIO, candidat au doctorat dans le groupe du Professeur MOUTANABBIR.

dégénérescence des niveaux d'énergie des trous est visible en  $\Gamma$ , où la bande des trous lourds se situe à environ 33 meV au-dessus de celle des trous légers. Cela est dû aux contraintes mécaniques en compression qui subsistent dans la TL. En outre, la BI de cet échantillon est directe et possède une énergie de 503 meV, soit 2,464  $\mu\text{m}$  environ à  $T = 0$  K. Selon ces prédictions, sa PL devrait être détectable par le montage expérimental.

## 4.2 Description de l'échantillon de germanium-étain contenant 9 % d'étain

Le second échantillon de  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  possède une structure similaire à l'échantillon précédent, avec une TL contenant  $x = 9\%$  de Sn (figure 4.2). Là encore, des contraintes mécaniques en compression persistent dans la TL, qui sont de l'ordre de  $\epsilon = -0,5\%$  [6].

Contrairement à la structure de bandes de la TL de l'échantillon de  $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$ , ici, le minimum global de la BC se trouve en L, à environ 3 meV en dessous du minimum local en  $\Gamma$ . Les contraintes mécaniques rémanentes causent ici aussi une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie des trous en  $\Gamma$  dont le décalage en énergie équivaut à 41 meV environ. La levée de dégénérescence est plus importante dans la TL de cet échantillon que dans celle de l'échantillon précédent, car les contraintes mécaniques résiduelles sont plus importantes. Par ailleurs, la BI de cet échantillon devrait être plus large que celle de l'échantillon précédent, de par la concentration en Sn moindre. Le modèle  $k \cdot p$  lui prédit une largeur de BI de 553 meV,

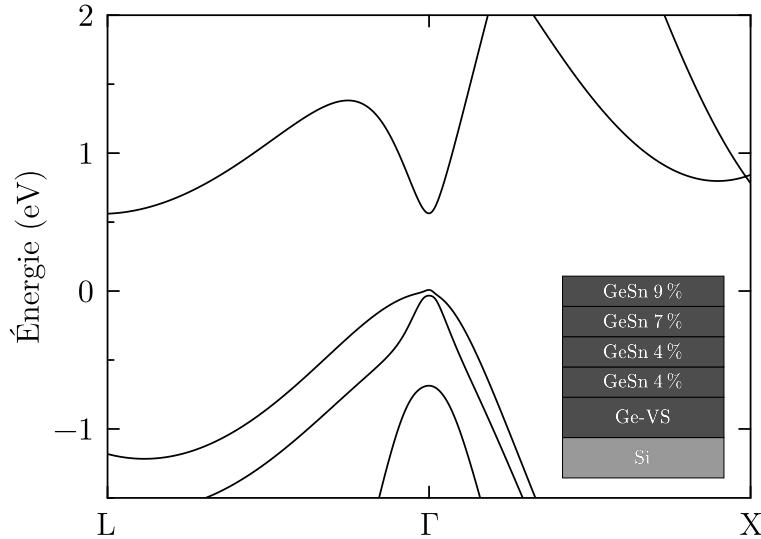


Figure 4.2 Structure de bandes à  $T = 0$  K de l'échantillon de  $\text{Ge}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}$  prédicta suivant un modèle  $k \cdot p$  à 30 bandes [42]. Le médaillon représente la structure en empilements de l'échantillon de  $\text{Ge}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}$ . La structure de bandes a été calculée par Patrick DEL VECCHIO, candidat au doctorat dans le groupe du Professeur MOUTANABBIR.

soit environ 2,243  $\mu\text{m}$ . Notons que la concentration en Sn de cet échantillon est proche de la limite de transition indirecte/directe du GeSn. Ce dernier a été choisi car sa relativement grande concentration de Sn est censée grandement améliorer ses propriétés optiques [1, 6, 43] tout en maintenant sa BI indirecte *a priori* [8]. Cependant et dans les faits, la grande proximité en énergie des minimums de sa BC en  $\Gamma$  et en  $L$  pourrait rendre la détermination du type de sa BI incertaine et induire des comportements inattendus de la part des électrons photogénérés qui thermalisent, comme augmenter les probabilités de diffusion entre vallées. Une étude approfondie de la PL de l'échantillon de  $\text{Ge}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}$  sera nécessaire pour confirmer la nature concrète de sa BI.

Par conséquent, pour étudier l'impact du type de BI sur le facteur  $g^*$ , deux échantillons de GeSn, le  $\text{Ge}_{0.895}\text{Sn}_{0.105}$  et le  $\text{Ge}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}$ , respectivement à BI directe et indirecte théoriquement, ont été sélectionnés en tenant compte des limites du montage expérimental en termes de longueur d'onde de coupure et de sensibilité. Une étude comparative de la PL des deux échantillons sera détaillée dans la prochaine section, dont l'un des objectifs sera de lever l'incertitude sur la nature concrète de la BI de l'échantillon de  $\text{Ge}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}$ . Finalement, pour confirmer la composition et les contraintes mécaniques des différentes épi-couches des empilements, des mesures de RSM seront menées ultérieurement, mais ne feront pas l'objet d'analyses dans ce mémoire.

## CHAPITRE 5 ÉTUDE DE LA PHOTOLUMINESCENCE DU GERMANIUM-ÉTAIN

Les propriétés optiques et électroniques des alliages de GeSn ne sont pas encore optimisées, car ce sont des matériaux relativement nouveaux dans leurs formes actuelles. Il convient donc de les caractériser expérimentalement. Pour déterminer le facteur  $g^*$  des excitons dans le GeSn, en fonction de la concentration de Sn, il est dans un premier temps nécessaire de caractériser les échantillons qui seront exposés au champ d'induction magnétique, et ce pour plusieurs raisons. D'une part, il est nécessaire de confirmer expérimentalement la nature théoriquement prédictive des BI de chacun des échantillons étudiés, tout en précisant les informations relatives à leurs structures de bandes, telles que la largeur de la BI, la présence de pièges en son sein ou la levée de dégénérescence de la bande des trous en  $\Gamma$ , par exemple. D'autre part et plus étroitement lié à l'objectif principal de cette étude, il est impératif de déterminer l'existence de phénomènes non attribuables à l'effet Zeeman, pouvant potentiellement empêcher l'observation du dédoublement de raie, comme la présence de niveaux pièges ou la prédominance de canaux de recombinaisons particuliers. À cet effet, après descriptions du modèle du profil de raie utilisé pour l'analyse des spectres et des principales caractéristiques de la PL des échantillons de GeSn étudiés, une caractérisation de l'évolution de l'émission de ces derniers en fonction de la puissance d'excitation sera réalisée.

### 5.1 Profil de raie spectrale

Pour estimer les différentes propriétés de la PL, il est nécessaire d'avoir recours à un modèle de profil de raie spectrale judicieusement choisi, pour se départir en partie du bruit intrinsèque aux données mesurées et exposer les dépendances en les conditions expérimentales de l'émission. Pour des transitions bande à bande, le profil de raie est proportionnel à la densité jointe d'états (*joint density of states* ou JDOS) et à la distribution de Fermi. Cette dernière peut être approximée par la distribution de Boltzmann, en régime de faible excitation et à faible dopage [44, Sec. 10.2.1, p. 252] :

$$I_{\text{PL}} \propto D_j e^{-\frac{E}{k_B T}}, \quad (5.1)$$

où,  $D_j \equiv$  la JDOS.

Le comportement de  $D_j$  dépend fortement de la nature de la BI du SC étudié. Ainsi,  $D_j$  croît

suivant une fonction racine carrée dans le cas d'une BI directe, tandis qu'elle évolue suivant une parabole si la BI est indirecte. Un récapitulatif des expressions de  $D_j$  en fonction de la nature de la BI est présenté au tableau 5.1.

Tableau 5.1 Dépendance fonctionnelle de la JDOS  $D_j$  en fonction du type de BI.  $E_g$  dénote l'énergie de la BI et  $\omega_{ph}$ , la pulsation du phonon impliquée dans une transition optique, avec une BI indirecte.

Type de BI	JDOS $D_j$
Directe	$(E - E_g)^{\frac{1}{2}}$
Indirecte	$(E - E_g \mp \hbar\omega_{ph})^2$

Bien que ce modèle permette d'assez bien décrire la queue de raie vers les hautes énergies en tenant compte de l'énergie thermique du cristal qui fournit aux porteurs l'énergie nécessaire pour peupler des niveaux supérieurs à la BI, il ne tient pas compte des imperfections du cristal et de l'élargissement spectral induit par l'inhomogénéité de l'alliage à l'échelle de la maille (voir réf. [20] dans [41], et [45, 46]). Ces derniers provoquent respectivement l'apparition d'une queue à basse énergie, dite queue de Urbach [44, Sec. 9.4.4, p. 223] et un élargissement inhomogène, donc gaussien, qui prédomine le profil de raie [44, Sec. 10.5, p. 260] (voir réf. [20] dans [41]). Pour tenir compte de ces mécanismes d'élargissement, le profil de raie de l'équation (5.1) est convolué à une gaussienne pour reproduire cet élargissement inhomogène :

$$I_{PL}(E) = C_0 \left( D_j e^{-\frac{E}{k_B T}} \right) * \left( \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{E^2}{2\sigma^2}} \right),$$

$$I_{PL}(E) = C_0 \int_0^{+\infty} \frac{D_j(E')}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{E'}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{(E - E')^2}{2\sigma^2}\right) dE', \quad (5.2)$$

où,  $E$   $\equiv$  l'énergie du photon,

$C_0$   $\equiv$  une constante de mise à l'échelle,

$\sigma$   $\equiv$  la FWHM de la gaussienne.

Ce modèle rend compte de l'asymétrie des raies spectrales induite notamment par la population de niveaux à plus hautes énergies. Ainsi, à basse température, la forme d' $I_{PL}$  est dominée par la gaussienne, symétrique, et développe une queue de Boltzmann vers les hautes énergies, à mesure que la température augmente. Cette asymétrie devient significative à partir de  $\sim 50$  K typiquement (voir réf. [20] dans [41]). De ce fait, cette température ne peut pas être un paramètre d'ajustement robuste et sera par la suite fixée à la valeur de celle de la maille

du cristal des échantillons étudiés, comme indiqué par ASSALI et al. (voir réf. [20] dans [41]). De par sa prise en compte des principaux effets d’élargissement des raies de la PL et de la température, ce modèle d’ajustement sera utilisé pour toutes les analyses des spectres des échantillons étudiés.

## 5.2 Spectres de photoluminescence du germanium-étain

Comme décrit dans la section 2.6.1, les raies de PL du GeSn sont comparativement plus larges et à plus faibles énergies que celles du Ge. Cela se confirme avec les spectres des échantillons étudiés. Leur PL est analysée à l'aide du modèle développé précédemment. L'analyse de l'ensemble des spectres suivants a été réalisée avec un niveau de bruit considéré comme constant sur l'intégrité de la plage d'énergie considérée et les incertitudes sur les points de données mesurées correspondent à l'écart-type du bruit. En outre, les principales propriétés des spectres de PL des deux échantillons de GeSn ont été rapportées dans le tableau 5.2. Plus de détails concernant leur interprétation seront fournis dans les sections suivantes.

Tableau 5.2 Récapitulatif des caractéristiques principales des raies spectrales de PL des échantillons de GeSn.

Échantillon	BI prédictive	JDOS utilisée	Énergie (meV)	FWHM (meV)
Ge <sub>0,895</sub> Sn <sub>0,105</sub>	Directe	$(E - E_g)^{\frac{1}{2}}$	525,3 ± 0,1	11,3 ± 0,2
Ge <sub>0,91</sub> Sn <sub>0,09</sub>	Indirecte	$(E - E_g)^2$	591,1 ± 0,1	11,8 ± 0,2

### 5.2.1 Spectre de l'échantillon de germanium-étain à bande interdite directe

Le spectre de PL du Ge<sub>0,895</sub>Sn<sub>0,105</sub> est présenté à la figure 5.1a et les niveaux d'énergie particuliers impliqués dans le processus de recombinaison radiative et arrangés suivant leurs positions en énergie et leurs vecteurs d'onde, à la figure 5.1b. En particulier et étant donné la concentration de Sn de 10,5 %, il n'est pas étonnant que la prédition de sa BI soit directe en  $\Gamma$ , où le minimum global de sa BC se situe 38 meV en dessous du minimum local en L, où se trouve habituellement la BI indirecte du Ge pur. Comme il persiste des contraintes mécaniques en compression d'environ -0,4 % dans la TL de cet échantillon, la BV subit une levée de dégénérescence en  $\Gamma$  entre les niveaux associés aux trous lourds et légers. Selon le modèle de la figure 5.1b, la bande des trous légers devrait être localisée à 31 meV en dessous de celle des trous lourds.

Aux conditions expérimentales décrites à la figure 5.1, une unique raie est observée. Celle-ci est centrée aux alentours de (525,3 ± 0,1) meV et possède une FWHM de (11,3 ± 0,2) meV.

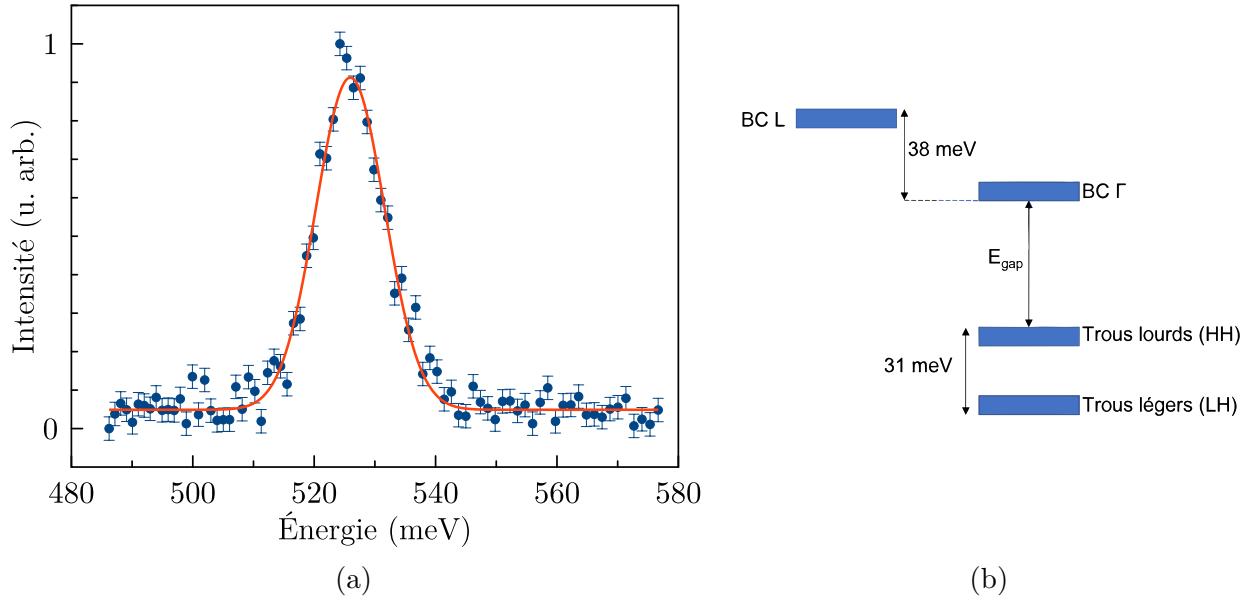


Figure 5.1 Spectre mesuré à 5 K de l'échantillon de  $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$  avec une puissance d'excitation de 6,50 mW. (a) Sur le spectre de PL, les données mesurées sont représentées par des points bleus avec un ajustement d'une courbe gaussienne en orange ; (b) Schéma des niveaux d'énergie d'un alliage de  $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$  à 7 K décrits par un modèle  $k \cdot p$ . Schéma reproduit avec la permission de [6].

Bien que l'ajustement ne révèle qu'une unique raie, cela n'est pas suffisant pour affirmer que celle-ci soit issue d'un unique canal de recombinaisons radiatives. En effet, toutes les transitions impliquant les minimums de la BC en  $\Gamma$  et L d'une part, et les maximums de la BV en  $\Gamma$ , pour les trous lourds et légers, d'autre part, sont théoriquement possibles. Cependant, une transition impliquant des électrons issus du minimum de la BC en L est beaucoup moins probable et se situerait à plus haute énergie que la raie observée, d'au moins 38 meV, la séparation en énergie entre le minimum de la BC en L et  $\Gamma$  (figure 5.1b). Enfin, la séparation en énergie entre les bandes des trous légers et lourds (31 meV d'après la figure 5.1b) est telle que les raies issues des transitions  $\Gamma$ -trous légers et  $\Gamma$ -trous lourds devraient être distinguables ou résulter en une unique raie asymétrique. Ce n'est pas ce qui est observé à la figure 5.1a où la raie est plutôt symétrique, d'autant plus qu'aucune ne semble se distinguer du bruit à environ 30 meV, à droite du maximum de la raie observée. Des mesures de la PL à de bien plus faibles puissances d'excitation pourraient confirmer plus rigoureusement l'observation simultanée ou non de ces deux dernières transitions, comme suggéré par STANGE et al. [47]. De telles mesures feront l'objet d'analyses dans la section 5.3.

### 5.2.2 Spectre de l'échantillon de germanium-étain à bande interdite indirecte

Le spectre de PL du  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$  est présenté à la figure 5.2a et les niveaux d'énergie particuliers impliqués dans le processus de recombinaison radiative et ordonnés suivant leurs positions en énergie et leurs vecteurs d'onde, à la figure 5.2b. Contrairement à ce qu'a décrit le modèle  $k \cdot p$  pour la structure de bandes de l'échantillon de  $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$ , la BI de l'échantillon  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$  devrait être indirecte avec un minimum global de la BC en L, avec une séparation en énergie avec le minimum local en  $\Gamma$  de seulement 3 meV. Du côté de la BV, une disposition similaire des niveaux associés aux trous lourds et légers est attendue, bien que l'amplitude de la levée de dégénérescence soit plus grande à 46 meV, sachant que les contraintes mécaniques rémanentes de  $-0,5\%$  sont légèrement plus élevées que dans l'échantillon de  $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$ .

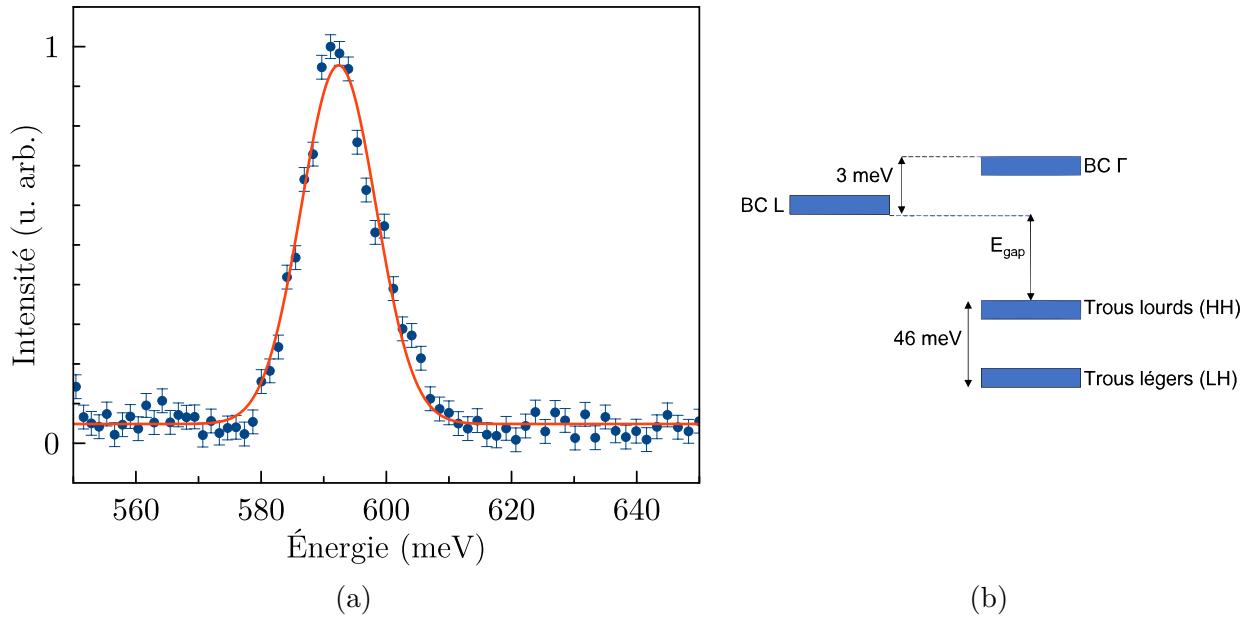


Figure 5.2 Spectre mesuré à 5 K de l'échantillon de  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$  avec une puissance d'excitation de 19,7 mW. (a) Sur le spectre de PL, les données mesurées sont représentées par des points bleus avec un ajustement d'une courbe gaussienne en orange; (b) Schéma des niveaux d'énergie d'un alliage de  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$  à 7 K décrits par un modèle  $k \cdot p$ . Schéma reproduit avec la permission de [6].

De même que précédemment, une unique raie est observée aux conditions expérimentales décrites. Celle-ci se situe à plus haute énergie ( $(591,1 \pm 0,1)$  meV) pour une FWHM similaire ( $(11,8 \pm 0,2)$  meV). Des structures semblent se dessiner à droite et à gauche de la raie principale, mais des mesures à puissances d'excitation différentes, dont une avec un meilleur SNR (voir section 5.3), confirment qu'il s'agit de bruit. Il est à noter que pour obtenir une mesure de PL de cet échantillon (figure 5.2a) avec SNR similaire à celle de l'échantillon de  $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$  (figure 5.1a), il a été nécessaire d'exciter avec une puissance trois fois plus élevée environ (19,7 meV

ici, contre 6,50 meV précédemment). La PL de l'échantillon de  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$  est moins intense que celle de l'échantillon de  $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$ . De plus, à la différence du spectre de PL de l'échantillon de GeSn à BI directe, discuter de l'origine de cette raie demande plus de nuance pour plusieurs raisons :

1. Contrairement à ce qui est attendu pour la PL d'un SC à BI indirecte (voir section 2.3), aucune réplique phonon supplémentaire ne se distingue *a priori* de la raie observée (figure 5.2a) ;
2. La différence en énergie entre les minimums de la BC  $\Delta E_{\text{C},\Gamma-\text{L}}$  n'est théoriquement que de 3 meV (figure 5.2b).

Plus particulièrement, bien qu'à 5 K, l'énergie thermique n'est que de 0,4 meV, des électrons thermalisés en L peuvent se déplacer vers la vallée  $\Gamma$  par diffusion via phonons [48], ou via l'énergie thermique apportée localement par le laser, de par une faible valeur de  $\Delta E_{\text{C},\Gamma-\text{L}}$  (point 2). Or, le spectre est relativement trop large ( $\text{FWHM} \approx 11,8$  meV) pour pouvoir distinguer des transitions séparées en énergie de l'ordre de quelques meV (point 1). Cependant, même avec une FWHM de l'ordre de  $\sim 10$  meV, il devrait être possible de discerner des répliques phonons communément impliqués dans le processus de PL dans un Sn à BI indirecte. Ces phonons (longitudinaux acoustiques (LA), longitudinaux optiques (LO), transversaux acoustiques (TA) et transversaux optiques (TO)) possèdent également des énergies de l'ordre de  $\sim 10$  meV (c'est le cas notamment dans le Ge [34]). Or, une seule raie relativement étroite est observée. Ainsi, il est possible de formuler plusieurs hypothèses quant à l'absence de multiples répliques phonons :

1. Les énergies des phonons sont grandement réduites par l'alliage et les répliques phonons se combinent toutes en une raie effective large ;
2. Les énergies des phonons sont suffisamment élevées pour distinguer les raies qui leur sont associées, mais elles sont trop peu intenses pour être observées ;
3. La rupture de symétrie causée par la substitution d'atomes de Ge par des atomes de Sn et les défauts induits de la maille rendent possible la recombinaison à travers la BI indirecte sans impliquer de phonon [34] ;
4. L'effet de mélange de bandes qui améliore grandement les propriétés optiques du GeSn donne à sa BI des caractéristiques de BI directe même pour un échantillon à BI prédictive indirecte, de sorte que l'échantillon de  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$  émette de la PL comme un SC à BI directe [43].

Des mesures de spectroscopie Raman ont été effectuées sur des échantillons de GeSn afin de

déterminer l'incidence de la concentration de Sn et des contraintes mécaniques induites par l'alliage sur l'énergie des phonons [49, 50]. Malgré que celles-ci montrent que si le décalage Raman a tendance à diminuer à mesure que la concentration de Sn croît, cet amoindrissement n'est que de l'ordre de  $\sim 5 \text{ cm}^{-1}$  [49, 50] soit  $\sim 1 \text{ meV}$ , de sorte que des répliques phonons devraient être visibles, décalées les unes des autres d'énergies du même ordre de grandeur que dans le Ge, c'est-à-dire  $\sim 10 \text{ meV}$  [34]. L'hypothèse 1 est *a priori* infirmée. Il semble néanmoins difficile de vérifier les autres hypothèses (2, 3 et 4) par observation simple du spectre de l'échantillon. En effet, d'une part, le SNR semble assez grand pour pouvoir observer d'autres raies d'intensité certes moindres mais comparables à la raie de la figure 5.2a, et d'autre part, ce spectre seul ne donne pas suffisamment d'informations sur l'échantillon de  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$ , que ce soit en termes d'efficacité relative d'émission de PL ou de la manière dont se comportent les porteurs photogénérés avant recombinaison.

Pour toutes ces raisons, une grande incertitude persiste sur l'implication ou non de phonons dans les transitions observées et sur la vallée dans laquelle les électrons s'accumulent avant de se recombiner de manière radiative. D'ailleurs, tout comme pour l'échantillon précédent, aucune transition reliée à la levée de dégénérescence des niveaux des trous lourds et légers n'est observée dans les  $\sim 50 \text{ meV}$  de part et d'autre de la raie de la figure 5.2a.

En résumé, bien qu'une analyse directe de la PL de l'échantillon  $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$  parvienne à confirmer avec suffisamment de certitude la nature directe de sa BI, il reste toujours à confirmer celle de l'échantillon  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$ . Une étude de leur PL en fonction de la puissance d'excitation permettrait de révéler indirectement la topologie locale de la BC autour du minimum au niveau duquel les électrons thermalisent avant de se recombiner. Celle-ci sera présentée à la section suivante.

### 5.3 Étude de la photoluminescence en fonction de la puissance d'excitation

La structure de bandes des deux échantillons ainsi qu'une description générale des raies observées ont été explicitées dans la section 5.2.2, mais il subsiste toujours des doutes quant à l'origine de l'émission de l'échantillon  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$ . Une étude plus approfondie de la PL des deux échantillons en fonction de la puissance d'excitation permettra de confirmer la nature des BI des deux échantillons.

La PL de chacun des échantillons a été mesurée en fonction de la puissance d'excitation et les spectres obtenus sont présentés à la figure 5.3. La puissance maximale est de  $32,9 \text{ mW}$ . La puissance du laser est ensuite diminuée entre chaque mesure, tant que le signal de PL est mesurable et exploitable. Suivant ce protocole, l'émission de l'échantillon  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$  n'est

plus mesurable en deçà de 1,95 mW (voir figure 5.3a, ensemble de données représenté par les points bleus). À cette puissance, malgré un signal de PL de l'échantillon  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$  toujours perceptible, le bruit prédomine, tandis que celle du l'échantillon  $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$  est toujours mesurable et exploitable.

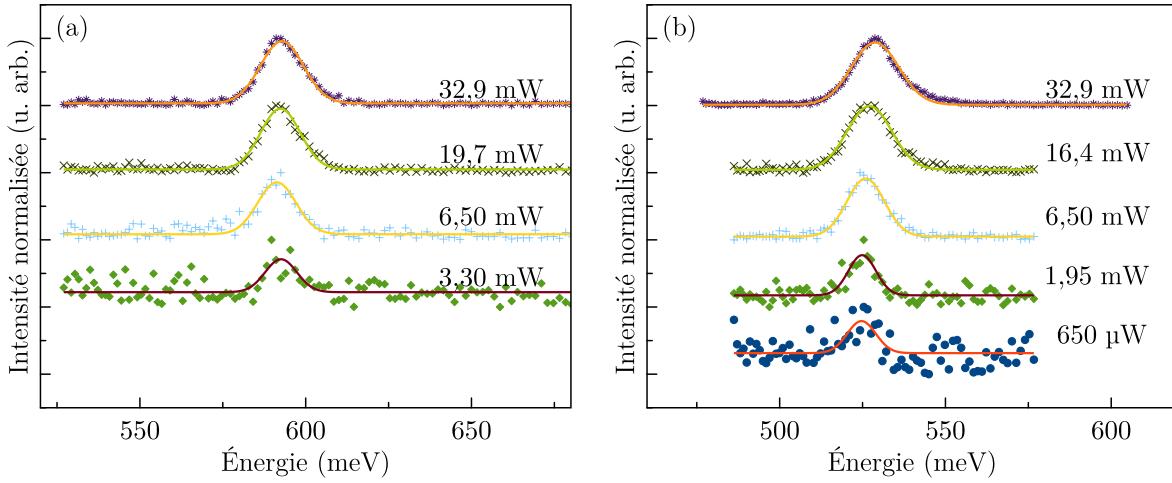


Figure 5.3 Comparaison des spectres de  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$  (a) et de  $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$  (b) mesurés à 5 K en fonction de la puissance d'excitation.

Qualitativement, pour les spectres mesurés tous deux à la même puissance de 32,9 mW, la PL de l'échantillon  $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$  est, d'une part, plus de 2 fois plus intense que celle de l'échantillon  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$ . Cela se remarque en observant le SNR des spectres des figures 5.3a et 5.3b : celui-ci est d'environ 28 dB pour l'échantillon  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$  alors qu'il équivaut à 33 dB pour l'échantillon  $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$ . D'autre part, aucune autre transition ne semble se révéler à plus basse puissance d'excitation que pour les spectres présentés aux sections 5.2.1 et 5.2.2. La levée de dégénérescence entre les niveaux des trous lourds et légers en  $\Gamma$  ne semble ainsi pas perceptible via ces mesures de PL, et la robustesse du modèle d'ajustement de profil de raie a déjà été démontré, de par son utilisation dans la littérature [41]. À partir de ces constats, il est possible de conclure avec prudence que les modèles  $k \cdot p$  ne reproduisent pas la physique des échantillons. Ces simulations ont pour but, d'abord et avant tout, de fournir des indications sur les potentielles transitions observables, mais les énergies prédictes ne devraient pas être considérées comme réelles. Au mieux, ces prédictions indiqueront un ordre de grandeur du décalage en énergie des différentes bandes et des transitions possibles, mais elles restent imparfaites et doivent être améliorées et vérifiées à partir des données expérimentales et non l'inverse.

Au-delà de comparaisons directes et qualitatives spectre à spectre entre les deux échantillons, il convient de quantifier l'évolution des différentes propriétés des spectres en fonction de la

puissance d'excitation, en particulier l'intensité totale de la PL (c'est-à-dire l'intensité intégrée sur tout un spectre), la FWHM et la position en énergie des raies.

L'évolution de l'intensité totale en fonction de la puissance d'excitation est tracée, par échantillon, à la figure 5.4. Les intensités sont normalisées par rapport à la plus grande intensité mesurée tout échantillon confondu, afin de mettre en évidence l'émission plus intense de l'échantillon  $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$ . Pour chaque échantillon, une régression est effectuée via une loi de puissance :

$$I_{\text{PL}} = AP^s, \quad (5.3)$$

où,  $I_{\text{PL}} \equiv$  l'intensité intégrée,

- $A \equiv$  la constante de proportionnalité qui représente toutes les pertes de photons dans le montage qui ne sont pas liées au processus de thermalisation et de recombinaison de paires électrons-trous,
- $P \equiv$  la puissance d'excitation,
- $s \equiv$  l'exposant de la loi de puissance qui représente l'efficacité de recombinaison des porteurs de charge [51].

D'après SCHMIDT et al. [51], une dépendance linéaire de la puissance d'excitation ( $s = 1$ ) indique que pour chaque paire électron-trou photogénérée, un photon est réémis par le matériau. Cela signifie en outre que le matériau est un bon émetteur de lumière car l'efficacité de recombinaison bande à bande y est grande. *A contrario*, un exposant supérieur à 1 signifie qu'il existe des porteurs de charge photogénérés qui ne se recombinent pas de manière radiative et il est nécessaire d'en générer davantage pour obtenir une intensité comparable au cas  $s = 1$ . Un coefficient  $s > 1$  révèle qu'il existe des canaux de recombinaisons non radiatives comme la prédominance de recombinaisons par l'intermédiaire des pièges profonds liés à des défauts ou à des impuretés dans le matériau (SRH) [52]. D'autres canaux de recombinaisons non radiatives peuvent exister, comme l'effet Auger. Cependant, si ce dernier prévalait, l'analyse révèlerait une coefficient  $s < 1$ , car l'effet Auger prend de l'importance à mesure que la concentration de porteurs augmente, c'est-à-dire à plus haute puissance d'excitation [52].

Par conséquent, l'émission de l'échantillon  $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$  est dominée par des recombinaisons radiatives bande à bande, ce qui est attendu d'un SC à BI directe de bonne qualité. En comparaison, l'émission de l'échantillon  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$  est moins efficace probablement à cause de la prédominance de canaux de recombinaisons induites par des niveaux pièges.

L'analyse de l'évolution de la position en énergie (figure 5.5a), ainsi que de la FWHM (figure 5.5b) des spectres donnent des informations sur la topologie locale de la vallée de la BC où

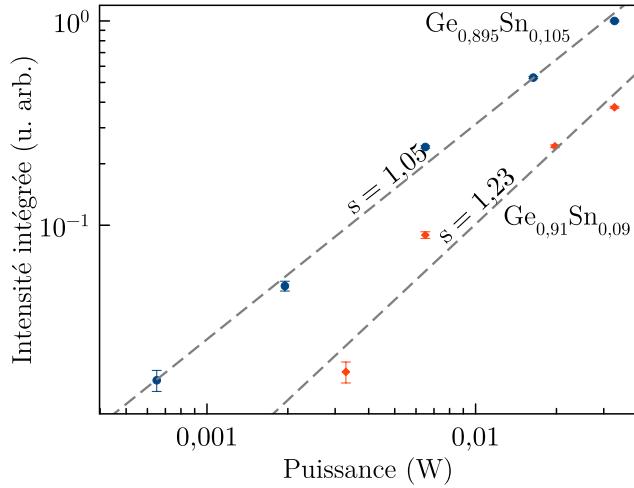


Figure 5.4 Intensité intégrée des raies du  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$  (points bleus) et de  $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$  (points oranges) en fonction de la puissance d'excitation, à 5 K. Les données sont ajustées avec une loi en puissance (droites grises) dont les valeurs des exposants sont de  $s = 1,23 \pm 0,21$  pour le  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$  et de  $s = 1,05 \pm 0,04$  pour le  $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$ .

s'accumulent en majorité les électrons photogénérés, avant recombinaison. La figure 5.5a met en évidence une augmentation de l'énergie d'émission pour les deux échantillons, bien que cette observation ne soit pas très évidente pour l'échantillon  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$ , car l'incertitude sur la pente de la régression est comparable à l'estimation de la pente elle-même. La croissance de l'énergie d'émission est révélateur d'un effet de Moss-Burnstein (ou de remplissage de bande) [53], c'est-à-dire qu'à partir d'un certain seuil d'excitation, la puissance est telle que le taux de génération de paires électron-trou est nettement supérieur au taux de recombinaison radiative. Cela implique une accumulation d'électrons libres au minimum de la BC (respectivement de trous libres au maximum de la BV) et une occupation des niveaux d'énergies supérieurs à l'extremum. De nouvelles transitions optiques d'énergies supérieures à celle de la BI se produisent et le cumul de ces photons plus énergétiques cause un décalage des raies vers le bleu (vers les plus hautes énergies). Cet effet semble bien plus important dans l'échantillon  $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$  dont l'énergie d'émission croît plus de quatre fois plus rapidement que celle de l'échantillon  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$ . Une des raisons possibles pouvant appuyer l'importance accrue de cet effet dans l'échantillon  $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$  réside dans la masse effective des électrons libres au minimum de la BC : leur masse effective est plus faible (réciproquement la courbure de la BC est plus élevée) au point  $\Gamma$  (BI directe) qu'au point  $L$  (BI indirecte) [1]. De ce fait, la vallée  $\Gamma$  se remplit plus vite que la vallée  $L$  et les nouveaux niveaux occupés seront à plus hautes énergies à la première qu'à la seconde, d'où le décalage plus grand pour l'échantillon  $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$ .

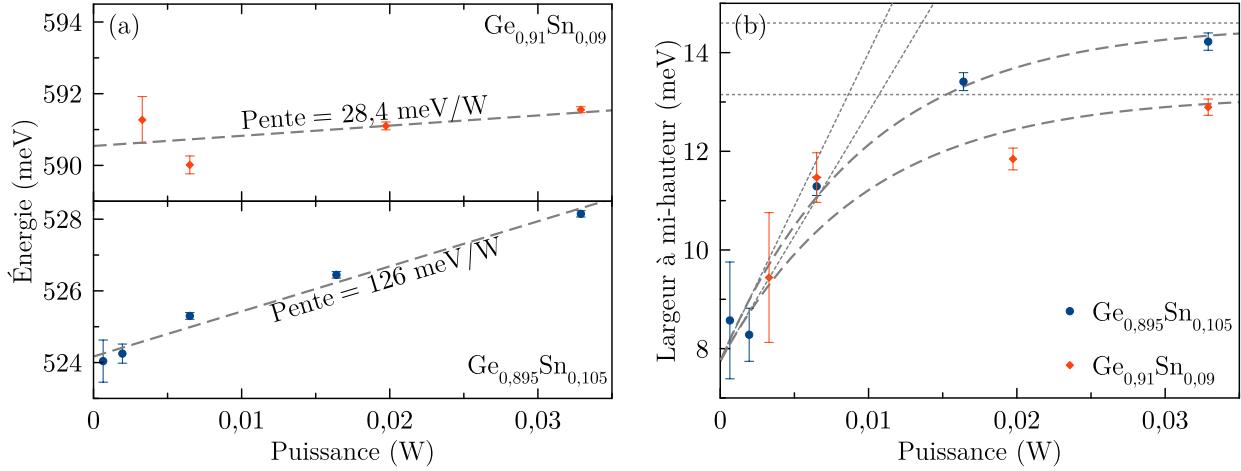


Figure 5.5 Énergie (a) et FWHM (b) des échantillons de GeSn refroidis à 5 K en fonction de la puissance d'excitation. (a) : Les données ont été ajustées via une régression linéaire (droites en pointillés) dont les pentes estimées sont  $(28,4 \pm 28,8) \text{ meV W}^{-1}$  pour l'énergie du  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$  et  $(126 \pm 11) \text{ meV W}^{-1}$  pour l'énergie du  $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$  ; (b) : Le comportement asymptotique de la FWHM de chacun des échantillons est mis en évidence par l'ajustement de courbes grises en pointillés ; celles-ci suivent un modèle similaire à la forme générale des solutions d'une équation différentielle d'ordre 1 à coefficients constants ; les tangentes à l'origine et les asymptotes vers lesquelles semblent converger les FWHM ont été représentées par les droites grises en pointillés.

Cette tendance se confirme aussi par les variations que subit la FWHM. En effet, la FWHM est directement reliée à la distribution des énergies des photons émis au cours du phénomène de PL. Ainsi, on observe que la FWHM de l'échantillon  $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$  croît puis commence à converger vers une valeur légèrement supérieure à 14,5 meV, au-dessus du plateau proche de 13,0 meV, vers lequel converge la FWHM de l'échantillon  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$ . L'écart-type en énergie des photons émis par l'échantillon  $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$  est plus grand que pour l'échantillon  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$ , ce que l'on peut interpréter de manière analogue que le décalage en énergie : la densité d'états en  $\Gamma$  étant plus faible qu'en  $L$ , les nouveaux niveaux peuplés, après remplissage des niveaux à la limite de la BC, y seront à plus hautes énergies, résultant en autant de nouvelles transitions radiatives participant à l'élargissement de la raie de PL.

Les données issues des mesures de PL en fonction de la puissance d'excitation semblent confirmer l'origine des raies observées pour chacun des échantillons : celle de l'échantillon  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$  proviendrait bien de transitions optiques au niveau de la BI indirect au point L tandis que celle de l'échantillon  $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$  résulte de recombinaisons au niveau du point  $\Gamma$ . Ce faisant, l'échantillon  $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$  et l'échantillon  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$  seront désignés *échantillon direct* et *échantillon indirect* respectivement, par abus de langage.

Avant de poursuivre cette étude, il convient de discuter de l'ajustement du profil de raie spectrale, plus spécifiquement aux plus grandes puissances d'excitation. En effet, malgré la prise en compte du phénomène de remplissage de bandes et de la température dans le modèle du profil de raie (voir section 5.1), on remarque que ce dernier ne suit pas parfaitement la queue à haute énergie des raies, notamment pour l'échantillon direct, à 32,9 mW de puissance d'excitation (figure 5.6). Cela ne peut pas s'expliquer par une augmentation de la température locale du cristal, car l'énergie de l'émission diminuerait [41, 47, 54] le cas échéant. Ici, on observe bien un décalage vers les hautes énergies simultanément à un élargissement de la queue. Pour expliquer ce phénomène, deux origines sont plausibles :

1. La présence d'une seconde transition optique à plus haute énergie, mais moins intense, comme suggérée par GENDRON-PAUL [6] ;
2. L'accumulation de porteurs au minimum de la BC ayant une température électronique plus élevée (température distincte de celle du cristal).

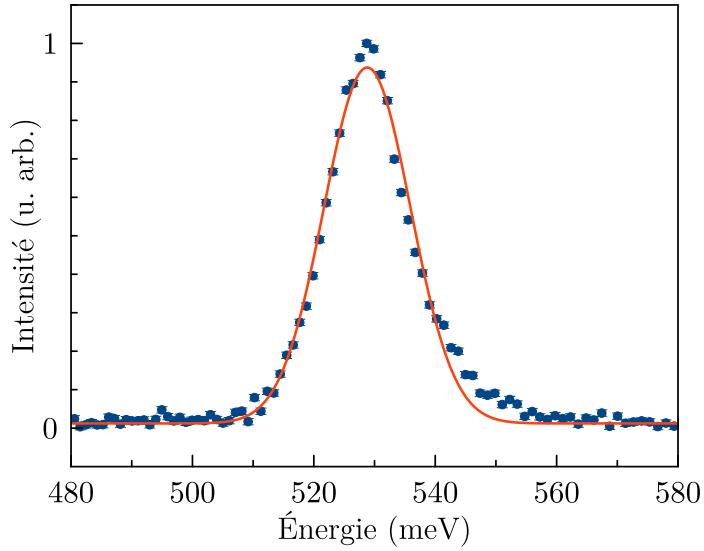


Figure 5.6 Spectre de l'échantillon de  $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$  mesuré à 5 K, avec une puissance d'excitation de 32,9 mW.

Si une seconde raie se dissimulait dans la queue à haute énergie (point 1), il serait plus aisés de l'observer à faible puissance d'excitation à cause des densités d'états respectives de la bande des trous lourds et celle des trous légers [47]. Pour expliquer cette tendance, il est nécessaire de décrire la topologie des bandes de trous et la dynamique des porteurs qui s'y thermalisent. Comme les échantillons de GeSn étudiés sont contraints en compression, la bande des trous lourds se trouve à plus haute énergie et possède une densité d'états supérieure à celle de la bande des trous légers. De ce fait, quand la BV se remplit de trous, de sa limite supérieure

au quasi-niveau de Fermi associé aux trous, la bande des trous légers arrive à saturation beaucoup plus rapidement et les trous qui s'y thermalisent occupent des états s'étalant sur un plus petit intervalle de vecteurs d'onde que ceux occupant la bande des trous lourds [47]. Or, les recombinaisons de paires électrons-trous les plus probables sont celles n'impliquant aucun changement de vecteur d'onde (sans phonon). Ainsi, à haute densité d'électron (c'est-à-dire à puissance d'excitation élevée), les transitions  $\Gamma$ -trous lourds deviennent bien plus probables que les transitions  $\Gamma$ -trous légers, respectivement, la raie associée aux premières est plus intense que celle associée aux secondes. Il est à noter que ce phénomène est généralement négligeable dans les SC à BI indirecte, puisqu'un phonon est d'ordinaire impliqué dans les transitions radiatives.

Dans les faits, la figure 5.3 montre une meilleure adéquation du modèle de profil de raie à plus faible puissance d'excitation et aucune raie à plus haute énergie ne se distingue de celle étudiée. Il est possible que, même aux puissances d'excitation les plus faibles, la densité d'électrons au niveau de la BC soit toujours trop grande et que le SNR soit trop dégradé pour distinguer du bruit la raie à plus haute énergie. Cette dernière hypothèse n'est pas celle privilégiée à cause de l'observation précédente.

Il ne reste alors que le point 2, ce qui suggère qu'à haute puissance d'excitation, les électrons s'accumulant au minimum de la BC ne se sont pas départis de toute l'énergie cinétique fournie par le laser de pompe. Il est alors nécessaire de distinguer la température vibratoire du cristal et celle des électrons photogénérés. Le modèle de profil de raie (équation (5.2)) pourrait alors être mis à contribution en utilisant la température  $T$  comme paramètre supplémentaire, pour retrouver empiriquement la température électronique. Cependant, ce modèle n'est pas assez robuste pour utiliser la température comme paramètre, car en réalité le coefficient de proportionnalité dépend lui-même de cette dernière et ce, de manière non triviale [41, 55]. L'étude de la température électronique ne fera pas l'objet d'un traitement dans la présente étude, tout comme celle de la PL du GeSn en fonction de la température du cristal.

En substance, les propriétés de la PL des échantillons de GeSn ont été présentées rendant compte de l'effet de la concentration de Sn sur la structure de bandes du matériau et confirmant ainsi expérimentalement les natures opposées de leurs BI respectives. Bien qu'une étude de leur spectre de PL en fonction de la température puisse attester la présence ou non de niveaux piéges dans les BI de chacun des échantillons, elle ne fera pas l'objet d'un traitement dans la présente étude, de par la complexité de mesurer un signal de PL suffisamment intense et cohérent au cours du temps, tout en influençant la température, avec le montage actuel. Comme les mesures de magnétoPL s'effectueront à faible température et fixe, la connaissance de l'évolution de la PL en fonction de la température ne semble pas indispensable. Avant

de discuter concrètement des mesures de magnétoPL, il est essentiel de prévoir les effets attendus d'un champ d'induction magnétique sur la PL du GeSn afin d'adapter la méthode expérimentale au besoin. Cela s'effectuera par l'intermédiaire de simulations dans lesquelles on tentera d'établir un ordre de grandeur de la séparation en énergie du spectre par effet Zeeman.

## CHAPITRE 6 MODÉLISATION DE LA MAGNÉTOPHOTOLUMINESCENCE DU GERMANIUM-ÉTAIN

Maintenant que la PL des échantillons de GeSn a été caractérisée sans champ d'induction magnétique, des mesures directes de séparation en énergie par effet Zeeman sont envisageables pour avoir accès au facteur  $g^*$  des porteurs de charge. Toutefois, divers autres phénomènes émergent de l'application d'un champ magnétique externe. Afin de disposer d'outils pour les discriminer et isoler l'effet Zeeman, une première modélisation d'une particule chargée en interaction avec un champ magnétique est détaillée. Une seconde modélisation portant sur la séparation Zeeman est mise au point dans le but d'estimer son amplitude.

### 6.1 Modélisation des mouvements d'une particule chargée dans un champ magnétique

Pour modéliser l'effet d'un champ magnétique externe sur la PL, les mouvements d'une particule chargée dans un champ magnétique uniforme appliqué à un espace infini de dimension 3 sont étudiés. Le moment cinétique de spin de la particule est négligé dans un premier temps et on munit l'espace d'un système de coordonnées cartésiennes  $(O, \hat{e}_x, \hat{e}_y, \hat{e}_z)$ , où la position absolue de l'origine  $O$  est arbitraire. Dans ce contexte, son hamiltonien  $\hat{\mathcal{H}}$  s'écrit [56, Sec. D<sub>VII</sub>, pp. 840-841] :

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2m} \left( \hat{\vec{p}} - q\hat{\vec{A}} \right)^2 + \hat{V}, \quad (6.1)$$

où,  $m$   $\equiv$  la masse de la particule,  
 $q$   $\equiv$  la charge de la particule,  
 $\hat{\vec{p}}$   $\equiv$  l'opérateur impulsion,  
 $\hat{\vec{A}}$   $\equiv$  l'opérateur potentiel vecteur du champ magnétique,  
 $\hat{V}$   $\equiv$  l'opérateur potentiel.

En développant le terme de l'hamiltonien dépendant de  $\hat{\vec{A}}$  et  $\hat{\vec{p}}$ , on obtient :

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2, \quad (6.2)$$

où,  $\hat{H}_0$ ,  $\hat{H}_1$  et  $\hat{H}_2$  sont définis par :

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2m} \hat{\vec{p}}^2 + \hat{V}, \quad (6.3)$$

$$\hat{H}_1 = -\frac{q}{m} \hat{\vec{p}} \cdot \hat{\vec{A}}, \quad (6.4)$$

$$\hat{H}_2 = \frac{q^2}{2m} \hat{\vec{A}}^2. \quad (6.5)$$

En particulier,  $\hat{H}_1$  et  $\hat{H}_2$  correspondent aux termes *paramagnétique* et *diamagnétique* respectivement.

Pour obtenir une interprétation physique du terme de couplage paramagnétique, on suppose que le champ magnétique est uniforme, soit  $\vec{B} = \vec{\nabla} \wedge \vec{A}$ . Ainsi, le potentiel vecteur devient [56, Sec. D<sub>VII</sub>, pp. 840-841] :

$$\hat{\vec{A}}(\hat{\vec{x}}) = -\frac{1}{2} \hat{\vec{x}} \wedge \hat{\vec{B}} \quad (6.6)$$

où,  $\hat{\vec{x}} \equiv$  l'opérateur position,

$\hat{\vec{B}} \equiv$  l'opérateur champ magnétique.

Ainsi, en remplaçant l'expression de  $\hat{\vec{A}}(\hat{\vec{x}})$  dans celle de  $\hat{H}_1$  (équation (6.4)) :

$$\begin{aligned} \hat{H}_1 &= \frac{q}{2m} \hat{\vec{p}} \cdot \left( \hat{\vec{x}} \wedge \hat{\vec{B}} \right), \\ \hat{H}_1 &= -\frac{q}{2m} \left( \hat{\vec{x}} \wedge \hat{\vec{p}} \right) \cdot \hat{\vec{B}}, \\ \hat{H}_1 &= -\frac{q}{2m} \hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{B}}. \end{aligned} \quad (6.7)$$

Pour l'électron d'un atome d'hydrogène,  $\hat{H}_1$  correspond au couplage entre  $\vec{B}$  et le moment magnétique  $\vec{\mu}$  de l'atome [56, Sec. D<sub>VII.c</sub>, pp. 840-841].  $\hat{H}_1$  correspond alors à la contribution de l'effet Zeeman *normal*, son homologue *anomal* provenant de l'interaction entre le moment cinétique de spin de la particule et le champ magnétique qui a été négligée précédemment [56, Sec. D<sub>VII.c</sub>, pp. 843-845] :

$$\hat{H}_3 = -\frac{q}{m} \hat{\vec{S}} \cdot \hat{\vec{B}}. \quad (6.8)$$

Pour expliciter le terme de couplage diamagnétique, on remplace de la même manière  $\hat{\vec{A}}$  dans l'expression de  $\hat{H}_2$  (équation (6.5)) et on suppose que  $\vec{B}$  est colinéaire à l'axe  $z$  tel que  $\vec{B} = B\hat{e}_z$ . Ainsi :

$$\begin{aligned}\hat{H}_2 &= \frac{q^2}{8m} \left( \hat{\vec{x}} \wedge \hat{\vec{B}} \right)^2, \\ \hat{H}_2 &= \frac{q^2 B^2}{8m} (x^2 + y^2), \\ \hat{H}_2 &= \frac{q^2 B^2}{8m} r_{\perp}^2.\end{aligned}\tag{6.9}$$

où,  $r_{\perp} \equiv$  la projection de la position de la particule dans le plan perpendiculaire à  $\vec{B}$ .

$\hat{H}_2$  peut être interprété comme le terme de couplage entre le champ magnétique  $\vec{B}$  et le moment magnétique induit par le courant électrique engendré par les déplacements de la particule chargée. Ce moment induit tend à s'opposer au champ magnétique externe  $\vec{B}$  d'après la loi de Lenz, ce qui résulte en une énergie de couplage positive [56, Sec. D<sub>VII</sub>.d, pp. 845-846].

De plus, l'amplitude de  $\hat{H}_2$  dépend du carré du rayon de l'orbite décrite par la particule. En conséquence, pour une particule fortement localisée ou confinée, par exemple l'électron d'un atome d'hydrogène, la contribution du terme diamagnétique devient négligeable par rapport à celle du terme paramagnétique. Cependant, pour une particule libre ou faiblement confinée, comme dans un gaz d'électrons, la contribution du terme diamagnétique reste tout aussi significative que celle du terme paramagnétique [56, Sec. D<sub>VII</sub>.d, pp. 845-846]. De manière analogue, la contribution diamagnétique croît suivant le carré de l'amplitude du champ magnétique et elle n'est pas négligeable à haut champ.

Par extension, l'énergie associée à ces orbites est elle aussi quantifiée et cette quantification peut être mise en avant en choisissant une jauge judicieuse pour  $\vec{A}$ . Ainsi, avec la jauge de Landau, soit  $\vec{A} = -By\hat{e}_x$  et  $\vec{B} = \vec{\nabla} \wedge \vec{A} = B\hat{e}_z$  [57, Sec. 2.5.1, p. 93],  $\hat{\mathcal{H}}$  (équation (6.1)) devient :

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2m} [(\hat{p}_x - qBy)^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2].\tag{6.10}$$

Les énergies propres de  $\hat{\mathcal{H}}$  sont données par :

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}|\psi\rangle &= E_n|\psi\rangle, \\ \iff \frac{1}{2m} &\left[ (\hat{p}_x - qBy)^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2 \right] |\psi\rangle = E_n|\psi\rangle, \end{aligned} \quad (6.11)$$

or,  $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{p}_x] = [\hat{\mathcal{H}}, \hat{p}_z] = 0$ .

Donc  $|\psi\rangle$  peut s'écrire :

$$|\psi\rangle = \exp\left(i \frac{p_x x + p_z z}{\hbar}\right) |\chi(y)\rangle$$

Ainsi, l'équation (6.11) devient :

$$\left[ \frac{\hat{p}_y^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_c^2(y - y_0)^2 \right] |\chi(y)\rangle = \left( E_n - \frac{\hat{p}_z^2}{2m} \right) |\chi(y)\rangle, \quad (6.12)$$

avec,  $y_0 = \frac{p_x}{qB}$ ,  
 $\omega_c = \frac{qB}{m}$ , la pulsation cyclotron de la particule.

Le terme entre crochets du membre de gauche de l'équation (6.12) correspond à l'hamiltonien d'un oscillateur harmonique en  $y$ , de pulsation  $\omega_c$  et d'énergies propres :

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_c + \frac{p_z^2}{2m}. \quad (6.13)$$

Ces énergies définissent les niveaux dits de Landau dont  $n$ , un entier naturel, est le nombre quantique [57, Sec. 2.5.1, p. 94]. Il s'agit des niveaux d'énergie de la particule associés à ses mouvements quantifiés dans le plan  $(O, x, y)$ . L'apparition de ces niveaux engendre une modification de la densité d'état : au lieu de suivre une loi racine carrée, la densité d'état se discrétise en sous-bandes équidistantes en énergie et séparées de  $\Delta E_{\text{cycl}} = \hbar\omega_c$  [57, Sec. 2.5.2, p. 96]. Pour un électron libre, la densité d'états sous champ magnétique est illustrée à la figure 6.1. On y remarque la modulation de densité d'états sans champ par des raies atteignant leurs maximums aux multiples demi-entiers de  $\Delta E_{\text{cycl}}$ . Cette séparation en énergie se distingue du décalage diamagnétique par sa dépendance linéaire à  $B$ . Il est à noter que les niveaux de Landau sont eux aussi dégénérés et qu'ils sont de même séparés par effet Zeeman.

Bien que ce modèle corresponde à une particule chargée seule, il demeure pertinent pour

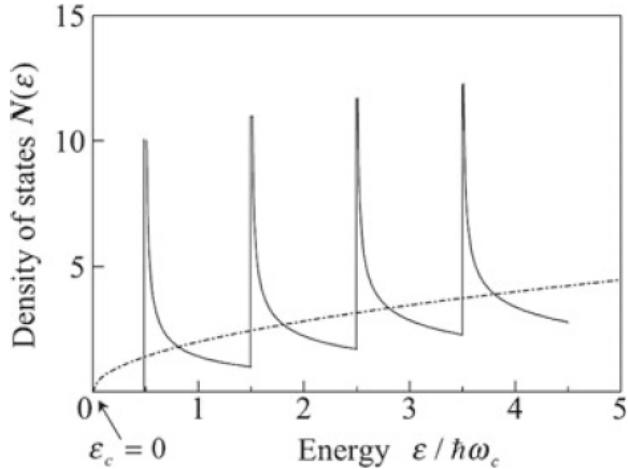


Figure 6.1 Densité d'états d'un électron libre dans un champ magnétique. La courbe en trait plein représente la densité d'états dans un champ magnétique et la courbe en pointillés, la densité d'états pour  $B = 0$ . Figure reproduite avec la permission de [57].

étudier les effets d'un champ magnétique sur les paires électron-trou dans un SC. Pour cela, dans toutes les équations de cette section, la masse  $m$  est remplacée par la masse effective réduite  $m^*$  de ces dernières. Notamment, la pulsation cyclotron devient :

$$\omega_c = \frac{qB}{m^*}. \quad (6.14)$$

L'effet de la quantification des niveaux de Landau sur la structure de bande, autour de  $k = 0$ , est illustré à la figure 6.2a et les transitions optiques permises entre eux sont affichées à la figure 6.2b. On y remarque entre autres l'apparition de nouvelles transitions bande à bande à plus hautes énergies, entre niveaux de Landau partageant le même nombre quantique. Avec l'apparition des niveaux de Landau  $n = 0$ , la séparation en énergie entre la BC et la BV augmente, ce qui implique respectivement une augmentation et une diminution de l'énergie de la BC et de la BV. Au centre de la zone de Brillouin et pour un SC à BI directe, cette différence s'exprime par :

$$\Delta E_g = \frac{\hbar e B}{2} \left( \frac{1}{m_c^*} + \frac{1}{m_v^*} \right),$$

où,  $m_c^*$   $\equiv$  la masse effective des électrons au minimum de la BC,  
 $m_v^*$   $\equiv$  la masse effective des trous au maximum de la BV.

Au sein d'une même bande, l'absorption est aussi modifiée, car les transitions entre niveaux

de Landau tel que  $\Delta n = \pm 1$  sont permises [57, Sec. 2.5.2, p. 98].

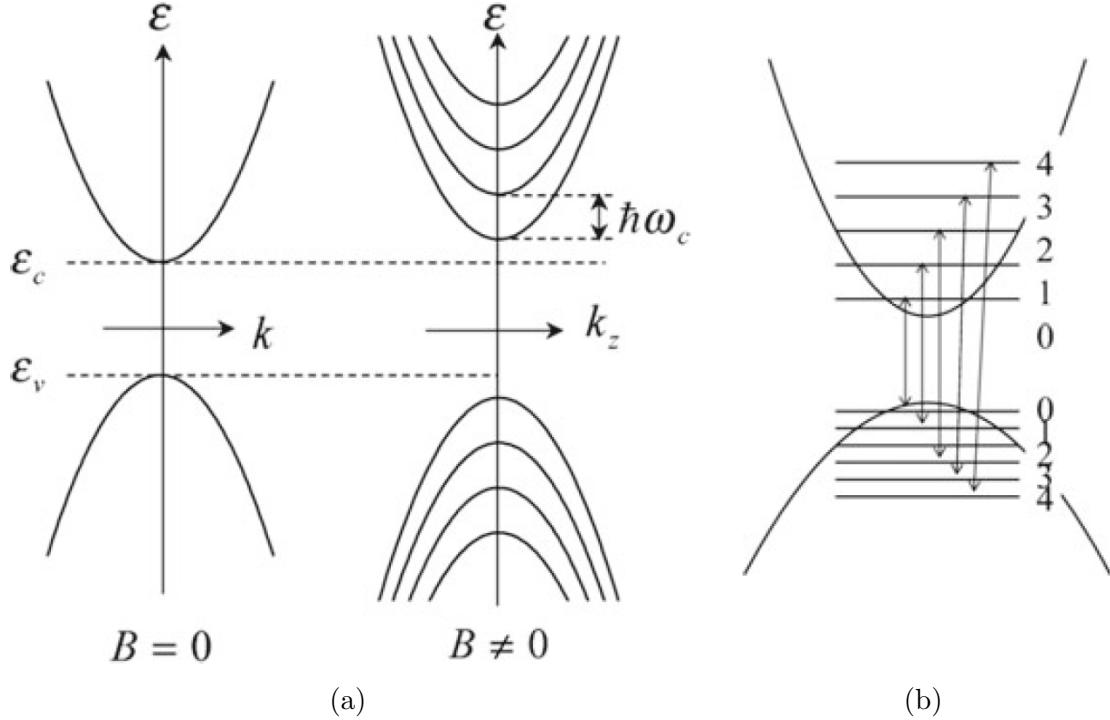


Figure 6.2 Structure de bandes et règles de sélection dans un champ magnétique. (a) : Discrétisation des niveaux de Landau sous champ magnétique ; La figure de gauche schématise une structure de bandes à champ magnétique nul et la figure de droite montre la quantification des niveaux de Landau pour les électrons et les trous, à champ magnétique non nul. Les niveaux de Landau sont séparés de  $\Delta E_{\text{cycl}} = \hbar\omega_c$  ; (b) : Transitions optiques permises entre niveaux de Landau illustrées par des doubles flèches. La règle de sélection associée à ces transitions est  $\Delta n = 0$ . Figures reproduites avec la permission de [57].

Enfin, pour distinguer le décalage diamagnétique ( $\propto B^2$ ) du décalage induit par l'apparition des niveaux de Landau ( $\propto B$ ) dans un solide, il est nécessaire de comparer l'énergie de Rydberg  $\text{Ry}^*$  à l'énergie cyclotron  $\Delta E_{\text{cycl}}$  des excitons du matériau qui s'expriment par [29, Sec. 9.1, p. 243], [29, Sec. 16.1, p. 405] :

$$\text{Ry}^* = 13,6 \text{ eV} \frac{\mu}{m_0 \epsilon_r^2}, \quad (6.15)$$

$$\Delta E_{\text{cycl}} = \hbar \frac{qB}{\mu}, \quad (6.16)$$

où,  $m_0$   $\equiv$  la masse de l'électron,  
 $\mu$   $\equiv$  la masse réduite de l'exciton,  
 $\epsilon_r$   $\equiv$  la permittivité relative.

En régime de champ faible,  $Ry^* \gg \Delta E_{\text{cycl}}$ , le décalage en énergie des transitions optiques est quadratique en  $B$ , alors qu'en régime de champ fort,  $Ry^* \ll \Delta E_{\text{cycl}}$ , le décalage en énergie des transitions optiques est linéaire en  $B$  [29, Sec. 16.1, p. 405].

À titre de comparaison, dans le Ge, en utilisant les masses effectives de la densité d'état, on obtient :

$$Ry_{\text{Ge}}^* \approx 6,9 \text{ meV},$$

$$\Delta E_{\text{cycl,Ge}} \approx 6,1 \text{ meV},$$

avec,  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_c^*} + \frac{1}{m_v^*}$ ,  
 $m_c^* = 0,22 m_0$  [7],  
 $m_v^* = 0,34 m_0$  [7],  
 $\epsilon_r = 16,2$  [7],  
 $B = 7 \text{ T}$ .

Bien que l'on soit dans le cas  $Ry_{\text{Ge}}^* > \Delta E_{\text{cycl,Ge}}$  au plus fort champ magnétique que l'on peut générer, cette comparaison doit être mise en perspective, car les masses effectives des porteurs de charge ont tendance à diminuer avec l'adjonction de Sn [12]. Ainsi, en supposant  $\epsilon_r$  des alliages de GeSn du même ordre de grandeur que la même grandeur dans le Ge,  $Ry^*$  devrait décroître et  $\Delta E_{\text{cycl}}$  augmenter dans le GeSn. Or, entre 0 % et 10 % de Sn, la masse réduite en  $\Gamma$  des électrons diminue de  $\sim 30\%$ , celle des trous lourds de  $\sim 5\%$  et celle des trous légers de  $\sim 30\%$  [12]. Ces variations sont suffisantes pour que l'on se retrouve dans le cas  $Ry_{\text{GeSn}}^* < \Delta E_{\text{cycl,GeSn}}$  pour  $B \sim 1 \text{ T}$ . Suivant ces estimations, on s'attendrait à observer un décalage quadratique en  $B$  de l'énergie de la magnétoPL de 0 T à  $\sim 1 \text{ T}$  et un décalage linéaire en  $B$  de  $\sim 1 \text{ T}$  à  $7 \text{ T}$ ,  $B \sim 1 \text{ T}$  étant l'amplitude estimée de champ limite à partir duquel les niveaux de Landau commencent à se discréteriser. Le résultat de ce calcul doit être cependant traité avec prudence, car les estimations sur  $Ry_{\text{GeSn}}^*$  et  $\Delta E_{\text{cycl,GeSn}}$  sont du même ordre de grandeur, que les valeurs exactes de  $\epsilon_r$  et des masses effectives des porteurs sont inconnues et une incertitude demeure quant à l'observation de transitions excitoniques ou simplement de recombinaisons de paires électron-trou via la PL. Réciproquement, sachant que l'effet excitonique joue un rôle dans l'émission de PL par les alliages de GeSn [58], l'observation

d'une transition d'un régime quadratique à linéaire de l'augmentation de l'énergie des raies de la PL en fonction du champ pourrait montrer l'implication ou non d'excitons dans les recombinaisons de porteurs dans le GeSn.

Maintenant que la physique des différents effets magnétiques majeurs, effet Zeeman, décalage diamagnétique et quantification des niveaux de Landau, a été présentée et modélisée, et que l'on a proposé un moyen de différencier le décalage diamagnétique des transitions entre niveaux de Landau, il est utile de discuter de la séparation en énergie Zeeman afin d'en déterminer une estimation.

## 6.2 Séparation des raies de photoluminescence par effet Zeeman

Le facteur  $g^*$  est proportionnel à la séparation en énergie des nouvelles composantes issues de la séparation de la raie de PL par effet Zeeman. Pour rappel, la différence en énergie de la séparation Zeeman  $\Delta E_{\text{Zeeman}}$  s'exprime par (voir 2.6) :

$$\Delta E_{\text{Zeeman}} = g^* \mu_B B_{\text{ext}}. \quad (6.17)$$

Selon l'équation (6.17), la séparation Zeeman dépend linéairement du facteur  $g^*$  et de l'amplitude du champ d'induction magnétique externe. Or, il serait préférable de pouvoir observer expérimentalement un décalage en énergie le plus grand possible, compte tenu de la résolution spectrale du montage. Ainsi, un champ d'induction magnétique le plus intense possible et une valeur élevée du facteur  $g^*$  sont tout indiqués pour réaliser des mesures de qualité significative. Si l'aimant supraconducteur du montage peut générer un champ d'une amplitude maximale de 7 T, le facteur  $g^*$  des échantillons est assurément fixe. Afin d'anticiper la séparation Zeeman qu'il sera possible de mesurer pour une amplitude de champ donnée, une première estimation des valeurs de  $g^*$  des échantillons de  $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$  et de  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$  peut être effectuée grâce aux données disponibles dans la littérature. Le tableau 6.1 répertorie ainsi cinq valeurs pertinentes de  $g^*$ .

La figure 6.3 combine l'équation (6.17) et les valeurs du tableau 6.1, et présente l'évolution de la séparation Zeeman en fonction de l'amplitude du champ d'induction magnétique. Selon ces estimations, à  $B_{\text{ext}} = 7$  T, les séparations Zeeman dans le Ge sont de 0,32 meV et 0,78 meV, pour les valeurs du facteur  $g^*$  des électrons 0,8 et 1,9 respectivement. Cette anisotropie de  $g^*$  est attribuée par HAUTMANN et BETZ [30] à celle de la dispersion des électrons à la vallée L. Cela implique que l'amplitude du décalage varie d'un facteur supérieur à deux en fonction de l'orientation du champ d'induction magnétique par rapport aux axes principaux des échantillons. Étant donné la configuration de Faraday du montage expérimental, le champ

Tableau 6.1 Valeurs du facteur  $g^*$  dans le Ge et des alliages de GeSn extraites de la littérature. Les valeurs extraites des références [5, 30] sont issues de données expérimentales. Les valeurs issues de la référence [59] résultent d'interpolations linéaires entre les valeurs de  $g^*$  données dans le Ge et le Sn, et pondérées par leurs concentrations respectives dans les alliages de GeSn.

Matériau	$g^*$	Référence
Ge	0,8	[30]
Ge <sub>0,95</sub> Sn <sub>0,05</sub>	1,48	[5]
Ge	1,9	[30]
Ge <sub>0,91</sub> Sn <sub>0,09</sub>	5,28	[59]
Ge <sub>0,895</sub> Sn <sub>0,105</sub>	6,17	[59]

d'induction magnétique est forcément orienté suivant l'orientation cristallographique des échantillons et seule une combinaison des coefficients du tenseur  $g^*$  ne peut être observée.

La valeur de  $g^* = 1,48$  déterminée à partir des données expérimentales de DE CESARI et al. [5] sur un échantillon de Ge<sub>0,95</sub>Sn<sub>0,05</sub> implique une séparation de 0,60 meV, ce qui est intermédiaire aux décalages prédits dans le Ge. Cette valeur de  $g^*$  a été obtenue en calculant l'énergie équivalente de la fréquence des battements quantiques de la PL sous champ d'induction magnétique. Aucune anisotropie n'a été remarquée par les auteurs qui imputent cette absence à l'excitation fournie à leur échantillon qui activerait des canaux de relaxation de spin [60].

Pour le GeSn, les séparations en énergie devraient être de 2,5 meV et 2,1 meV, pour  $g^* = 5,28$  et 6,17 respectivement, soit un ordre de grandeur supérieur aux précédents décalages. Ces valeurs de  $g^*$  ont été calculées par interpolation linéaire des valeurs du facteur de Landé au niveau de la BC du Ge et du Sn, pondérées par leurs concentrations [59]. La plus grande amplitude de la séparation Zeeman serait bénéfique, si l'accroissement de  $g^*$  se confirmait.

Bien que les valeurs de  $g^*$  interpolées donnent des séparations à 7 T bien plus larges que la résolution spectrale du montage expérimentale, elles doivent être mises en perspective, car rien n'indique que le facteur  $g^*$  évolue linéairement en fonction des concentrations de Ge et de Sn. Étant donné qu'une augmentation significative de  $g^*$  est attendue en raison de la contribution du couplage SO accru des atomes de Sn et de la diminution de la masse effective des porteurs aux extrema des bandes dans le GeSn [61], on part du postulat que  $g^* \geq 0,8$  et  $B_{\text{ext}} = 7$  T pour les simulations de spectres de magnétoPL. On suppose aussi que  $\Delta E_{\text{Zeeman}} = 0,3$  meV, pour se placer dans l'un des pires cas de mesure possibles, ce qui imposerait d'utiliser le montage à sa limite de résolution. Le raisonnement derrière ce choix est que s'il est possible d'extraire une séparation Zeeman de mesures collectées dans ces circonstances, de plus grands décalages pourront aussi être résolus. Il est également judicieux d'acquérir des données sur

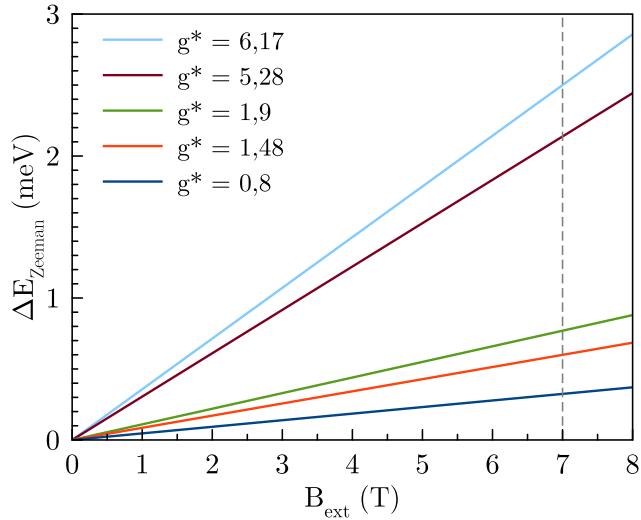


Figure 6.3 Estimation de l'amplitude de la séparation en énergie induite par effet Zeeman  $\Delta E_{\text{Zeeman}}$  en fonction de l'amplitude du champ d'induction magnétique externe  $B_{\text{ext}}$  et de la valeur de  $g^*$ . La ligne en pointillés correspond à  $B_{\text{ext}} = 7 \text{ T}$ .

tout l'intervalle d'amplitude de champ que peut générer l'aimant, pour tenter de mesurer des séparations Zeeman inférieures. Pour démontrer la faisabilité de mesurer une séparation en énergie de l'ordre de  $10^{-1} \text{ meV}$  et dans les conditions expérimentales définies précédemment, des simulations de réduction du bruit par corrélation croisée sur des raies de PL dupliquées par effet Zeeman sont exposées dans l'annexe A.

Pour résumer, une modélisation des mouvements d'une particule chargée et libre dans un champ magnétique uniforme a été détaillée et exploitée pour déterminer, par analogie, les principaux effets du champ magnétique sur la structure de bandes du GeSn. Ceux-ci consistent en l'effet Zeeman, comme présenté dans la section 2.5, le décalage diamagnétique et la quantification des niveaux de Landau, qui adviennent de manière concomitante. Une méthode pour distinguer le décalage diamagnétique des transitions bande à bande entre niveaux de Landau a été décrite et une estimation de l'ordre de grandeur du décalage Zeeman a été calculée, allant de  $\sim 10^{-1} \text{ meV}$  à  $\sim 1 \text{ meV}$ , afin d'ajuster au besoin la méthode expérimentale. Il ne reste alors qu'à analyser les spectres de magnétoPL des échantillons direct et indirect.

## CHAPITRE 7 CARACTÉRISATION DE LA MAGNÉTOPHOTOLUMINESCENCE DU GERMANIUM-ÉTAIN

La spectroscopie par magnétoPL est une méthode permettant d'étudier la dynamique des porteurs de charge dans un SC, sous l'effet d'un champ magnétique. En combinant les mesures de PL du GeSn avec l'effet d'un champ magnétique, cette méthode offre un aperçu des propriétés de transport des porteurs de charge, et permet d'explorer les effets de spin dans ces alliages, dont l'effet Zeeman qui donne accès au facteur  $g^*$ . Cette propriété intrinsèque des porteurs de charge permet de caractériser la susceptibilité des états de spin d'un système à un champ magnétique externe. Dans l'optique de déterminer ce facteur dans le GeSn, ce chapitre est dédié à l'analyse de mesures expérimentales de magnétoPL effectuées sur les échantillons présentés dans le chapitre 4 et à la quantification de leurs facteurs  $g^*$ .

### 7.1 Mesures préliminaires de magnétophotoluminescence du germanium-étain

Pour démontrer la nécessité de séparer en polarisation la magnétoPL, des mesures préliminaires sur l'échantillon direct et sous un champ d'induction magnétique de 7 T ont été recueillies. Pour ces mesures, la température de l'échantillon est fixée à 5 K et la puissance d'excitation à 32,9 mW pour optimiser l'intensité de l'émission et limiter l'élargissement des spectres de PL. Acquis dans ces conditions expérimentales, les spectres associés à la raie de PL de l'échantillon direct, avec et sans champ d'induction magnétique et non polarisés, sont présentés à la figure 7.1 et les paramètres d'ajustement à la tableau 7.1. Pour optimiser la résolution de la mesure à 7 T, la fente de sortie du spectromètre n'a été ouverte que de 100  $\mu\text{m}$ . Cependant, il a été nécessaire de l'élargir jusqu'à 300  $\mu\text{m}$  pour compenser la faiblesse du signal de PL en l'absence du champ d'induction magnétique. En conséquence, la mesure effectuée à 0 T présente une résolution en longueur d'onde trois fois moins précise.

Tableau 7.1 Récapitulatif des estimations des ajustements gaussiens sur les raies non polarisées de l'échantillon direct, avec et sans champ d'induction magnétique 7 T. Les spectres ont été mesurés avec une puissance d'excitation de 32,9 mW et à une température de 5 K.

$B_{\text{ext}}$ (T)	Énergie (meV)	FWHM (meV)
0	$531,3 \pm 0,4$	$18,5 \pm 0,7$
7	$541,1 \pm 0,2$	$13,9 \pm 0,3$

En comparant les deux spectres présentés dans la figure 7.1 et leurs ajustements (tableau 7.1),

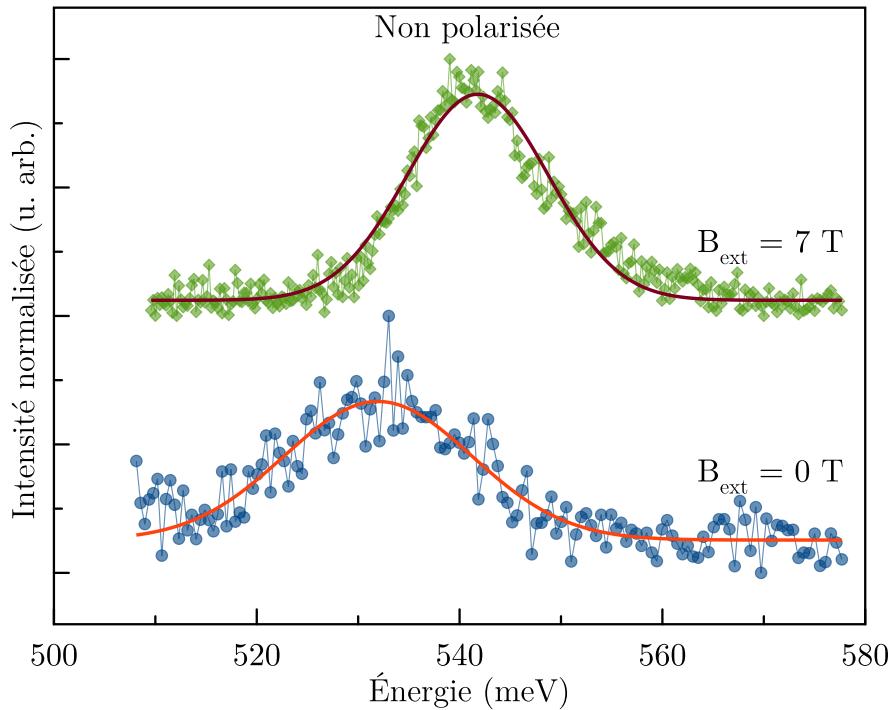


Figure 7.1 Comparaison de la magnétoPL non polarisée de l'échantillon direct, avec et sans champ d'induction magnétique externe. Mesures réalisées avec une puissance d'excitation de 32,9 mW et à une température de 5 K. La mesure sans champ d'induction magnétique a été effectuée avec une résolution trois fois moins précise que celle avec.

quelques observations peuvent être formulées :

- Le SNR de la mesure avec champ (21 dB) est meilleur que sans (12 dB), sachant que la mesure sans champ a dû être acquise en ouvrant davantage la fente de sortie du spectromètre ;
- Une seule raie semble visible à 7 T et aucunes autres régulièrement séparées de  $\sim 20$  meV ;
- La raie s'est décalée vers les hautes énergies, sous l'effet du champ d'induction magnétique externe (de  $(531,3 \pm 0,4)$  meV à  $(541,1 \pm 0,2)$  meV) ;
- La raie s'affine sous l'effet du champ (de  $(18,5 \pm 0,7)$  meV à  $(13,9 \pm 0,3)$  meV) ;
- La raie présente clairement une queue à haute énergie en présence du champ.

Étonnamment, la raie de l'échantillon direct acquise dans ces conditions est plus large que celles présentées dans les sections 5.2.1 et 5.3, soient  $(18,5 \pm 0,7)$  meV ici, contre  $(14,2 \pm 0,2)$  meV à plus faible résolution. Pourtant, ces dernières auraient dû présenter un élargissement plus prononcé en raison des conditions expérimentales moins favorables, comprenant une résolution inférieure et des fentes plus larges. Compte tenu qu'aucune autre transition n'a été observée

aux mêmes température et puissance d'excitation (section 5.3), une possible explication est qu'à cause du SNR moindre (12 dB ici, contre 33 dB à la section 5.3), l'ajustement exagère la FWHM.

Ensuite, l'augmentation de l'énergie d'émission de PL suggère un décalage diamagnétique ou la discréétisation de niveaux de Landau dont les différences en énergie dépendent respectivement du carré et de l'amplitude du champ d'induction magnétique. Par manque de points de données, cette propriété sera discutée ultérieurement. En dernier lieu, et beaucoup plus important, il ne semble pas possible d'isoler directement une séparation en énergie Zeeman de la mesure à 7 T. Le bruit prédomine le décalage, ce qui résulte en la déformation de la raie vers les hautes énergies. Dans ces conditions, il est alors nécessaire de séparer la raie en polarisation comme suggéré par les règles de sélection (section 2.4) et par les méthodes décrites dans le chapitre 6. La section suivante présente des mesures de séparation Zeeman plus détaillées, comprenant des analyses en fonction de la polarisation et à diverses amplitudes de champ d'induction magnétique.

## 7.2 Mesures de magnétophotoluminescence résolues en polarisation du germanium-étain

La résolution des mesures de magnétoPL nécessite de séparer l'émission selon les deux modes de polarisation circulaire, afin d'avoir accès à la séparation en énergie Zeeman. Cette section analyse une série de mesures plus détaillées de photoluminescence, résolues en fonction de la polarisation et réalisées pour diverses valeurs de champ d'induction magnétique, dans le but d'extraire le facteur  $g^*$ . L'analyse porte également sur le décalage diamagnétique des raies et l'augmentation de l'intensité de la PL sous champ.

### 7.2.1 Magnétophotoluminescence de l'échantillon de germanium-étain à bande interdite directe

La magnétoPL de l'échantillon direct a été mesurée pour  $B_{\text{ext}} \in \{-7; 0; 1; 3; 5; 7\}$  T. La figure 7.2 compile les raies associées pour chaque mode de polarisation circulaire. Les spectres ont été ajustés à l'aide du profil défini à la section 5.1 et les résultats ont été synthétisés aux tableaux 7.2a et 7.2b, pour les polarisations  $\sigma^-$  et  $\sigma^+$  respectivement.

À prime abord, les raies de la figure 7.2 confirme les tendances observées à la section 7.1 :

1. les raies sous champ sont plus fines que les raies sans (tableaux 7.2a et 7.2b) ;
2. par polarisation, une seule raie semble visible sous champ magnétique ;

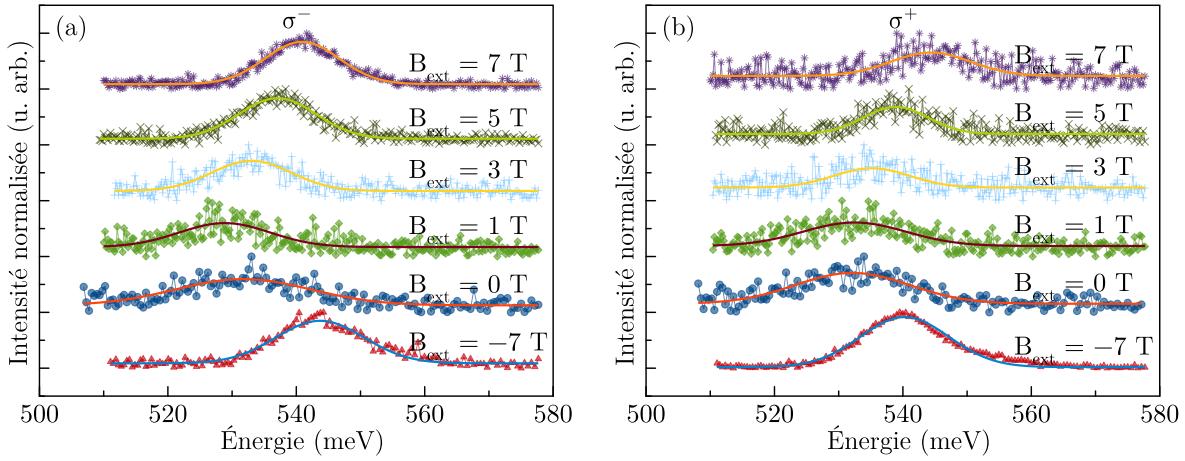


Figure 7.2 Raie de PL de l'échantillon direct séparée en polarisation  $\sigma^-$  et  $\sigma^+$ , en fonction de l'amplitude du champ d'induction magnétique externe  $B_{\text{ext}}$ .

Tableau 7.2 Récapitulatif des estimations des ajustements gaussiens sur les raies polarisées  $\sigma^-$  (a) et  $\sigma^+$  (b) de l'échantillon direct, en fonction du champ d'induction magnétique.

$B_{\text{ext}}$ (T)	Énergie (meV)	FWHM (meV)	$B_{\text{ext}}$ (T)	Énergie (meV)	FWHM (meV)
-7	$543,4 \pm 0,2$	$13,7 \pm 0,3$	-7	$539,6 \pm 0,1$	$13,8 \pm 0,2$
0	$531,1 \pm 0,6$	$21 \pm 1$	0	$531,5 \pm 0,5$	$17,8 \pm 0,9$
1	$528,2 \pm 0,6$	$14 \pm 1$	1	$531,8 \pm 0,6$	$16 \pm 1$
3	$532,4 \pm 0,4$	$12,4 \pm 0,8$	3	$534,5 \pm 0,7$	$12 \pm 1$
5	$536,4 \pm 0,2$	$12,0 \pm 0,4$	5	$538,3 \pm 0,4$	$10,0 \pm 0,8$
7	$540,3 \pm 0,1$	$11,5 \pm 0,3$	7	$543,7 \pm 0,7$	$12 \pm 1$

(a)  $\sigma^-$

(b)  $\sigma^+$

3. les raies se décalent régulièrement vers les hautes énergies à mesure que l'amplitude absolue du champ augmente ;
4. la queue relevée à la figure 7.1 n'est pas observée sur les raies du tableau 7.2b, car elle correspondait bien à la raie polarisée  $\sigma^+$ , à plus haute énergie, qui se confondait avec la raie polarisée  $\sigma^-$ , à plus faible énergie.

Additionnellement, on constate une différence d'intensité entre chaque polarisation. La raie à plus faible énergie est toujours la plus intense. Pour confirmer cela, une mesure à  $-7\text{ T}$  a été réalisée. Dans ce cas, les positions relatives des niveaux d'énergie déplacés par effet Zeeman s'inversent et il en est de même pour la position des raies polarisées. On remarque qu'à  $-7\text{ T}$ , la raie  $\sigma^+$  est, cette fois-ci, celle à plus basse énergie et la plus intense (la moins bruitée). Cette mesure a été considérée dans l'analyse de la magnétoPL afin d'y apporter davantage de certitude.

Enfin, la raie  $\sigma^-$  réalisée à  $1\text{ T}$  se démarque des autres, si l'on compare leurs positions en énergie (tableau 7.2a). En effet, celle-ci se trouve à une énergie inférieure que celle mesurée à champ nul. Bien que cela soit théoriquement possible comme illustré à la section 2.5, cette tendance ne semble pas en accord avec le décalage vers les hautes énergies que subissent les autres raies mesurées à plus haut champ. Une comparaison côté à côté du décalage Zeeman et du décalage vers les hautes énergies est nécessaire pour avoir une image plus claire de la réalité physique de la mesure à  $1\text{ T}$ . Mais avant de discuter davantage de l'analyse de ces spectres, les mesures de magnétoPL sur l'échantillon indirect vont être présentées.

### 7.2.2 Magnétophotoluminescence de l'échantillon de germanium-étain à bande interdite indirecte

De la même manière qu'à la section précédente, les spectres polarisés de magnétoPL de l'échantillon indirect et pour  $B_{\text{ext}} \in \{0; 3; 5; 7\} \text{ T}$  sont compilés sur la figure 7.3. De même, les spectres ont été ajustés à l'aide du profil défini à la section 5.1 et les résultats ont été listés aux tableaux 7.3a et 7.3b, pour les polarisations  $\sigma^-$  et  $\sigma^+$  respectivement.

Contrairement aux mesures sur l'échantillon direct, les spectres à  $-7\text{ T}$  et  $1\text{ T}$  de la magnétoPL de l'échantillon indirect n'ont pas été mesurés, parce que le premier ne devait servir qu'à illustrer la préférence de la PL pour la raie à plus basse énergie et le second par manque de temps. Malgré cela, les observations relevées pour les spectres de l'échantillon direct sont aussi valides pour ceux de l'échantillon indirect.

Pour une analyse quantitativement des différentes propriétés de la magnétoPL, chacune d'entre elles, en particulier le décalage Zeeman, relatif entre raies polarisées, le décalage absolu des

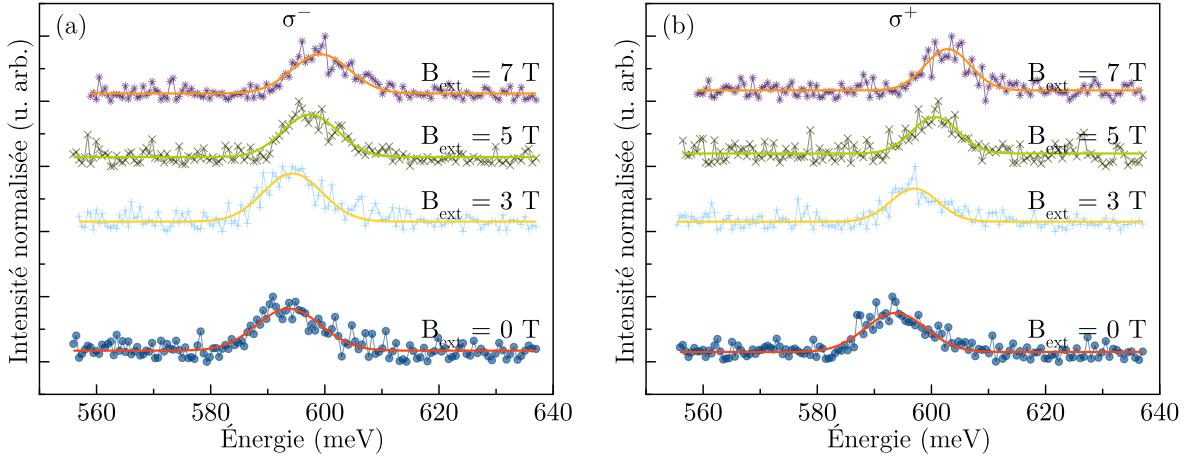


Figure 7.3 Raie de PL de l'échantillon indirect séparée en polarisation  $\sigma^-$  et  $\sigma^+$ , en fonction de l'amplitude du champ d'induction magnétique externe  $B_{\text{ext}}$ .

Tableau 7.3 Récapitulatif des estimations des ajustements gaussiens sur les raies polarisées  $\sigma^-$  (a) et  $\sigma^+$  (b) de l'échantillon indirect, en fonction du champ d'induction magnétique.

$B_{\text{ext}}$ (T)	Énergie (meV)	FWHM (meV)	$B_{\text{ext}}$ (T)	Énergie (meV)	FWHM (meV)
0	$592,4 \pm 0,3$	$11,2 \pm 0,7$	0	$592,4 \pm 0,3$	$10,5 \pm 0,6$
3	$593,1 \pm 0,3$	$10,2 \pm 0,6$	3	$595,7 \pm 0,3$	$8,2 \pm 0,6$
5	$596,2 \pm 0,3$	$9,6 \pm 0,5$	5	$599,3 \pm 0,3$	$8,0 \pm 0,7$
7	$598,0 \pm 0,3$	$10,0 \pm 0,5$	7	$601,6 \pm 0,3$	$7,8 \pm 0,5$

(a)  $\sigma^-$

(b)  $\sigma^+$

raies vers les hautes énergies et les disparités d'intensité entre mode de polarisation, vont être discutées indépendamment dans leur propre section, à commencer par le décalage Zeeman et le facteur  $g^*$ .

### 7.2.3 Facteur $g^*$ des échantillons de germanium-étain

Le décalage Zeeman  $\Delta E_{\text{Zeeman}}$  a été calculé comme la valeur absolue de la différence en énergie des raies polarisées pour une même valeur de champ magnétique. Ces calculs ont été compilés au tableau 7.4 et une régression linéaire pour en extraire le facteur  $g^*$  a été réalisée sur chaque ensemble de données (figure 7.4).

Tableau 7.4 Compilation des décalages Zeeman des raies polarisées  $\sigma^-$  et  $\sigma^+$  des échantillons de GeSn en fonction du champ.  $\Delta E_{\text{Zeeman}}$  correspond à la différence en énergie des raies  $\sigma^-$  et  $\sigma^+$  pour une même amplitude de champ.

$B_{\text{ext}}$ (T)	$\Delta E_{\text{Zeeman}}$ (meV)	
	Échantillon direct	Échantillon indirect
-7	$-3,4 \pm 0,3$	
0	$0 \pm 1$	$0,1 \pm 0,6$
1	$4 \pm 1$	
3	$2 \pm 1$	$2,7 \pm 0,6$
5	$1,8 \pm 0,6$	$3,2 \pm 0,6$
7	$3,4 \pm 0,8$	$3,6 \pm 0,5$

Les régressions linéaires avec ordonnée à l'origine nulle semblent assez bien décrire les ensembles de données, particulièrement pour l'échantillon direct. On peut cependant relever que le point à 1 T pour l'échantillon direct (figure 7.4a) est une valeur aberrante et que les points de l'échantillon indirect à 3 et 7 T paraissent légèrement s'éloigner du modèle linéaire. Pour rappel, on s'est interrogé sur la validité de la mesure de magnétoPL à 1 T sur l'échantillon direct (section 7.2.1), car sa raie  $\sigma^-$  se trouve à plus faible énergie que la raie à champ nul. Il semblerait que le modèle d'ajustement pour le profil de raie ait mal estimé les positions en énergie des raies pour cette amplitude de champ, ce qui se confirme en partie par l'incertitude plus grande pour le décalage Zeeman associé (tableau 7.4). Pour cette raison, ce dernier n'a pas été pris en compte pour la régression. Pour l'ensemble de décalage Zeeman de l'échantillon indirect, un modèle non linéaire peut mieux décrire les données, mais celui-ci n'adhérerait pas avec ce qui a été décrit au chapitre précédent.

Pour déterminer les facteurs  $g^*$  des coefficients directeurs retournés par les régressions, ceux-ci sont divisés par  $\mu_B = (5,788\,381\,798\,2 \pm 0,000\,000\,001\,8) \times 10^{-5} \text{ eV T}^{-1}$  [62]. Il en retourne les

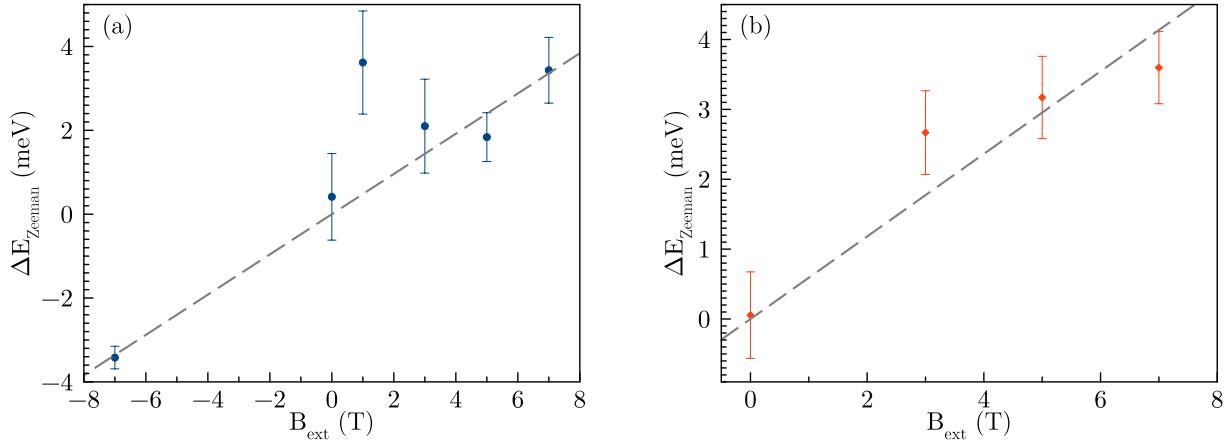


Figure 7.4 Décalage Zeeman  $\Delta E_{\text{Zeeman}}$  des échantillons de GeSn en fonction du champ d'induction magnétique. Les points de couleur représentent les décalages Zeeman mesurés des échantillons direct (a) et indirect (b). Les droites en pointillés correspondent la régression linéaire appliquée aux données expérimentales. On a imposé la condition  $\Delta E_{\text{Zeeman}}(B = 0 \text{ T}) = 0 \text{ meV}$ , de sorte que les ordonnées à l'origine sont nulles. Les pentes obtenues sont  $(0,48 \pm 0,02) \text{ meV T}^{-1}$  (a) et  $(0,59 \pm 0,07) \text{ meV T}^{-1}$  (b).

estimations de  $g^*$  :  $8,3 \pm 0,4$  pour l'échantillon direct, et  $10 \pm 1$  pour l'échantillon indirect. Comme attendu, ces valeurs sont supérieures aux facteurs  $g^*$  0,8 et 1,9 mesurées dans le Ge [30], à cause de la contribution du couplage SO plus important des atomes de Sn. Mais de manière surprenante, les facteurs  $g^*$  obtenus sont 2 à 5 fois plus grands que les estimations calculées à la section 6.2, et l'échantillon indirect présente un facteur  $g^*$  supérieur à l'échantillon direct, quand bien même ce dernier contient plus de Sn que le précédent. Ces divergences des estimations théoriques pourraient provenir de l'absence de prise en compte de la contribution des trous, des vallées où les électrons thermalisent et des contraintes mécaniques, dans les calculs. En effet, ces derniers ont été réalisés à l'aide des données fournies par LAWAETZ [59] qui ne concernent que les électrons libres thermalisant en  $\Gamma$  et qui ont été évaluées négligeant les effets induits par les contraintes mécaniques et la présence de défauts. Pour étudier les implications de ces derniers, il serait pertinent d'effectuer de nouveau ces mesures de séparation Zeeman sur des échantillons de GeSn à différentes concentrations de Sn et contraintes mécaniques. La manipulation des contraintes permettrait de mieux isoler les contributions des orbitales p associées aux trous, en déplaçant leurs niveaux d'énergie des trous lourds et légers en  $\Gamma$ , les uns par rapport aux autres. Ces propriétés n'influencent pas que l'effet Zeeman, mais aussi les effets d'ordres supérieurs.

### 7.2.4 Décalage diamagnétique des échantillons de germanium-étain

L'effet Zeeman n'est pas la seule conséquence induite par le champ magnétique. L'émission totale prise dans son ensemble se décale aussi vers les hautes énergies. Il s'agit du décalage diamagnétique ou de la discréétisation des niveaux de Landau. Pour déterminer quel effet prédomine l'autre et dans quel domaine d'amplitude de champ magnétique, la moyenne arithmétique des énergies des raies Zeeman est calculée (tableau 7.5) et est tracée en fonction de l'amplitude du champ d'induction magnétique (figure 7.5).

Tableau 7.5 Compilation des moyennes des énergies des raies polarisées  $\sigma^-$  et  $\sigma^+$  des échantillons de GeSn en fonction du champ. Chaque valeur est la moyenne arithmétique des positions en énergie des raies Zeeman, pour chaque amplitude de champ.

$B_{\text{ext}}$ (T)	Énergie moyenne des raies (meV)	
	Échantillon direct	Échantillon indirect
-7	541,3 $\pm$ 0,1	
0	531,3 $\pm$ 0,5	592,4 $\pm$ 0,3
1	530,0 $\pm$ 0,6	
3	533,4 $\pm$ 0,6	594,4 $\pm$ 0,3
5	537,3 $\pm$ 0,3	597,7 $\pm$ 0,3
7	542,0 $\pm$ 0,4	599,8 $\pm$ 0,3

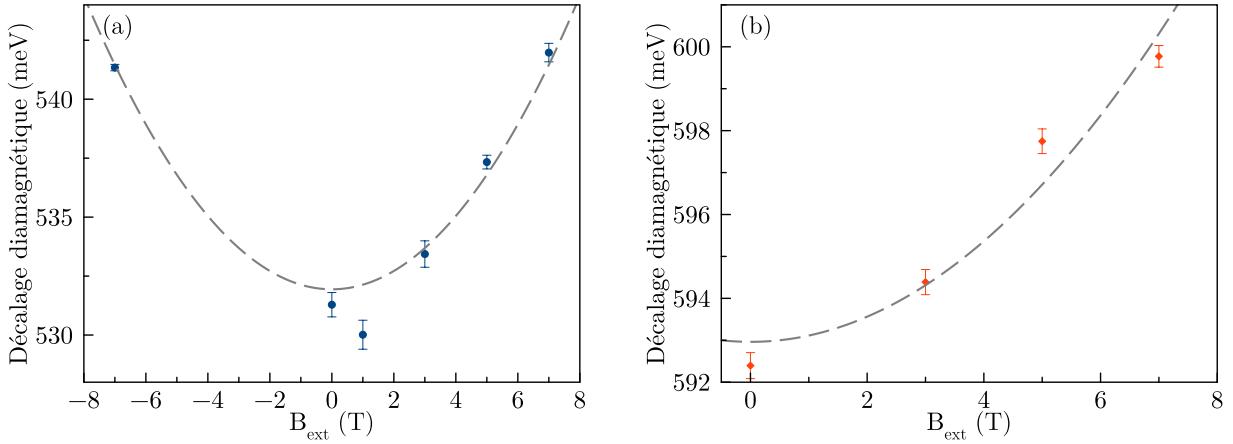


Figure 7.5 Énergie moyenne des raies polarisées  $\sigma^-$  et  $\sigma^+$  des échantillons de PL en fonction du champ d'induction magnétique. Les points de couleur représentent les énergies moyennes calculées à partir des données récoltées des échantillons direct (a) et indirect (b). Les droites en pointillés correspondent l'ajustement parabolique appliqué aux données expérimentales. On a imposé que le coefficient linéaire soit nul. Les coefficients quadratiques  $\gamma_2$  sont  $(0,19 \pm 0,01) \text{ meV T}^{-2}$  (a) et  $(0,15 \pm 0,02) \text{ meV T}^{-2}$  (b).

Pour chaque ensemble de données, une parabole avec un coefficient linéaire nul a été ajustée et comme pour l'analyse des décalages Zeeman, le point à 1 T de l'échantillon direct a été ignoré. On remarque que les données suivent plutôt bien le modèle de la parabole, bien que le point à  $B = 0$  T soit systématiquement en dessous de celui-ci. Cela peut laisser supposer qu'il y ait un changement de régime entre 0 et 3 T, ce qui est cohérent avec la modélisation et les estimations décrites à la section 6.1. En effet, déjà dans le Ge, l'énergie de Rydberg et l'énergie cyclotron sont déjà très proches l'une de l'autre. Dans le GeSn, on s'attend à une diminution de la première énergie et une augmentation de la seconde. Cela aurait pour cause de grandement abaisser le seuil de champ magnétique à partir duquel les niveaux de Landau se discrétilisent. On aurait alors un régime quadratique pour des champs de faibles amplitudes, pour lesquelles il n'y a pas de données, puis un régime linéaire pour les données disponibles entre 3 et 7 T. Il y a cependant plusieurs problèmes avec cette interprétation.

Tout d'abord, cette interprétation présuppose que l'on observe des transitions excitoniques, ce qui n'est pas certain du fait que l'énergie de liaison des excitons peut très bien être du même ordre que l'énergie thermique à 5 K ( $E_{\text{th}} \approx 0,4$  meV) à cause de la diminution des masses effectives des porteurs dans le GeSn et de sa plus faible BI que le Ge [58]. Néanmoins, si aucun exciton n'était impliqué dans le processus de PL, la quantification des niveaux de Landau interviendrait à champ non nul et l'évolution de l'énergie moyenne des raies Zeeman devrait être linéaire sur tout l'intervalle de champ. Or, les données expérimentales ne peuvent pas suivre de loi linéaire strictement. Cela est particulièrement visible à la figure 7.5a, où le point à  $B = 0$  T n'est clairement pas aligné avec les trois autres mesurés à 3, 5 et 7 T. Si l'on considère la modélisation détaillée au chapitre précédent comme suffisamment rigoureux, il est alors possible d'en conclure, qu'à défaut de disposer de données mesurées entre 0 et 3 T, l'effet excitonique joue un rôle non négligeable dans le processus de PL pour les deux échantillons, grâce à la non-linéarité de l'évolution de l'énergie moyenne des raies Zeeman en fonction du champ.

Pour quantifier cette tendance, on gardera le modèle parabolique malgré ses limites, comme précédemment décrit et on supposera l'émission d'origine excitonique, dans cette section uniquement. Dans ce cas, les ajustements retournent des coefficients diamagnétiques  $\gamma_2 = (0,19 \pm 0,01)$  meV T $^{-2}$  pour l'échantillon direct, et  $\gamma_2 = (0,15 \pm 0,02)$  meV T $^{-2}$  pour l'échantillon indirect. Ces valeurs sont d'un ordre de grandeur supérieur à ce qui a été mesuré dans le Ge ( $\gamma_2 = 0,01$  meV T $^{-2}$  [63]), ce qui implique une faible localisation spatiale des excitons dans les échantillons de GeSn à champ nul. Pour  $B_{\text{ext}} \neq 0$  T, celui-ci induit un champ magnétique dans l'exciton qui s'oppose à ses effets. Ce phénomène dépend du flux magnétique traversant l'exciton qui augmente lorsque la localisation de ce dernier diminue. Or, le rayon d'un exciton dépend à son tour de l'inverse de sa masse réduite [29, Sec. 9.1, p. 243], grandeur qui décroît

avec l'augmentation de la concentration de Sn dans les alliages de GeSn. Or, le coefficient diamagnétique est plus grand pour l'échantillon direct dans lequel les masses effectives sont plus faibles à cause de la composition plus grande en Sn et de BI plus faible. Cette analyse est donc cohérente avec les connaissances actuelles sur les excitons. Une dernière grandeur reste à être analysée, et il s'agit des intensités relatives entre raies polarisées pour une même amplitude de champ magnétique.

### 7.2.5 Intensité des raies polarisées de la magnétophotoluminescence des échantillons de germanium-étain

Durant la prise de mesure, il a été relevé que l'intensité de la magnétoPL de l'échantillon direct avait l'air d'augmenter avec le champ magnétique, tandis que celle de l'échantillon indirect demeurait à peu près constante. Ce comportement se confirme grâce à la figure 7.6. En effet, les régressions linéaires appliquées les ensembles de données affichent clairement une augmentation de  $(0,080 \pm 0,002)$  u. arb.  $T^{-1}$  de l'intensité de la PL de l'échantillon direct en fonction du champ magnétique, alors que pour l'échantillon indirect, l'intensité de sa PL est plutôt constante avec une pente non significative de  $(-0,01 \pm 0,02)$  u. arb.  $T^{-1}$ . Bien que cette dépendance en l'amplitude du champ magnétique pourrait servir à différencier davantage les échantillons suivant leur type de BI, la physique derrière elle n'est pas tout à fait compris au moment de la rédaction de ce mémoire.

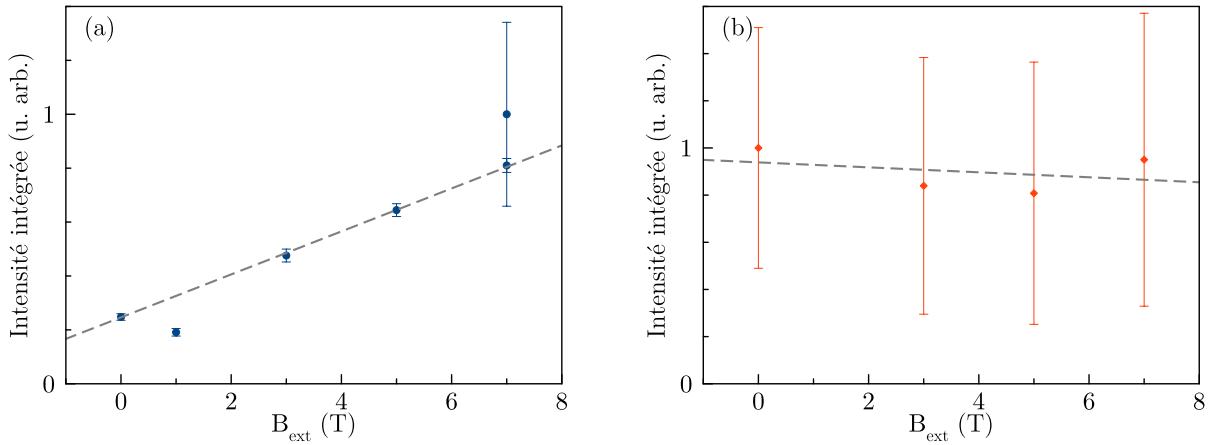


Figure 7.6 Intensité totale de la photoluminescence des échantillons direct (a) et indirect (b) en fonction du champ d'induction magnétique. Les droites en pointillés représentent des régressions linéaires réalisées sur les ensembles de données. Les pentes obtenues sont  $(0,080 \pm 0,002)$  u. arb.  $T^{-1}$  (a) et  $(-0,01 \pm 0,02)$  u. arb.  $T^{-1}$  (b).

Une propriété importante a été repérée dans les sections 7.2.1 et 7.2.2 : une disparité en intensité entre raies de sens de polarisation contraire, pour une même amplitude de champ, a

été relevée. Pour rappel, quelle que soit l'amplitude du champ d'induction magnétique, la raie polarisée à plus faible énergie est toujours la plus intense. Pour illustrer cette tendance avec plus de clarté, les ajustements des raies Zeeman ont été tracés sur une même figure (figure 7.7a pour l'échantillon direct, et figure 7.7b pour l'échantillon indirect) en tenant compte de leurs intensités relatives.

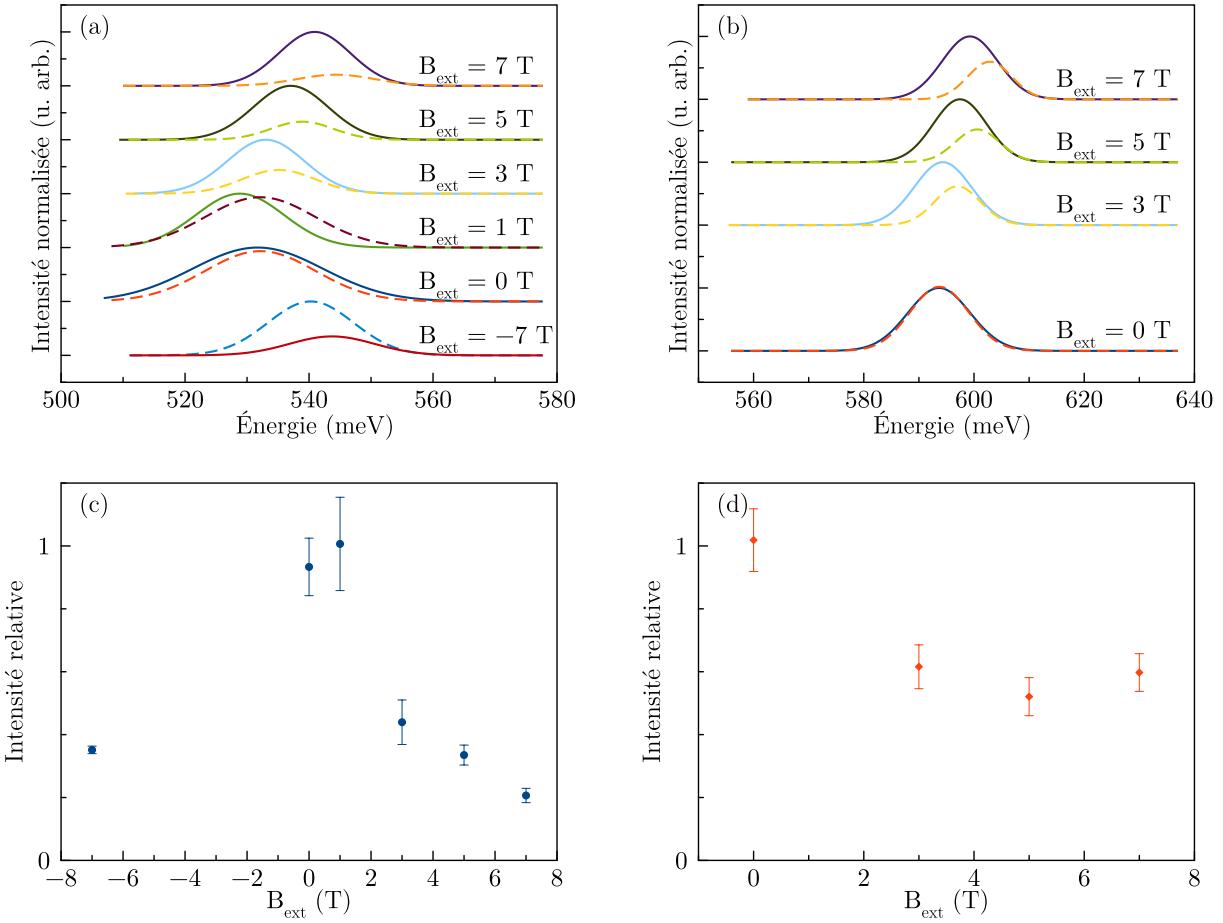


Figure 7.7 (a) et (b) : Ajustements des raies polarisées  $\sigma^-$  (traits pleins) et  $\sigma^+$  (traits en pointillés) de la PL des échantillons direct (a) et indirect (b) en fonction du champ d'induction magnétique. (c) et (d) : Intensité relative des raies polarisées  $\sigma^-$  et  $\sigma^+$  de la PL des échantillons direct (c) et indirect (d) en fonction du champ d'induction magnétique. L'intensité relative a été calculée comme le rapport de l'intensité de la raie à plus haute énergie ( $\sigma^+$  si  $B_{\text{ext}} > 0$ ,  $\sigma^-$  si  $B_{\text{ext}} < 0$ ) sur celle à plus basse énergie ( $\sigma^-$  si  $B_{\text{ext}} > 0$ ,  $\sigma^+$  si  $B_{\text{ext}} < 0$ ).

Cette différence d'intensité implique notamment que la transition optique associée est la plus probable que les porteurs de charges thermalisent préférentiellement dans les niveaux d'énergie correspondants. Cela n'explique cependant pas les variations d'intensité relative entre les polarisations en fonction de l'amplitude du champ qui ont été affichées aux figures 7.7c et 7.7d. Une hypothèse serait que ce rapport donnerait indirectement la température des porteurs qui

se recombinent. On a précédemment (chapitre 5) présupposé que la température du cristal (5 K) était aussi celle des porteurs. Ce n'est toutefois pas vrai, car le profil de raie à 5 K ne permet pas d'expliquer la queue à haute énergie, visible à la figure 5.6. Cette température de porteurs chauds peut être extraite de l'intensité relative entre les raies polarisées, sous l'hypothèse que l'absorption du matériau est la même pour les deux polarisations circulaires. Sous cette condition, l'intensité de la raie à plus haute énergie peut s'approximer par :

$$I_{\text{PL}}(E + \Delta E_{\text{Zeeman}}) \approx I_{\text{PL}}(E) \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{Zeeman}}}{k_{\text{B}}T}\right), \quad (7.1)$$

d'où,

$$T \approx -\frac{\Delta E_{\text{Zeeman}}}{k_{\text{B}} \ln\left(\frac{I_{\text{PL}}(E + \Delta E_{\text{Zeeman}})}{I_{\text{PL}}(E)}\right)}. \quad (7.2)$$

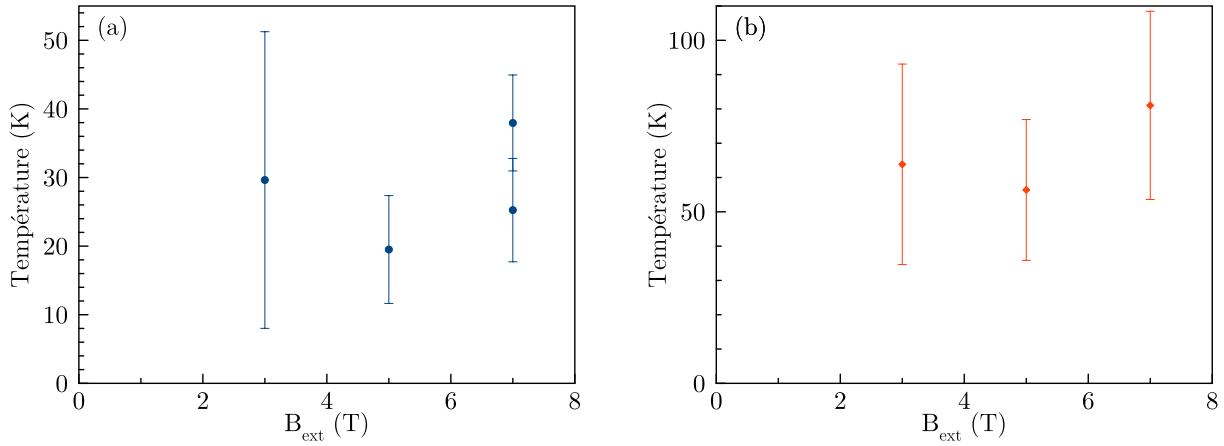


Figure 7.8 Température des porteurs photogénérés des échantillons direct (a) et indirect (b) en fonction de l'amplitude du champ d'induction magnétique.

À l'aide de cette formule, la température apparente des porteurs est calculée et les résultats sont résumés sur la figure 7.8. Selon l'équation (7.2), la température augmente si le ratio d'intensité diminue, ce qui est le cas particulièrement pour la PL de l'échantillon direct quand l'amplitude du champ augmente. Néanmoins, l'écart en énergie Zeeman compense ce comportement, car lui aussi augmente avec l'amplitude du champ. Cela se voit sur les graphes sur lesquels la température des porteurs semblent à peu près constante aux incertitudes près. En moyenne, celle-ci est de  $(28 \pm 8)$  K pour l'échantillon direct, et de  $(67 \pm 12)$  K pour l'échantillon indirect. Ces températures plus élevées que celle du cristal sont cohérentes avec l'observation, en l'absence du champ magnétique, d'une queue à haute énergie, déformant les

spectres de PL (section 5.3).

Aussi, la température des porteurs est plus élevée dans l'échantillon indirect que dans celui direct, ce qui paraît plausible de par la BI plus large du premier. Cela impliquerait une thermalisation moindre pour une excitation à énergie constante, mais les incertitudes ne permettent pas de conclure davantage sur un potentiel effet du champ magnétique sur la température des porteurs, par confinement de leur mouvement dans le plan perpendiculaire au champ, par exemple.

En résumé, le facteur  $g^*$  des paires électron-trou et le décalage diamagnétique de l'émission des deux échantillons de GeSn ont été quantifiés, avec respectivement  $g^* = 8,3 \pm 0,4$  et  $\gamma_2 = (0,19 \pm 0,01) \text{ meV T}^{-2}$  pour l'échantillon direct, et  $g^* = 10 \pm 1$  et  $\gamma_2 = (0,15 \pm 0,02) \text{ meV T}^{-2}$  pour l'échantillon indirect. Une estimation de la température des porteurs chauds photogénérés a aussi été fournie, soient  $(28 \pm 8) \text{ K}$  et  $(67 \pm 12) \text{ K}$  respectivement.

## CHAPITRE 8 CONCLUSION

Dans ce chapitre, sont mises en avant les principales découvertes de ce projet. Les expériences de PL réalisées et leurs résultats sont résumés. L'accent est mis sur les mesures de magnétoPL effectuée sur l'échantillon de  $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$  et ses propriétés de magnéto-transport quantifiées à partir de sa PL. Un possible plan de mesures pour la suite du projet est aussi proposé.

### 8.1 Synthèse des travaux

Pour explorer les propriétés de transport des porteurs dans des alliages de GeSn, la PL de deux alliages, le  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$  et le  $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$ , a été caractérisée et leur magnétoPL a été analysée. Cela a été rendu possible grâce à un montage de spectroscopie par PL décrit de manière exhaustive dans le chapitre 3. Il y est notamment fait mention des diverses améliorations qui lui ont été apportées, ce qui a permis de réaliser des mesures de PL de plus courtes durées, avec une meilleure résolution et à de plus faibles puissances d'excitation que celles rapportées par GENDRON-PAUL [6]. Dans le chapitre 5, le montage a été mis à contribution pour caractériser la PL des deux échantillons de GeSn présentés dans le chapitre 4. Notamment, le type de BI de chacun d'eux a été confirmé pour une étude de leur PL en fonction de la puissance d'excitation laser. L'échantillon  $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$  est bien à BI directe et son émission est caractérisée par une unique raie à plus basse énergie que celle du second échantillon. Ce dernier, le  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$ , a été confirmé à BI indirecte, malgré une raie d'émission *a priori* unique et une concentration de Sn au voisinage de la transition entre BI indirecte et directe.

Afin de distinguer les différents effets d'un champ magnétique externe sur les échantillons, une modélisation d'une particule chargée libre dans un champ magnétique uniforme a été détaillée, puis adaptée au cas de porteurs de charge dans un SC. Les phénomènes identifiés correspondent à l'effet Zeeman, le décalage diamagnétique et la discrétisation des niveaux de Landau. Dans le but de permettre en particulier l'extraction du facteur  $g^*$  des mesures de magnétoPL, l'écart en énergie Zeeman  $\Delta E_{\text{Zeeman}}$  a été évalué via des estimations de  $g^*$  dans le Ge et des alliages de GeSn, issues de la littérature.

En dernier lieu, une caractérisation de la magnétoPL des échantillons de  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$  et de  $\text{Ge}_{0,895}\text{Sn}_{0,105}$  a été réalisée dans le chapitre 7. Avec l'aide de l'aimant supraconducteur du montage expérimental, des séparations en énergie induites par effet Zeeman de quelques milliélectronvolts ont été mesurées. Cela correspondant à des facteurs  $g^* = 10 \pm 1$  et  $g^* = 8,3 \pm 0,4$ . Le décalage diamagnétique de leur émission a aussi été quantifié. Elle se caractérise par

un important décalage vers les hautes énergies de l'ordre de  $\sim 10$  meV avec un champ  $B_{\text{ext}} = 7$  T, soit un coefficient quadratique de  $\gamma_2 = (0,15 \pm 0,02)$  meV T $^{-2}$  et  $\gamma_2 = (0,19 \pm 0,01)$  meV T $^{-2}$ , respectivement. Les facteurs  $g^*$  et les coefficients diamagnétiques  $\gamma_2$  mesurés sont récapitulés au tableau 8.1. Ces résultats constituent une première pour des SC de GeSn à BI différentes, la seule autre mesure expérimentale du facteur  $g^* = 1,48$  ayant été effectuée dans un alliage de Ge<sub>0,95</sub>Sn<sub>0,05</sub> sous contraintes mécaniques, via une méthode de spectroscopie résolue dans le temps [5].

Tableau 8.1 Tableau des facteurs  $g^*$  et coefficients diamagnétiques  $\gamma_2$  mesurés des échantillons de Ge<sub>0,91</sub>Sn<sub>0,09</sub> et de Ge<sub>0,895</sub>Sn<sub>0,105</sub>.

Échantillon	Facteur $g^*$	Coefficient $\gamma_2$ (meV T $^{-2}$ )
Ge <sub>0,91</sub> Sn <sub>0,09</sub>	10 $\pm$ 1	0,15 $\pm$ 0,02
Ge <sub>0,895</sub> Sn <sub>0,105</sub>	8,3 $\pm$ 0,4	0,19 $\pm$ 0,01

## 8.2 Travaux futurs

Pour la suite du projet de recherche, il sera pertinent de compléter la caractérisation des échantillons de GeSn par une étude de la PL en fonction de la température. Celle-ci aurait pour but d'identifier les niveaux piéges dans la BI et les canaux de recombinations non radiatives des alliages. Si leur présence est confirmée, cette nouvelle analyse permettrait de vérifier *a posteriori* si la PL caractérisée dans le chapitre 5 provient effectivement de transitions bande à bande. Elle permettrait ainsi de valider si les facteurs  $g^*$  mesurés sont représentatifs des niveaux aux minimums des bandes des alliages ou de niveaux piéges. Cependant, le montage doit être d'abord optimisé pour ce type de mesures. En effet, lors d'une première tentative de mesures résolues en température, il s'est avéré difficile de mesurer un signal d'intensité stable sur une longue période, dès lors que la température était modifiée. Non seulement, les effets de dilatation thermique requéraient des ajustements fréquents de l'alignement du laser sur l'échantillon, mais une forme de contamination du contenu du cryostat semblait se produire. Dans ces conditions, l'intensité du signal de PL observé au détecteur variait de manière imprévisible d'un jour à l'autre.

Pour diagnostiquer ce problème, plusieurs pistes ont été explorées. Parmi celles-ci, le suivi de l'intensité de la réflexion laser sur l'échantillon après un changement de température visait à détecter une éventuelle condensation sur l'échantillon, pouvant affecter à la fois son excitation par le laser et l'émission de PL. Une dernière possibilité envisagée était le recuit local induit par l'excitation laser. Dans les deux cas, aucune contamination significative ni effet de recuit,

à température constante du cryostat n'a été relevé. Partant de ce constat, il serait nécessaire pour la suite de continuer de poursuivre l'investigation de cette difficulté avant de procéder à des mesures en fonction de la température.

Au-delà de ces défis techniques, il serait pertinent d'examiner comment le facteur  $g^*$  évolue sur une gamme de concentrations en Sn plus étendue, plus éloignées du seuil de transition entre BI indirecte à directe. Pour cela, il sera nécessaire d'élargir la bande passante du montage afin de pouvoir observer la PL d'échantillon de GeSn à plus faibles BI. Cela impliquerait notamment le remplacement de la lentille du cryostat de la PL et du réseau du spectromètre par des composants mieux adaptés à des longueurs d'onde plus grandes. Il convient également de rappeler que le facteur  $g^*$  est un tenseur d'ordre 2 donc, que la valeur mesurée dépend de l'orientation du champ magnétique par rapport aux axes cristallographiques de l'échantillon étudié. La conception et la fabrication d'un porte-échantillon rotatif capable de résister à des températures cryogéniques permettrait d'accéder à tous les coefficients principaux du tenseur. Enfin, pour explorer la dynamique de spin des porteurs dans le GeSn, l'évolution temporelle de la PL avec et sans champ magnétique pourrait être caractérisée. Cela nécessiterait cependant des modifications substantielles du montage afin de le rendre capable d'effectuer des mesures de spectroscopie résolue dans le temps avec une résolution temporelle adéquate. Ceci permettrait de reproduire les résultats de DE CESARI et al. [5] et de compléter les connaissances sur les échantillons de GeSn disponibles.

## RÉFÉRENCES

- [1] O. Moutanabbir, S. Assali, X. Gong, E. O'Reilly, C. A. Broderick, B. Marzban, J. Witzens, W. Du, S.-Q. Yu, A. Chelnokov, D. Buca et D. Nam, "Monolithic infrared silicon photonics : The rise of (Si)GeSn semiconductors," *Applied Physics Letters*, vol. 118, Mar. 2021. [En ligne]. Disponible : <https://pubs.aip.org/apl/article/118/11/110502/39502/Monolithic-infrared-silicon-photonics-The-rise-of>
- [2] H. Kosaka, A. A. Kiselev, F. A. Baron, K. W. Kim et E. Yablonovitch, "Electron *g*-factor engineering in III-V semiconductors for quantum communications," *Electronics Letters*, vol. 37, p. 464–465, 2001.
- [3] P. Sengupta, C. Khandekar, T. V. Mechelen, R. Rahman et Z. Jacob, "Electron *g*-factor engineering for nonreciprocal spin photonics," *Physical Review B*, vol. 101, p. 035412, Jan. 2020.
- [4] Y. Jiang, M. Ermolaev, G. Kipshidze, S. Moon, M. Ozerov, D. Smirnov, Z. Jiang et S. Suchalkin, "Giant *g*-factors and fully spin-polarized states in metamorphic short-period InAsSb/InSb superlattices," *Nature Communications*, vol. 13, p. 5960, Oct. 2022.
- [5] S. De Cesari, A. Balocchi, E. Vitiello, P. Jahandar, E. Grilli, T. Amand, X. Marie, M. Myronov et F. Pezzoli, "Spin-coherent dynamics and carrier lifetime in strained  $Ge_{1-x}Sn_x$  semiconductors on silicon," *Physical Review B*, vol. 99, p. 035202, Jan. 2019. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.99.035202>
- [6] M. Gendron-Paul, "Magnéto-photoluminescence des alliages de GeSn : conception d'un montage et mesures préliminaires," Mémoire de maîtrise, Polytechnique Montréal, May 2022. [En ligne]. Disponible : <https://publications.polymtl.ca/10331/>
- [7] A. Dargys et J. Kundrotas, *Handbook on Physical Properties of Ge, Si, GaAs and InP*. SCIENCE AND ENCYCLOPEDIA PUBLISHERS, 1994.
- [8] S. Wirths, D. Buca et S. Mantl, "Si–Ge–Sn alloys : From growth to applications," *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 62, n°. 1, p. 1–39, 2016. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960897415000248>
- [9] S. Zaima, O. Nakatsuka, N. Taoka, M. Kurosawa, W. Takeuchi et M. Sakashita, "Growth and applications of GeSn-related group-IV semiconductor materials," *Science*

- and Technology of Advanced Materials*, vol. 16, n°. 4, p. 043502, 2015, pMID : 27877818. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/4/043502>
- [10] P. Moontragoon, Z. Ikonić et P. Harrison, “Band structure calculations of Si–Ge–Sn alloys : achieving direct band gap materials,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 22, n°. 7, p. 742, May 2007. [En ligne]. Disponible : <https://dx.doi.org/10.1088/0268-1242/22/7/012>
- [11] D. W. Jenkins et J. D. Dow, “Electronic properties of metastable  $\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}$  alloys,” *Physical Review B*, vol. 36, p. 7994–8000, Nov. 1987. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.36.7994>
- [12] K. Lu Low, Y. Yang, G. Han, W. Fan et Y.-C. Yeo, “Electronic band structure and effective mass parameters of  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  alloys,” *Journal of Applied Physics*, vol. 112, n°. 10, Nov. 2012, 103715. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1063/1.4767381>
- [13] S. Gupta, B. Magyari-Köpe, Y. Nishi et K. C. Saraswat, “Achieving direct band gap in germanium through integration of Sn alloying and external strain,” *Journal of Applied Physics*, vol. 113, n°. 7, Feb. 2013, 073707. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1063/1.4792649>
- [14] S. Wirths, R. Geiger, N. von den Driesch, G. Mussler, T. Stoica, S. Mantl, Z. Ikonic, M. Luysberg, S. Chiussi, J. M. Hartmann, H. Sigg, J. Faist, D. Buca et D. Grützmacher, “Lasing in direct-bandgap GeSn alloy grown on Si,” *Nature Photonics*, vol. 9, n°. 2, p. 88–92, Feb. 2015. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.321>
- [15] Y. Shimura, N. Tsutsui, O. Nakatsuka, A. Sakai et S. Zaima, “Low temperature growth of  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  buffer layers for tensile-strained Ge layers,” *Thin Solid Films*, vol. 518, n°. 6, Supplement 1, p. S2–S5, 2010, sixth International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609009016873>
- [16] Y. Shimura, S. Takeuchi, O. Nakatsuka et S. Zaima, “Control of strain relaxation behavior of  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  layers for tensile strained Ge layers,” *ECS Transactions*, vol. 33, n°. 6, p. 205, Oct. 2010. [En ligne]. Disponible : <https://dx.doi.org/10.1149/1.3487550>
- [17] G. Grzybowski, R. T. Beeler, L. Jiang, D. J. Smith, J. Kouvettakis et J. Menéndez, “Next generation of  $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y$  ( $y = 0.01\text{--}0.09$ ) alloys grown on Si(100) via  $\text{Ge}_3\text{H}_8$  and  $\text{SnD}_4$  : Reaction kinetics and tunable emission,” *Applied Physics Letters*, vol. 101, n°. 7, Aug. 2012, 072105. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1063/1.4745770>

- [18] Y. Inuzuka, S. Ike, T. Asano, W. Takeuchi, N. Taoka, O. Nakatsuka et S. Zaima, “Epitaxial  $Ge_{1-x}Sn_x$  layers grown by metal-organic chemical vapor deposition using tertiary-butyl-germane and tri-butyl-vinyl-tin,” *ECS Solid State Letters*, vol. 4, n°. 8, p. P59, June 2015. [En ligne]. Disponible : <https://dx.doi.org/10.1149/2.0041508ssl>
- [19] J. Taraci, J. Tolle, J. Kouvetsakis, M. R. McCartney, D. J. Smith, J. Menendez et M. A. Santana, “Simple chemical routes to diamond-cubic germanium–tin alloys,” *Applied Physics Letters*, vol. 78, n°. 23, p. 3607–3609, June 2001. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1063/1.1376156>
- [20] W. Wegscheider, J. Olajos, U. Menczigar, W. Dondl et G. Abstreiter, “Fabrication and properties of epitaxially stabilized  $Ge / \alpha\text{-}Sn$  heterostructures on  $Ge(001)$ ,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 123, n°. 1, p. 75–94, 1992. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022024892900128>
- [21] T. F. Kuech, L. J. Mawst et A. S. Brown, “Mixed semiconductor alloys for optical devices,” *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, vol. 4, p. 187–209, June 2013.
- [22] M. R. M. Atalla, S. Assali, A. Attiaoui, C. Lemieux-Leduc, A. Kumar, S. Abdi et O. Moutanabbir, “All-group IV transferable membrane mid-infrared photodetectors,” *Advanced Functional Materials*, vol. 31, n°. 3, p. 2006329, 2021. [En ligne]. Disponible : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.202006329>
- [23] P. Y. Yu et M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, 4<sup>e</sup> éd. Springer Berlin Heidelberg, Apr. 2010.
- [24] G. Gilliland, “Photoluminescence spectroscopy of crystalline semiconductors,” *Materials Science and Engineering : R : Reports*, vol. 18, p. 99–399, Mar. 1997.
- [25] M. I. Dyakonov, édit., *Spin Physics in Semiconductors*. Springer Berlin Heidelberg, 2008, vol. 157.
- [26] M. Chamarro, C. Gourdon et P. Lavallard, “Photoluminescence polarization of semiconductor nanocrystals,” *Journal of Luminescence*, vol. 70, p. 222–237, Oct. 1996.
- [27] D. J. Griffiths et D. F. Schroeter, “Introduction to quantum mechanics,” *Introduction to Quantum Mechanics*, Aug. 2018.
- [28] A. V. Nenashev, A. V. Dvurechenskii et A. F. Zinovieva, “Wave functions and  $g$  factor of holes in  $Ge/Si$  quantum dots,” *Physical Review B*, vol. 67, p. 205301, May 2003.

- [29] C. F. Klingshirn, *Semiconductor Optics*, 4<sup>e</sup> éd. Springer Berlin Heidelberg, July 2012.
- [30] C. Hautmann et M. Betz, “Magneto-optical analysis of the effective  $g$  tensor and electron spin decoherence in the multivalley conduction band of bulk germanium,” *Physical Review B*, vol. 85, p. 121203, Mar. 2012.
- [31] D. Tedeschi, M. D. Luca, P. E. F. Junior, A. G. del Águila, Q. Gao, H. H. Tan, B. Scharf, P. C. M. Christianen, C. Jagadish, J. Fabian et A. Polimeni, “Unusual spin properties of InP wurtzite nanowires revealed by Zeeman splitting spectroscopy,” *Physical Review B*, vol. 99, p. 161204, Apr. 2019.
- [32] B. N. Murdin, K. Litvinenko, J. Allam, C. R. Pidgeon, M. Bird, K. Morrison, T. Zhang, S. K. Clowes, W. R. Branford, J. Harris et L. F. Cohen, “Temperature and doping dependence of spin relaxation in  $n$ -InAs,” *Physical Review B*, vol. 72, p. 085346, Aug. 2005. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.085346>
- [33] E. Vitiello, S. Rossi, C. A. Broderick, G. Gravina, A. Balocchi, X. Marie, E. P. O'Reilly, M. Myronov et F. Pezzoli, “Continuous-wave magneto-optical determination of the carrier lifetime in coherent  $Ge_{1-x}Sn_x/Ge$  heterostructures,” *Physical Review Applied*, vol. 14, p. 064068, Dec. 2020. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevApplied.14.064068>
- [34] R. R. Lieten, K. Bustillo, T. Smets, E. Simoen, J. W. Ager, E. E. Haller et J.-P. Locquet, “Photoluminescence of bulk germanium,” *Physical Review B*, vol. 86, p. 035204, July 2012.
- [35] F. Pezzoli, A. Giorgioni, D. Patchett et M. Myronov, “Temperature-dependent photoluminescence characteristics of GeSn epitaxial layers,” *ACS Photonics*, vol. 3, p. 2004–2009, Nov. 2016.
- [36] F. Pezzoli, A. Giorgioni, K. Gallacher, F. Isa, P. Biagioni, R. W. Millar, E. Gatti, E. Grilli, E. Bonera, G. Isella, D. J. Paul et L. Miglio, “Disentangling nonradiative recombination processes in Ge micro-crystals on Si substrates,” *Applied Physics Letters*, vol. 108, June 2016.
- [37] A. Giorgioni, E. Vitiello, E. Grilli, M. Guzzi et F. Pezzoli, “Valley-dependent spin polarization and long-lived electron spins in germanium,” *Applied Physics Letters*, vol. 105, Oct. 2014.

- [38] J.-M. Tang, B. T. Collins et M. E. Flatté, “Electron spin-phonon interaction symmetries and tunable spin relaxation in silicon and germanium,” *Physical Review B*, vol. 85, p. 045202, Jan. 2012.
- [39] B. Julsgaard, N. von den Driesch, P. Tidemand-Lichtenberg, C. Pedersen, Z. Ikonic et D. Buca, “Carrier lifetime of GeSn measured by spectrally resolved picosecond photoluminescence spectroscopy,” *Photonics Research*, vol. 8, p. 788, June 2020.
- [40] R. Chane Kai Shing, “Effet d’un champ magnétique sur l’énergie et la dynamique des excitons dans le GeSn,” Sept. 2023.
- [41] S. Assali, A. Dijkstra, A. Attiaoui, E. Bouthillier, J. Haverkort et O. Moutanabbir, “Midinfrared emission and absorption in strained and relaxed direct-band-gap  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  semiconductors,” *Physical Review Applied*, vol. 15, p. 024031, Feb. 2021. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevApplied.15.024031>
- [42] Z. Song, W. Fan, C. S. Tan, Q. Wang, D. Nam, D. H. Zhang et G. Sun, “Band structure of strained  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  alloy : A full-zone 30-band  $k \cdot p$  model,” *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 56, p. 1–8, Feb. 2020.
- [43] T. D. Eales, I. P. Marko, S. Schulz, E. O’Halloran, S. Ghetmiri, W. Du, Y. Zhou, S.-Q. Yu, J. Margetis, J. Tolle, E. P. O’Reilly et S. J. Sweeney, “ $\text{ge}_{1-x}\text{sn}_x$  alloys : Consequences of band mixing effects for the evolution of the band gap  $\Gamma$ -character with Sn concentration,” *Scientific Reports*, vol. 9, p. 14077, Oct. 2019.
- [44] M. Grundmann, *The physics of semiconductors : an introduction including devices and nanophysics*. Springer, OCLC : ocm70201027.
- [45] E. F. Schubert, E. O. Göbel, Y. Horikoshi, K. Ploog et H. J. Queisser, “Alloy broadening in photoluminescence spectra of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ,” *Physical Review B*, vol. 30, p. 813–820, July 1984.
- [46] D. Ouardjaout et Y. Marfaing, “Localized excitons in II-VI semiconductor alloys : Density-of-states model and photoluminescence line-shape analysis,” *Physical Review B*, vol. 41, p. 12 096–12 105, June 1990.
- [47] D. Stange, S. Wirths, N. von den Driesch, G. Mussler, T. Stoica, Z. Ikonic, J. M. Hartmann, S. Mantl, D. Grützmacher et D. Buca, “Optical transitions in direct-bandgap  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  alloys,” *ACS Photonics*, vol. 2, p. 1539–1545, Nov. 2015.

- [48] C. Herring et E. Vogt, “Transport and deformation-potential theory for many-valley semiconductors with anisotropic scattering,” *Physical Review*, vol. 101, p. 944–961, Feb. 1956.
- [49] A. Gassenq, L. Milord, J. Aubin, N. Pauc, K. Guilloy, J. Rothman, D. Rouchon, A. Chelnokov, J. M. Hartmann, V. Reboud et V. Calvo, “Raman spectral shift versus strain and composition in GeSn layers with 6%-15% sn content,” *Applied Physics Letters*, vol. 110, Mar. 2017.
- [50] T. Liu, Y. Miao, L. Wang, G. Zhu, H. Hu, Z. Zhong, X. Yang et Z. Jiang, “Temperature dependence of raman scattering in GeSn films,” *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 51, p. 1092–1099, July 2020.
- [51] T. Schmidt, K. Lischka et W. Zulehner, “Excitation-power dependence of the near-band-edge photoluminescence of semiconductors,” *Physical Review B*, vol. 45, p. 8989–8994, Apr. 1992.
- [52] A. W. Walker, S. Heckelmann, C. Karcher, O. Höhn, C. Went, M. Niemeyer, A. W. Bett et D. Lackner, “Nonradiative lifetime extraction using power-dependent relative photoluminescence of III-V semiconductor double-heterostructures,” *Journal of Applied Physics*, vol. 119, Apr. 2016.
- [53] E. Burstein, “Anomalous optical absorption limit in InSb,” *Physical Review*, vol. 93, p. 632–633, Feb. 1954. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.93.632>
- [54] Y. Varshni, “Temperature dependence of the energy gap in semiconductors,” *Physica*, vol. 34, p. 149–154, Jan. 1967.
- [55] G. T. E. G. Daligou, “Silicon-integrated GeSn mid-infrared emitters : Theoretical modeling and device demonstration,” Mémoire de maîtrise, Polytechnique Montréal, Dec. 2021. [En ligne]. Disponible : <https://publications.polymtl.ca/9954/>
- [56] *Mécanique Quantique - Tome 1 : Nouvelle édition.* EDP Sciences, OCLC : 1242724255.
- [57] C. Hamaguchi, *Basic Semiconductor Physics.* Springer International Publishing, 2017. [En ligne]. Disponible : <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-66860-4>
- [58] V. R. D’Costa, Y. Fang, J. Mathews, R. Roucka, J. Tolle, J. Menéndez et J. Kouvettakis, “Sn-alloying as a means of increasing the optical absorption of Ge at the C - and L

- telecommunication bands,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 24, p. 115006, Nov. 2009.
- [59] P. Lawaetz, “Valence-band parameters in cubic semiconductors,” *Physical Review B*, vol. 4, p. 3460–3467, Nov. 1971.
- [60] P. Li, Y. Song et H. Dery, “Intrinsic spin lifetime of conduction electrons in germanium,” *Physical Review B*, vol. 86, p. 085202, Aug. 2012.
- [61] I. L. Drichko, A. A. Dmitriev, V. A. Malysh, I. Y. Smirnov, H. von Känel, M. Kummer, D. Chrastina et G. Isella, “Effective  $g$  factor of 2D holes in strained Ge quantum wells,” *Journal of Applied Physics*, vol. 123, Apr. 2018.
- [62] National Institute of Standards and Technology. (2022) CODATA value : Bohr magneton in eV/T. [En ligne]. Disponible : <https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?eqmubev>
- [63] A. Alekseev, V. Bagaev, T. Galkina, O. Gogolin, N. Penin, A. Semenov et V. Stopachinskii, “Emission of interacting excitons in Ge on strong magnetic fields,” *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, vol. 12, p. 140, 1970.

## ANNEXE A SIMULATIONS DE SÉPARATION EN ÉNERGIE DE RAIÉS PAR EFFET ZEEMAN ET RÉDUCTION DE BRUIT

Dans le but d'effectuer des mesures de séparation en énergie Zeeman de l'ordre de  $\sim 10^{-1}$  meV, une méthode de réduction de bruit en post-traitement judicieusement choisie permet de grandement limiter la durée des mesures par détection synchrone, sans sacrifier leur précision. Pour cela, il est envisageable de séparer les deux composantes issues de la duplication d'une raie par effet Zeeman en les deux modes de polarisations circulaires, suivant les règles de sélection (figures 2.6 et 2.7b), et d'effectuer les deux corrélations croisées des deux arrangements possibles des deux raies polarisées. Pour démontrer l'efficacité de cette technique d'analyse, on modélise la PL sous champ d'induction magnétique par deux gaussiennes de largeur représentative aux raies mesurées à 32,9 W de la section 5.2 (FWHM = 15 meV) et séparées de 0,3 meV. Pour tenir compte du bruit de mesure, on ajoute à ces signaux un bruit blanc gaussien distinct, en s'assurant que le SNR soit représentatif de mesures productibles par le montage expérimental à sa limite de résolution. Les raies Zeeman simulées, avec et sans bruit, sont présentées à la figure A.1.

Si la séparation en énergie est décelable à l'œil nu en observant les gaussiennes sans bruit, ce dernier est trop intense pour mesurer une différence d'énergie avec les spectres bruités. Expérimentalement, il en serait de même pour des mesures réalisées avec une fente de sortie du spectromètre large de 100  $\mu\text{m}$  et même des ajustements de gaussiennes sur ces données ne permettent pas d'estimer le décalage en énergie de manière satisfaisante (figure A.2). En effet, selon les valeurs des paramètres rentrées par les ajustements du tableau A.1, une estimation de la séparation Zeeman serait de  $(0,2 \pm 0,2)$  meV, ce qui ne convient pas, compte tenu des incertitudes de même ordre de grandeur que l'estimation elle-même. De même, en présence de bruit, l'ajustement ne restitue pas tout à fait la FWHM qu'il évalue à  $(17,5 \pm 0,3)$  meV et  $(17,9 \pm 0,3)$  meV, soient des écarts relatifs de 17 % et 19 % respectivement.

Tableau A.1 Récapitulatif des estimations des ajustements gaussiens sur les raies simulées  $\sigma^-$  et  $\sigma^+$ .

Polarisation	Intensité intégrée (u. arb.)	Énergie (meV)	FWHM (meV)
$\sigma^-$	$18,8 \pm 0,3$	$0,0 \pm 0,1$	$17,5 \pm 0,3$
$\sigma^+$	$18,7 \pm 0,3$	$0,2 \pm 0,1$	$17,9 \pm 0,3$

Pour remédier au manque de précision des ajustements, un stratagème envisageable est de calculer la corrélation croisée d'un des arrangements possibles des deux raies, soient  $\Gamma(\sigma^-, \sigma^+)$

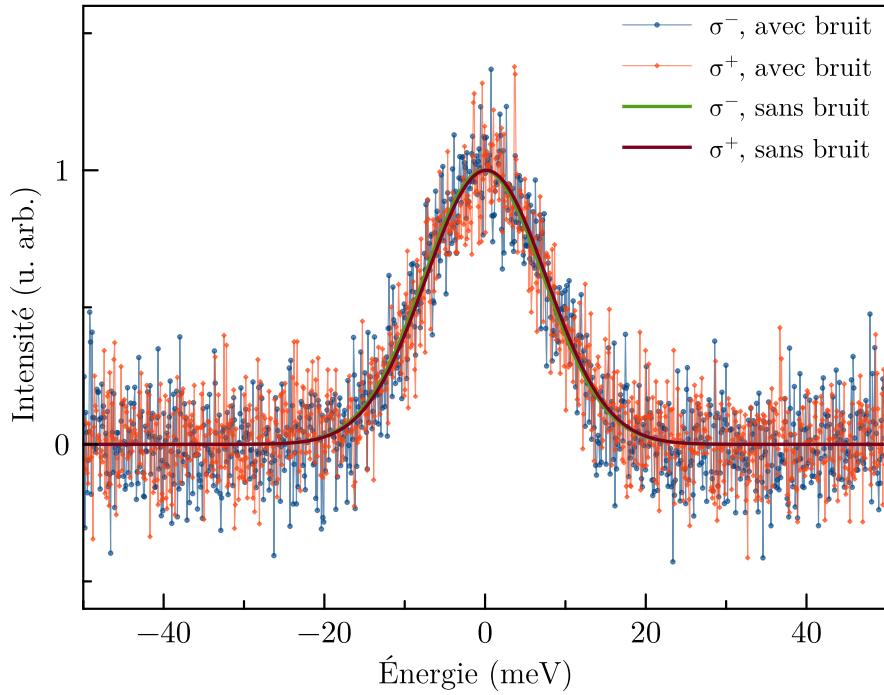


Figure A.1 Simulation de deux raies gaussiennes séparées en énergie de  $\Delta E = 0,3 \text{ meV}$ . Chaque raie est étiquetée  $\sigma^-$ , pour la raie à plus basse énergie (points bleus) et  $\sigma^+$ , pour celle à plus haute énergie (points oranges). Ces étiquettes correspondent aux modes de polarisation des raies Zeeman. Les spectres tracés par une ligne représentent les raies idéales sans bruit (ligne verte et pourpre respectivement) et les séries de points représentent les mêmes raies sujettes à un bruit blanc gaussien, tel que leur SNR équivaut à environ 8 dB.

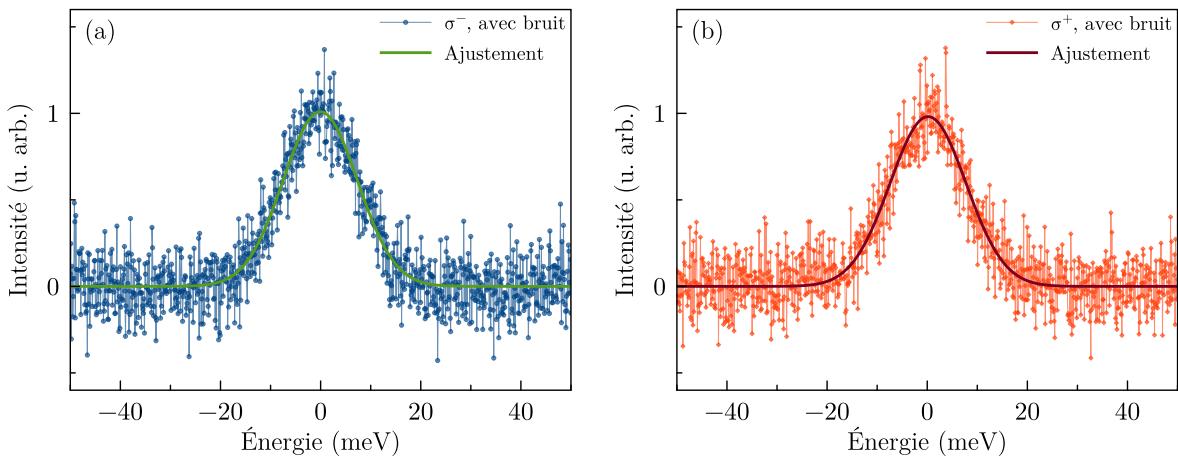


Figure A.2 Ajustements gaussiens des raies simulées  $\sigma^-$  et  $\sigma^+$ . (a) : Raie  $\sigma^-$  ; (b) : Raie  $\sigma^+$ .

ou  $\Gamma(\sigma^+, \sigma^-)$ , l'autre se déduisant de la première car elles sont symétriques par rapport à l'axe  $\Delta E = 0$  meV. L'avantage de cette technique est qu'elle conserve la forme des spectres, permet de grandement réduire le bruit et double la séparation en énergie des raies, et ce, sans nécessiter de connaissance préalable sur leur profil. Les données simulées et traitées suivant cette méthode sont exposées à la figure A.3. Même si la réduction du bruit ne requiert aucune information sur la forme des spectres, il est nécessaire de réajuster des gaussiennes sur les résultats des corrélations croisées afin de correctement identifier les maximums de chacune des nouvelles raies (médiaillon de la figure A.3). En sachant que la corrélation de deux gaussiennes résulte aussi en une gaussienne, le modèle d'ajustement de  $\Gamma(\sigma^-, \sigma^+)$  et  $\Gamma(\sigma^+, \sigma^-)$  est trivial.

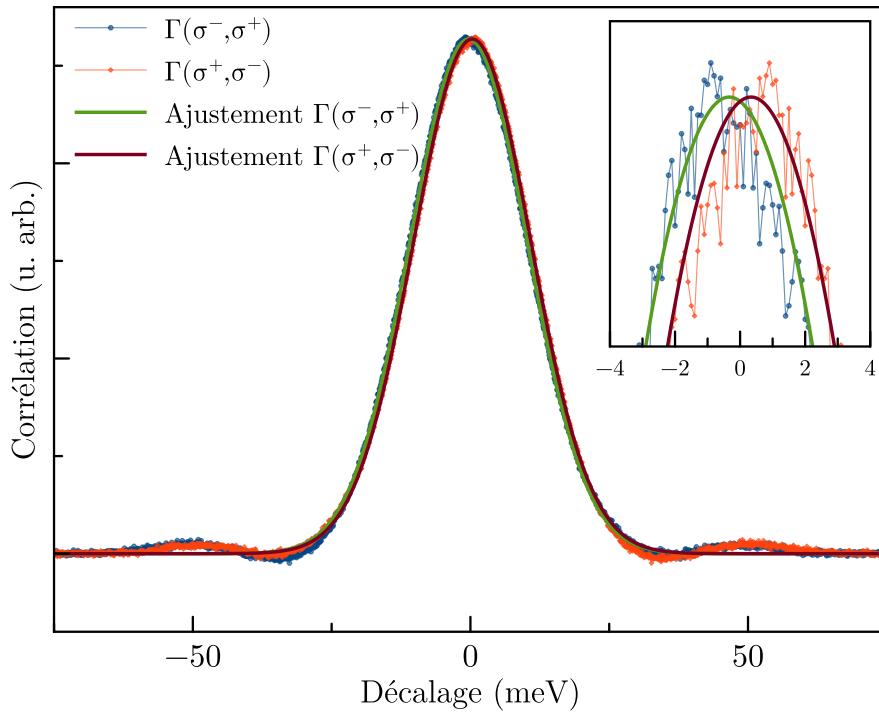


Figure A.3 Corrélations croisées des raies simulées  $\sigma^-$  (points bleus) et  $\sigma^+$  (points oranges). Chacune des corrélations est ajustée avec une gaussienne (ligne verte et pourpre, respectivement). En médailon se trouve une vue approchée des sommets des corrélations croisées. Ces maximums se situent à  $\pm\Delta E = (0,336 \pm 0,009)$  meV selon l'estimation des paramètres de l'ajustement.

Avec cette méthode d'analyse, la séparation Zeeman estimée est de  $(0,336 \pm 0,009)$  meV, ce qui équivaut à une erreur d'estimation relative de 12 % par rapport à la séparation réelle  $\Delta E = 0,3$  meV. Cette technique permet de bien retrouver la séparation Zeeman d'origine avec une certitude remarquable par rapport à l'ajustement direct des raies polarisées. Cette méthode fonctionne de manière adéquate même pour de très faibles décalages en énergie à la limite de résolution du montage expérimentale.

Par conséquent, pour détecter les décalages en énergie les plus faibles de l'ordre  $\sim 10^{-1}$  meV, malgré un bruit important, l'efficacité d'une méthode de traitement basée sur des corrélations croisées a été démontrée. Dans les faits, cette méthode n'est pas la plus rigoureuse, car elle presuppose que tous les points de données soient équidistants en énergie. Or, avec un spectromètre à réseau, les spectres sont acquis dans le domaine des longueurs d'onde, inversement proportionnelles à l'énergie. La conversion de ces spectres dans le domaine des énergies retourne des points de données qui ne sont plus uniformément répartis sur l'intervalle de mesures en énergie. Ainsi, il est pertinent de réserver cette méthode pour les mesures de séparations Zeeman de faibles amplitudes ( $\sim 10^{-1}$  meV), dont le SNR est dégradé et dans les cas où l'incertitude sur l'ajustement des positions en énergie est trop grande.