UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

# MÉCANISMES FONDAMENTAUX ET DYNAMIQUE D'INTERDIFFUSION DANS LES BOITES QUANTIQUES AUTO-ASSEMBLÉES INAS/INP

CAROLYNE DION
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR
(GENIE PHYSIQUE)
JUIN 2008

© Carolyne Dion, 2008.

Library and
Archives Canada

Published Heritage
Branch

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Direction du
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

*Your file Votre référence*
*ISBN: 978-0-494-46097-9*
*Our file Notre référence*
*ISBN: 978-0-494-46097-9*

NOTICE:
The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:
L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

---

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée:

MÉCANISMES FONDAMENTAUX ET DYNAMIQUE D'INTERDIFFUSION DANS LES BOITES QUANTIQUES AUTO-ASSEMBLÉES INAS/INP

présentée par : DION Carolyne

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

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

M. MEUNIER Michel, Ph.D., président

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

M. RAYMOND Sylvain, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. SCHIETTEKATTE François, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. LEONELLI Richard, Ph.D., membre

M. DUBOWSKI Jan, Ph.D., membre

« *La science ne sert qu'à vérifier les découvertes de l'instinct.* »

Jean Cocteau

# REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier mes nombreux directeurs de recherche, Messieurs Patrick Desjardins, Sylvain Raymond et François Schiettekatte. Je leur suis reconnaissante pour le support qu'ils m'ont offert tout au long de mes études supérieures. Plusieurs m'avaient avertie : « deux c'est bien, trois ça craint », mais ils ont eu tord. J'ai été choyée de profiter de l'expertise et de l'enseignement de trois véritables experts dans leur domaine respectif.

Merci Patrick d'avoir cru en moi et de m'avoir donné les moyens de conduire mon projet de recherche en toute liberté. Merci de ta rigueur et de ton intégrité scientifique. Merci de m'avoir encouragée à être imaginative et à m'intéresser à de nouveaux sujets scientifiques. Merci aussi de m'avoir donné le privilège de représenter l'École Polytechnique au sein du RQÉMP ; tu as vu en moi ce que je n'avais pas vu encore et ce fut certainement l'un des points tournants de ma jeune carrière.

Merci Sylvain pour ton accueil chaleureux au CNRC. Je te suis reconnaissante pour ta grande disponibilité, ton oreille attentive et ton support moral. Merci de tes précieux conseils et de m'avoir transmis les trucs du métier de spectroscopiste. Merci également d'avoir partagé avec moi ton réseau de contact avec les plus grands chercheurs au Canada. Sans cela, mon projet n'aurait jamais eu cette envergure. Enfin, j'espère avoir été à la hauteur de cette grande lignée de femmes à être passées dans les laboratoires du Conseil.

Merci François pour ton enthousiasme envers ce projet de recherche et aussi pour ton efficacité. Tant pour le travail de laboratoire que pour l'analyse des résultats, tes conseils ont été d'une valeur inestimable. Ce n'est pas la quantité mais la qualité qui compte ! Merci pour ton amabilité et tes mots d'encouragements ; ils ont toujours été un grand réconfort.

Je remercie sincèrement Monsieur Michel Meunier d'avoir accepté de présider le jury d'examen de cette thèse. Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Richard Leonelli pour sa participation au jury. La présence de Monsieur Jan Dubowski à titre d'examinateur externe est particulièrement appréciée. Je vous suis reconnaissante pour le temps précieux que vous avez consacré à la lecture de ce document et pour vos pertinents commentaires, qui sans doute auront un apport important à l'amélioration de cette thèse.

Pour leur soutien technique essentiel, j'aimerais adresser mes plus sincères remerciements à Messieurs William Render, Joseph McKee, David Tremblay, Joël Bouchard, Réal Gosselin et Louis Godbout. Pour leur assistance, beaucoup plus que technique, j'aimerais remercier Messieurs Jacques Lefebvre, Pedro Barrios, Andrew Bezinger, Phillip Chow-Chong et Thomas Morrison.

Je tiens aussi à exprimer mes vifs remerciements à mes proches collaborateurs, à savoir, Messieurs Philip Poole, Martin Chicoine, Michael Robertson et Nikolay Shtinkov. Merci Philip de m'avoir fourni les meilleurs échantillons de BQ InAs/InP au monde ! Je te suis reconnaissante d'avoir fait tout ton possible pour me fournir ces échantillons, même lorsque la tournure des évènements n'était pas en ma faveur. Merci Martin, pour ton assistance lors des expériences d'implantation. J'espère que tu ne m'en veux pas trop d'avoir été hyperprotectrice de mes petits bébés ! Merci Mike de m'avoir accueillie à l'Université d'Acadia pour me transmettre ton savoir sur la préparation d'échantillons TEM à base d'InP. Plus que tout, je te remercie pour avoir cru en moi et de ne pas avoir eu peur de mettre d'anciennes interprétations en doute. Merci Nikolay pour m'avoir fourni les outils théoriques nécessaires à l'analyse de mes résultats. Quand expérimentateurs et théoriciens se rejoignent, c'est là que la « vraie » physique prend vie !

J'ai eu l'immense chance de faire partie de trois groupes de recherche. Pour le plaisir que j'ai eu à partager avec eux, je veux saluer tout d'abord « mes amis de la Poly » : Cédrik Coïa, Jean-Nicolas Beaudry, Annie Lévesque, Carla Aguirre Carmona, Stéphane Turcotte, Simon Gaudet et Samuel Lambert-Milot. Ensuite, il y a les membres du groupe de faisceaux d'ions, dont Jean-François Mercure, Chahineze Harkati et Rachid Karmourch. Enfin, il y a « mes amis du CNRC » : Simon Frédérick, Martin Vachon, Danny Kim, Michael Reimer, Kyuan Pey Yap, Louis Gaudreau et Chris Payette. Je tiens particulièrement à remercier Claudine Allen pour son aide, son support et ses conseils. Merci, chère « grande soeur » scientifique !

Partagée entre trois groupes de recherche et un conjoint chercheur post-doctoral, j'ai été nomade pendant plusieurs années. Je n'aurais pu survivre sans ces nombreuses personnes qui m'ont si gentiment hébergée dans leur demeure. Je remercie mes beaux-parents, André et Jocelyne Stafford, Madame Louise Jarry et mon cher collègue et ami William Render et sa conjointe Jennifer McLean. Pour m'avoir hébergée et bien plus encore, j'aimerais remercier mes amis : France-Carole Duchesneau, Myriam Doyon et Maxime Fortin, Dominique Gagnon, Thomas Fleisch, Myriam Chouinard et Hugues Charron, ainsi qu'Ariane Beauvais et Karim Abou-Nassar. J'aimerais aussi exprimer ma plus profonde reconnaissance à Madame Annette Normand. « L'amour n'a pas d'âge », l'amitié non plus ! Je suis honorée de vous avoir rencontrée, d'avoir partagé les joies et les peines de nos vies respectives. Vous êtes une grande inspiration pour une petite femme comme moi ! Mes salutations vont également aux soeurs Normand qui m'ont acceptée comme l'une des leurs pendant mon séjour dans leur demeure familiale.

Je veux aussi remercier mes « amis de la danse », soit mon partenaire Martin Ouimet et mon acolyte Catherine Minier. Merci de m'avoir permis de me tenir en équilibre sur mes pieds et dans ma vie. Merci aussi à tous mes amis du baccalauréat, en particulier, Véronique Pagé et Louis-Martin Deslandes.

D'autre part, je tiens à remercier mes parents, Marlène et Roger, pour leur soutien constant et leurs encouragements tout au long de mon parcours académique. C'est en grande partie à cause des valeurs qu'ils m'ont inculquées que j'ai accompli tout ce chemin et pour cela, je leur dois toute ma gratitude. « Il est où mon char maintenant ? » Sérieusement, Merci « Pepa » de m'avoir transmis ton humour, ta fouge et l'amour du travail. Merci « Meman » de m'avoir donné les gènes du raisonnement scientifique ! Merci d'avoir été un modèle de combattante et de m'avoir donné le courage de traverser ces deux dernières années. Merci aussi à mon frère, Jean-François, pour son support et son divan … Malheureusement pour lui, cette fin de thèse ne fera pas de moi une soeur moins « fatigante » !

Enfin, j'aimerais témoigner ma profonde gratitude à mon conjoint, Luc. Il a intimement participé à la réalisation de cette thèse et pourtant son nom ne figure qu'à cette page. Notre complicité et surtout notre complémentarité expliquent plusieurs de nos succès passés, mais je crois sincèrement que le meilleur reste à venir …

Finalement, je ne sais trop qui remercier, le destin peut-être, pour m'avoir guidée vers les études supérieures. Le doctorat m'a permis avant tout de me connaître moi-même. En effet, le parcours d'un doctorat est empreint de hauts et de bas, qui nous font réaliser nos forces, nos faiblesses et ultimement nos priorités dans la vie. Après toutes ces études, je suis peut-être plus savante, mais je suis certainement plus sage.

# RÉSUMÉ

Cette thèse constitue à la fois un apport de nature fondamentale à la compréhension des mécanismes d'interdiffusion dans le système de boîtes quantiques (BQ) auto-assemblées InAs/InP et un apport de nature technologique au développement de techniques d'interdiffusion adéquates pour l'intégration de ces hétérostructures dans les prochaines générations de dispositifs optoélectroniques destinés aux télécommunications par fibres optiques. Plus précisément, nous étudions l'interdiffusion ayant lieu (*i*) lors de la croissance des hétérostructures et (*ii*) suivant un recuit thermique dans des structures exposées soit à des défauts de croissance (*grown-in defects*, GID) résultant de l'épitaxie à basse température ou des dommages créés par implantation ionique de phosphore à basse énergie. Pour sonder l'interdiffusion, nous avons recours à des mesures des propriétés d'émission optique par spectroscopie de photoluminescence (PL) et des calculs d'énergies de transition obtenues à partir d'un modèle de liaisons fortes. Ces investigations sont complétées par des analyses structurales par microscopie électronique en transmission (MET).

La caractérisation des BQ produites de l'auto-assemblage lors de l'hétéroépitaxie de l'InAs pur sur l'InP révèle que les structures sont significativement interdiffusées. L'ensemble des BQ d'un échantillon donné possède la même composition en phosphore, laquelle varie entre 6 et 10 % selon les conditions de croissance. Cette incorporation de P dans l'InAs lors de l'hétéroépitaxie résulte non seulement du processus d'échange As/P à la surface des matériaux déposés, mais probalmement aussi du mixage atomique généré par les contraintes. Par ailleurs, nous mettons en évidence que les techniques d'interdiffusion assistée par les GID et par implantation ionique sont prometteuses pour l'ajustement spatialement sélectif des propriétés d'émission des BQ InAs/InP. En effet, ces techniques engendrent une réduction considérable de la température de recuit seuil à l'obtention d'une modification de la PL et des décalages vers le bleu du spectre de PL pouvant atteindre jusqu'à ~ 270 meV. Dans le cas de l'interdiffusion induite par recuit

conventionnel et assistée par les GID, le décalage du spectre de PL est progressif et la largeur de l'émission est préservée. En revanche, pour l'interdiffusion assistée par implantation ionique, l'émergence d'un pic à haute énergie donne lieu à un décalage apparent ainsi qu'à une augmentation de la largeur spectrale. Telles qu'observées par MET, les BQ après croissance possèdent une forme pyramidale tronquée alors que les structures interdiffusées se transforment soit en dômes ou en lentilles biconvexes selon que l'interdiffusion soit stimulée par les GID ou les dommages créés par implantation ionique. À partir de l'évolution de la PL et de la morphologie des BQ obtenues pour chaque technique d'interdiffusion, nous démontrons que l'interdiffusion induite thermiquement et stimulée par les GID est régie par le transport d'interstitiels du groupe V, générés par la couche encapsulante d'InP, alors que l'interdiffusion assistée par implantation ionique est gouvernée par le transport des lacunes de type V, produites par les dommages d'implantation. Enfin, nous déterminons quantitativement les coefficients de diffusion associés à ces mécanismes atomiques de diffusion.

**Mots-clés :** Semi-conducteurs, InAs, InP, boîtes quantiques, diffusion, interdiffusion, photoluminescence, microscopie électronique à transmission.

# ABSTRACT

This thesis contributes both to the understanding of the fundamental mechanisms driving the intermixing process in the InAs/InP quantum dot (QD) system and to the development of effective intermixing techniques for the integration of these structures into the next generations of optoelectronic devices for optical telecommunications. More specifically, we study the interdiffusion occurring (*i*) during heterostructure growth and (*ii*) under thermal annealing in structures subjected to grown-in defects (GID) introduced into epitaxial layer during growth at reduced temperatures, or damage created by low-energy phosphorus ion implantation (LEII). Interdiffusion is probed using photoluminescence (PL) spectroscopy in conjunction with calculations of optical transition energies obtained from a tight-binding model. These investigations are completed by structural analyses using transmission electron microscopy (TEM).

The characterization of the self-assembled QDs produced from the heteroepitaxy of pure InAs on InP reveals that the structures are significantly interdiffused. All structures in a given sample have the same phosphorus concentration, with [P] varying from 6 to 10 % depending on growth conditions. We suggest that such substantial P incorporation into InAs during heteroepitaxy results from the surface As/P exchange process as well as strain-driven alloying. We show that GID and LEII-mediated intermixing techniques are both promising for spatially selective band gap tuning of InAs/InP QDs, producing lower annealing temperature threshold for detectable PL modification and PL blueshifts up to ~ 270 meV. Upon annealing, PL spectra from standard and GID samples exhibit progressive blueshifts without bandwidth broadening. In contrast, PL spectra from LEII samples show the rise of a high energy peak superimposed to the original spectrum, leading to an apparent overall blueshift with significant bandwidth broadening. On the other hand, as confirmed by TEM, the QD shape is found to convert from a truncated pyramid in the as-grown state into either a dome or double-convex lens in annealed GID and LEII samples, respectively. Based on

the evolution of PL characteristics and QDs morphology, we demonstrate that thermally-induced intermixing and GID-enhanced intermixing are governed by the transport of group-V interstitials emanating from the InP epilayer, while LEII-enhanced intermixing is dominated by the motion of group-V vacancies released by the implantation damage. Finally, we determine the diffusion coefficients corresponding to these two atomistic diffusion mechanisms.

**Keywords :** Semiconductors, InAs, InP, quantum dots, diffusion, intermixing, photoluminescence, transmission electron microscopy

# TABLE DES MATIÈRES

**DÉDICACE** ..... **iv**

**REMERCIEMENTS** ..... **v**

**RÉSUMÉ** ..... **ix**

**ABSTRACT** ..... **xi**

**TABLE DES MATIÈRES** ..... **xiii**

**LISTE DES TABLEAUX** ..... **xvi**

**LISTE DES FIGURES** ..... **xvii**

**LISTE DES ACRONYMES ET DES SYMBOLES** ..... **xxix**

**LISTE DES ANNEXES** ..... **xxxv**

**INTRODUCTION** ..... **1**

**CHAPITRE 1 Généralités sur les BQ InAs/InP** ..... **6**

*1.1 Introduction : Intérêts technologiques* ..... *6*

*1.2 Confinement quantique* ..... *9*

*1.3 Propriétés d'émission optique des BQ InAs/InP* ..... *14*

*1.4 Contrôle de l'émission optique* ..... *20*

1.4.1 Ajustement pendant la croissance ..... 20

1.4.2 Ajustement post-croissance ..... 26

*1.5 Conclusion* ..... *28*

**CHAPITRE 2 Principes physiques et techniques d'interdiffusion** ..... **29**

*2.1 Introduction* ..... *29*

*2.2 Physique de la diffusion* ..... *30*

2.2.1 Approche macroscopique ..... 30

2.2.2 Approche microscopique ..... 35

*2.3 Interdiffusion spatialement sélective* ..... *40*
2.3.1 Irradiation par laser ..... 41
2.3.2 Encapsulation diélectrique ..... 44
2.3.3 Implantation ionique ..... 46
2.3.4 Introduction d'impuretés et défauts de croissance ..... 50

*2.4 Interdiffusion dans les boîtes quantiques semi-conductrices In(Ga)As/GaAs et InAs/InP* ..... *52*
2.4.1 In(Ga)As/GaAs ..... 52
2.4.2 InAs/InP ..... 62
2.4.2.1 Recuit thermique conventionnel et irradiation laser, avec et sans diélectrique ..... 62
2.4.2.2 Implantation ionique à basse énergie ..... 71
2.4.3 Synthèse et réitération des objectifs de la thèse ..... 73

*2.5 Conclusion* ..... *74*

**CHAPITRE 3 État des structures après croissance et influence du recuit conventionnel ..... 75**

*3.1 Introduction* ..... *75*

*3.2 Taille et composition chimique des BQ après croissance* ..... *76*

*ARTICLE 1* ..... *77*

*Intermixing during growth of InAs self-assembled quantum dots on InP: A photoluminescence and tight-binding investigation*

*3.3 Influence du recuit thermique conventionnel sur les propriétés d'émission optique des BQ* ..... *107*

*3.4 Conclusion* ..... *110*

**CHAPITRE 4 Interdiffusion assistée par les défauts de croissance ..... 111**

*4.1 Introduction* ..... *111*

*4.2 Ajustement des propriétés d'émission optique* ..... *112*

*ARTICLE 2* ..... *113*

*Tuning of the electronic properties of self-assembled InAs/InP(001) quantum dots using grown-in defect mediated intermixing*

*4.3 Dynamique d'interdiffusion* ..... *123*

*ARTICLE 3* ..... *124*

*Effects of grown-in defects on interdiffusion dynamics in InAs/InP(001) quantum dots subjected to rapid thermal annealing*

*4.4 Conclusion* ..... *155*

**CHAPITRE 5 Interdiffusion assistée par implantation ionique ..... 156**

*5.1 Introduction..... 156*

*5.2 Ajustement des propriétés d'émission optique..... 157*

*ARTICLE 4..... 158*

*Drastic ion-implantation-induced intermixing during annealing of self-assembled InAs/InP(001) quantum dots*

*5.3 Dynamique d'interdiffusion ..... 170*

*ARTICLE 5..... 171*

*Vacancy-mediated intermixing in InAs/InP(001) quantum dots subjected to ion implantation damage*

*5.4 Conclusion ..... 202*

**CHAPITRE 6 Conclusions, discussion générale et perspectives ..... 203**

*6.1 Résumé des principaux résultats..... 203*

*6.2 Discussion sur les principales contributions ..... 208*

6.2.1 Sonder l'interdiffusion dans les BQ InAs/InP lors de la croissance épitaxiale et l'auto-organisation ..... 208

6.2.2 Méthodes originales pour l'étude des mécanismes atomiques de diffusion..... 209

6.2.3 Fabrication de dispositifs à bases de BQ InAs/InP..... 209

*6.3 Perspectives et recommandations..... 211*

**RÉFÉRENCES..... 212**

**ANNEXES ..... 237**

# LISTE DES TABLEAUX

Table 3.1 : Sample description and growth parameters (time ($t$) , growth rate ($R$) and temperature ($T$)). ....83

Table 3.2 : QD family assignment and [P] as determined using our approach from PL characteristics of Refs. [16,18,19,199,200]. In our calculations, the VBO was set to 0.35 eV....102

Tableau A2.1 : Séquence d'incorporation des sources lors de la croissance de BQ InAs/InP. ....242

# LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Représentation schématique (a) d'un dispositif optoélectronique intégré et (b) d'un dispositif comprenant des lasers accordables. .....8

Figure 1.2 : Représentation schématique d'une source à large bande .....8

Figure 1.3 : Schéma d'un puits, fil et boîte quantiques. .....10

Figure 1.4 : Alignement des bandes de conduction et de valence de l'InP et l'InAs (alignement de type I). .....10

Figure 1.5 : Énergie et densité d'états dans le cas de structures idéales. Ces expressions sont décrites en fonction de la masse effective de la particule ($m^*$), du vecteur d'onde associé à l'énergie cinétique de la particule libre ($k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$) et des dimensions du système ($L_x$, $L_y$, $L_z$ pour les dimensions macroscopiques, $h_x$, $h_y$, $h_z$, pour les dimensions nanométriques). .....12

Figure 1.6 : Illustration des progrès réalisés dans la diminution de la densité de courant seuil en fonction du type d'hétérostructures présent dans les dispositifs. Schéma adapté des travaux de Telford [14].....13

Figure 1.7 : Spectre typique de photoluminescence de BQ InAs/InP. Le spectre résulte de l'émission d'une couche de mouillage (CM) et des différentes familles de BQ dont la hauteur ($h_{BQ}$) varie en termes de nombre entier de monocouche atomique. .....15

Figure 1.8 : Représentation schématique de BQ en vue transversale. Deux tailles de BQ sont illustrées ainsi que la couche de mouillage. .....15

Figure 1.9 : Exemple typique de (a) vue transversale [26] et (b) vue plane [27] en microscopie électronique en transmission de BQ InAs/InP. Les images (c) et (d) présentent des exemples typiques de vues transversales en microscopie à effet tunnel [28].....17

Figure 1.10 : Spectres de photoluminescence de BQ InAs/InP en fonction (a) de la densité d'excitation et (b) du champ magnétique tels que présentés par Raymond *et coll.* [17]. .....19

Figure 1.11 : Diagramme de phase des modes de croissance en tenant compte de la couche de mouillage et de la présence d'îlots avec et sans dislocations. Schéma adapté des travaux de Daruka *et coll.* [14]. .....21

Figure 1.12 : Étapes de modification des îlots d'InAs au cours de leur recouvrement avec de l'InP telles que proposées par Poole *et coll.* [41]. (a) État initial des BQ d'InAs, (b) formation d'InP à la surface des BQ par échange As-P avec le gas ambiant et migration de l'InP à la surface des îlots vers l'InP adjacent, (c) aplanissement des îlots suite à la migration de l'InP et (d) formation d'un anneau d'InP autour des BQ stoppant le processus de migration. .....22

Figure 1.13 : (a) Évolution de la morphologie telle qu'observée en vue plane par microscopie électronique en transmission et (b) évolution du spectre de PL en fonction du temps d'interruption de croissance, d'après Poole *et coll.* [25]. Les temps d'interruption sont indiqués dans les coins supérieurs des figures. .....24

Figure 1.14 : Énergie de bande interdite en fonction du paramètre de maille pour divers semi-conducteurs et leurs alliages.....26

Figure 1.15 : Modification de l'interface et du profil de confinement lors de l'interdiffusion des atomes dans une hétérostructure quantique.....27

Figure 2.1 : Illustrations schématiques (a) d'une source plane ponctuelle dans un volume infini, (b) d'une source linéaire ponctuelle dans un plan infini et (c) d'une source ponctuelle sur une ligne infinie. .....31

Figure 2.2 : Profil de concentration d'une source plane ponctuelle dans un milieu infini en trois dimensions en fonction de la longueur de diffusion pour $n_d = 1$ part./nm$^2$. .....32

Figure 2.3 : Illustrations schématiques (a) d'une couche plane finie dans un volume infini, (b) d'une source plane finie dans un plan infini et (c) d'une source de longueur $h$ sur une ligne infinie. .....33

Figure 2.4 : Profil de concentration d'une couche mince de dimension finie dans un volume infini en fonction de la longueur de diffusion pour $h = 5$ nm et $c_0 = 1$ part./nm$^3$. .....34

Figure 2.5 : Description des mécanismes de diffusion atomique : (*i*) anneau, (*ii*) lacune, (*iii*) interstitiel et (*iv*) interstitialité. .....36

Figure 2.6 : Schéma en une dimension du déplacement d'un atome en une dimension, dont chaque atome produit une barrière de potentiel. .....37

Figure 2.7 : Schéma des techniques d'interdiffusion spatialement sélective : l'irradiation par laser, les revêtements diélectriques, l'implantation ionique, l'introduction d'impuretés et de défauts de croissance.....41

Figure 2.8 : Décalage du spectre de photoluminescence de BQ InAs/InP en fonction du temps d'exposition pour différentes densités d'excitation à 1064 nm. (D'après Chia *et coll.* [92]) .....42

Figure 2.9 : Décalage du spectre de photoluminescence en fonction de la densité d'excitation pour des hétérostructures à base de AlGaAs/GaAs (carré) et InAlGaAs/AlGaAs/GaAs (cercles) après recuit de 30 s à 900 °C. (D'après Genest *et coll.* [97]) .....43

Figure 2.10 : Décalage du spectre de photoluminescence en fonction du temps de recuit thermique à une température de 750 °C pour différentes combinaisons de matériaux constituant la surface et la couche diélectrique. (D'après Yi *et coll.* [101]).....45

Figure 2.11 : Densité intégrée de défauts normalisée estimée par canalisation en fonction de la fluence pour le (a) GaP, (b) InP, (c) GaAs et (d) InAs implantés avec des ions $Ar^+$ de 200 keV pour $T_I = 80$ et 300 K. (D'après Wesch [106]).....47

Figure 2.12 : Décalage du spectre de photoluminescence et densité de lacunes en fonction de l'énergie des ions pour des structures respectivement à base de (a) GaAs et (b) d'InP. Les deux structures ont été implantées avec $2.3 \times 10^{13}$ $As^+$ $cm^{-2}$ à 200 °C. Les structures à base de GaAs et d'InP ont respectivement été recuites à des températures de 850 et 700 °C. (D'après Poole *et coll.* [109]).....49

Figure 2.13 : Décalage du spectre de photoluminescence résultant de l'interdiffusion dans des puits quantiques $In_{0.76}Ga_{0.24}As_{0.85}P_{0.15}/In_{0.76}Ga_{0.24}As_{0.52}P_{0.48}$ en fonction de la température de recuit pour différentes températures de croissance de la couche sacrificielle d'InP. (D'après Gordon *et coll.* [130]).....51

Figure 2.14 : Décalage du spectre de photoluminescence résultant de l'interdiffusion dans des puits quantiques $In_{0.76}Ga_{0.24}As_{0.85}P_{0.15}/In_{0.76}Ga_{0.24}As_{0.52}P_{0.48}$ en fonction de l'épaisseur de la couche sacrificielle d'InP crue à basse température pour différentes températures de recuit. (D'après Gordon *et coll.* [130]) ....51

Figure 2.15 : Spectre de photoluminescence de BQ InAs/GaAs en fonction de la densité d'excitation. (D'après Raymond *et coll.* [135])....53

Figure 2.16 : Évolution du spectre de photoluminescence après recuit thermique de 30 s pour des températures variant entre 700 et 900 °C. (D'après Fafard *et coll.* [139]) ....53

Figure 2.17 : (a) Évolution de la position des pics de PL, (b) de leur différence d'énergie relative et (c) de leur largeur en fonction de la température de recuit pour des temps de 30 s. (D'après Fafard *et coll.* [139]) ....54

Figure 2.18 : Spectres de photoluminescence d'échantillons de BQ InAs/GaAs recouvertes de $SiO_2$ avant (droite) et après (gauche) exposition à un faisceau laser à 1064 nm de 2 mm de diamètre générant un recuit à 870 °C pendant 20 s. (D'après Dubowski *et coll.* [143]) ....55

Figure 2.19 : Décalage du spectre de photoluminescence en fonction de la densité d'excitation de BQ InGaAs/GaAs recouvertes de $SiO_2$ et exposées à 150 impulsions d'un laser à faisceau à 248 nm et un recuit à 700 °C pendant 120 s. L'encadré présente les spectres de PL de la structure telle que crue, de l'échantillon recuit seulement et des structures irradiées et recuites pour différentes densités d'excitation (200, 270, 330 et 390 mJ/cm$^2$). (D'après Djie *et coll.* [144])....56

Figure 2.20 : Spectre de photoluminescence de BQ InGaAs/GaAs après recuit thermique rapide de 30 s à 800 °C pour des échantillons recouverts de $SiO_2$ (déposé par PECVD et SOG), $TiO_2$ et $Si_3N_4$ (mesurés à 10 K). (D'après Lever *et coll.* [148]) ....57

Figure 2.21 : (a) Spectre de photoluminescence de BQ InGaAs/GaAs telles que crues et après recuit thermique rapide de 30 s à 750 °C, avec et sans implantation ionique (mesurés à 10 K). (D'après Lever *et coll.* [152]) ....58

Figure 2.22 : Spectre de photoluminescence de BQ InAs/GaAs après recuit thermique rapide de 60 s à 700 °C pour des échantillons non recouverts, recouverts d'une couche encapsulante de $Al_2O_3$ et recouverts d'InGaP crû à basse température (mesurés à 20 K). (D'après Jiang *et coll.* [154]) ....59

Figure 2.23 : Diagramme d'Arrhénius du coefficient d'interdiffusion de BQ InGaAs/GaAs pour différentes couches encapsulantes. (D'après Djie *et coll.* [145]) ....60

Figure 2.24 : (a) Spectre de photoluminescence de BQ InAs/InP après recuit thermique rapide de 30 s à différentes températures pour des échantillons recouverts de $SiO_2$ (—) et $SiN_x$ (- - -) (mesurés à 20 °C). (b) Spectre de photoluminescence de BQ InAs/InP recouvertes de $SiO_2$ après irradiation laser pendant 15 minutes à différentes puissances d'excitation (mesurés à 20 °C). (c) Décalage du spectre de photoluminescence en fonction de la température de recuit. (d) Largueur à mi-hauteur en fonction de l'énergie de l'émission pour les échantillons recuits de manière conventionnelle sans diélectrique (□), avec une couche de $SiO_2$ (○) et avec $SiN_x$ (Δ). Pour comparaison, les valeurs pour les échantillons recuits par irradiation laser en continu à 1064 nm sont ajoutées (▼) (e) Intensité intégrée de l'émission pour les échantillons recuits sans diélectrique (□), avec une couche de $SiO_2$ (○) et avec $SiN_x$ (Δ). (D'après Chia *et coll.* [92,158]) ....64

Figure 2.25 : (a) Spectres Raman des échantillons de BQ InAs/InP après recuit thermique rapide de 30 s à différentes températures pour des échantillons recouverts de $SiO_2$. Les figures (b), (c) et (d) présentent l'évolution des pics de phonons LO associés respectivement à l'InAs et l'InAs (dans l'InAsP) et l'InP (dans l'InAsP). (D'après Tripathy *et coll.* [160]) ....66

Figure 2.26 : Profils de concentration atomique à l'hétérojonction (a) $TiO_2$/InP et (b) $SiO_2$/InP. (D'après Barik *et coll.* [100]) ....67

Figure 2.27 : (a) Spectres de photoluminescence de BQ InAs/InP avant et après recuit de 5 minutes à 810°C. (b) Position des pics de photoluminescence après recuits thermique de 5 minutes pour des températures variant entre 730 et 830 °C. (c) Diagramme d'Arrhénius du coefficient de diffusion. (D'après Sallese *et coll.* [18]) ....69

Figure 2.28 : Comparaison entre les énergies de transition mesurées par PL (Points) et les énergies de transition calculées par l'approximation de la fonction enveloppe (Courbe) en fonction de l'épaisseur des BQ InAs/InP. (D'après Poole *et coll.* [33]).....70

Figure 2.29 : (a) Spectres de photoluminescence de BQ InAs/InP après recuit thermique rapide de 120 s à 650 °C, (b) décalage, (c) largueur à mi-hauteur et (c) intensité intégrée du spectre de photoluminescence en fonction fluence d'implantation de phosphore à 18 keV. (D'après Salem *et coll.* [165]).....72

Figure 3.1 : (a) Photoluminescence spectra from samples A–C. (b) Photoluminescence spectra from samples D–F. Each peak is labeled in terms of the height of the QD family ($h_{QD}$) in monolayers. A typical example of the peak fitting operation is illustrated for sample D.....85

Figure 3.2 : Calculated e1–hh1 transition energies for InP/$InAs_{1-x}P_x$/InP QDs of different thicknesses as a function of the phosphorus concentration [P]. The dashed lines refer to the measured peak positions for sample C. The open squares and triangles illustrate the intersections between calculated and experimental transition energies corresponding to the two solution sets that describe the entire ensemble of QD families in a consistent manner. .....90

Figure 3.3 : Phosphorus concentration [P] as a function of the QD height for samples A–F, as extracted from a comparison of the measured and the calculated transition energies.....91

Figure 3.4 : Calculated e1–hh1 transition energy for graded InP/$InAs_{1-x}P_x$/InP QDs of different thicknesses as a function of $L_D$. The dashed lines refer to the measured peak positions for sample C, and the open squares and triangles correspond to two solution sets which consistently describe the entire ensemble of QD families.....93

Figure 3.5 : $L_D$ as a function of the structure height for samples A–F, as extracted from a comparison of the measured and the calculated transition energies.....94

Figure 3.6 : $c_P(0,t)$ as a function of the structure height for samples A–F, as extracted from a comparison of the measured and the calculated transition energies. ....94

Figure 3.7 : P concentration profiles for various QD thicknesses in sample C evaluated from the solutions determined in the two calculation frameworks considered: (*i*) structures in which QDs are uniform alloys with P concentration [P] (open circles) and (*ii*) nominally pure InAs QDs bordered by graded interfaces characterized by a diffusion length $L_D$ (filled circle). As shown in Figure 3.3 and Figure 3.6, the first solution set is characterized by QDs having the same P composition independent of their size, while the second one shows a decreasing degree of intermixing with increasing $h_{QD}$. ....96

Figure 3.8 : (a) A plan-view, diffraction-contrast image of sample C near the [111] zone-axis orientation revealing the embedded QDs. The specimen increases in thickness from the top to the bottom of the image. (b) Examples of line scan profiles across observed QDs of different thicknesses. The lines from thick and thin QDs have been intentionally offset by 50 units for ease of visualization. ....98

Figure 3.9 : (a) Schematic representation of the geometry of the InAs/InP QD system as implied by the two possible solutions obtained from analyzing PL and TB results of sample C. QDs that belong to the first and the last of the observed QD families are shown. Darker shades of grey correspond to larger P concentrations. (b) Comparison between the observed image contrast (white bars) with those predicted for (solution 1, gray bars and sparse pattern) WL and QDs of 3 ML and 4–10 ML with [P] = 6 % , and (solution 2, gray bars) WL and QDs of 4 ML and 5–11 ML with [P] varying from 23 % to 8.5 %. ....99

Figure 3.10 : Calculated e1–hh1 transition energy for InP/$InAs_{1-x}P_x$/InP QDs of different thicknesses as a function of [P] and for values of the InAs/InP VBO of 0.30, 0.35, and 0.40 eV. The error bars show the uncertainty associated with the VBO in the determination of [P] from the optical transition energy. ....104

Figure 3.11 : Spectre de photoluminescence en fonction de la température de recuit. Les différents pics d'émission attribués aux diverses familles de BQ sont présentés pour le spectre de l'échantillon sans traitement. ....108

Figure 3.12 : Évolution de (a) la position en énergie et (b) FWHM des pics attribués à chaque famille de BQ en fonction de la température de recuit. ....109

Figure 4.1 : PL spectra from as-grown and annealed GID samples (a) as a function of annealing temperature $T_a$ for an annealing time $t_a = 60$ s and (b) as a function of $t_a$ for $T_a = 750$ °C....118

Figure 4.2 : Cumulative PL shift as a function of $T_a$ for LT-InP (solid symbols) and reference ST-InP (open squares) samples. ....119

Figure 4.3 : Cumulative PL shift as a function of the thickness of the LT-InP capping layer following anneals at $T_a = 725$ °C for $t_a = 60$ s (open squares) and $t_a = 120$ s (solid squares)....120

Figure 4.4 : PL spectra at 77 K from as-grown and annealed (a) ST and (b) GID samples as a function of annealing temperature $T_a$ and time $t_a$. ....131

Figure 4.5 Evolution of the transition energy of the QD family peaks as a function of annealing temperature $T_a$ for the (a) ST and (b) GID samples. The different symbols show the evolution of each QD family. ....132

Figure 4.6 (a) Calculated e1–hh1 transition energies for various $InAs_{0.905}P_{0.095}$ QD thicknesses as a function of the interdiffusion length $L_I$. The values of $L_I$ associated with each QD family are determined from the intersection between the calculated and measured optical transitions. Case shown: GID sample annealed at $T_a = 700$ °C for $t_a = 60$ s. (b) $L_I$ determined for each QD family for a GID sample annealed at various annealing temperatures for $t_a = 60$ s....135

Figure 4.7 Square of the diffusion lengths extracted from the combined PL-TB procedure as a function of annealing time for different annealing temperatures for $h_{QD} = 8$ ML in the (a) ST and (b) GID samples. The straight lines are the results of linear fits. (c) Arrhenius plot of the interdiffusion coefficient for $T_a$ between 600 and 775 °C for different quantum dot families in ST and GID samples. Lines are guides to the eyes. ....140

Figure 4.8 Schematic illustrations of (a) the geometry of the sample and (b) the initial defect concentration profile. ....141

Figure 4.9 Normalized diffusion length squared as a function of time for $z_{QD} = 0$ and $d = 800$ nm. ..... 143

Figure 4.10 Square of diffusion lengths extracted from the combined PL-TB procedure as a function of annealing time for different annealing temperature for $h_{QD} = 8$ ML in the (a) ST and (b) GID samples. Lines are the results of the fitting procedure using Eq. (4.6). (c) Arrhenius plot of diffusion coefficients associated with the P-As substitution and defect transport for $h_{QD} = 8$ ML in ST and GID samples. Straight lines are the results of linear fits. ..... 146

Figure 4.11 (a) Activation energies and (b) pre-exponential factors associated with interstitial transport in InP and P-As substitution processes as determined for the various QD families in GID sample. (c) Meyer-Neldel plot of the pre-exponential factor versus the activation energy, from the data presented in (a) and (b). ..... 147

Figure 4.12 Square of the diffusion length obtained from PL transition energies from InAs/InP QDs following anneals at $T_a = 725$ °C for $t_a = 60$ s (open squares) and $t_a = 120$ s (open circles) reported in Ref. [213] . Results from Eq. (4.6), using $D^{(P\text{-}As)} = 10^{-16}$ cm$^2$s$^{-1}$, are also presented for comparison. ..... 150

Figure 4.13 Initial defect concentration profile used in the determination of the solution of the one-dimensional diffusion problem. ..... 152

Figure 5.1 : PL spectra from as-grown and annealed samples as a function of annealing temperature $T_a$ from 400 to 600 °C : (a) CBE, unimplanted; (b) MOVPE, unimplanted; (c) CBE, $\Phi = 10^{12}$ cm$^{-2}$;(d) MOVPE, $\Phi = 10^{12}$ cm$^{-2}$ ..... 164

Figure 5.2 : PL shift as a function of $T_a$ for unimplanted and implanted samples (fluence ranging from $10^{11}$ to $10^{14}$ cm$^{-2}$) ..... 165

Figure 5.3 : PL peak intensity normalized to that of the as-grown sample as a function of $T_a$ for reference samples as well as QD structures implanted with fluences between $10^{11}$ and $10^{14}$ cm$^{-2}$ ..... 167

Figure 5.4 : Schematic illustrations of the (a) InP and (b) QW capped samples, and (c) initial defect concentration profile, $c_{vac}$ ($z$, $t$ = 0), as a function of position $z$, $z_{QD}$ and $z_0$ are respectively the QD position and the center position of the distribution relative to the surface. .....177

Figure 5.5 : (a) PL spectra at 77 K from as-grown and annealed GID samples as a function of temperature $T_a$ for time $t_a$ = 300 s. (b) PL spectra at 77 K from as-grown and annealed LEII samples with a fluence of $\Phi = 10^{14}$ cm$^{-2}$ as a function of $T_a$ for $t_a$ = 300 s. A typical example of the peak fitting operation is illustrated for the as-grown samples. Dashed lines illustrate the evolution of the various QD emission peaks, where the numeral in $h_{QD}(i)$ refers to the QD ensemble thickness in terms of an integer number of MLs. Fines lines in (a) are magnifications of the spectra in that energy range. .....180

Figure 5.6 : Evolution of the QD emission peaks as a function of annealing temperature $T_a$. In (a) and (b) are the evolution of the peak position and FWHM, respectively, for GID samples. In (c) and (d) are presented the evolution of the peak amplitude and FWHM, respectively, for LEII samples. The symbols correspond to the various QD ensembles with differing thickness. .....183

Figure 5.7 : PL spectra at 77 K from intermixed QD samples capped with (a) 200-nm- and (b) 805-nm-thick InP as a function of implantation fluence $\Phi$ for annealing temperature $T_a$ = 575 °C and time $t_a$ = 120 °C. PL spectra at 77 K from as-grown QDs are also shown for comparison. Results of the peak fitting operation are illustrated for as-grown samples. Dashed vertical lines indicate the peak position of the various QD ensembles. .....185

Figure 5.8 : (a) PL spectra at 77 K from as-grown and intermixed ($\Phi = 10^{14}$ cm$^{-2}$; $T_a$ = 575–725 °C, $t_a$ = 120 s) QDs in samples capped with pure InP (dashed lines) and a stack of compressively-strained $In_{0.75}Ga_{0.25}As$/InP QWs (solid lines). PL spectrum at 77 K from an unimplanted InP capped sample (dotted line) annealed at $T_a$ = 725 °C for $t_a$ = 120 s is also shown for comparison. (b) PL spectra at 77 K from as-grown and intermixed ($\Phi = 10^{14}$ cm$^{-2}$; $T_a$ = 575–725 °C, $t_a$ = 120 s) $In_{0.75}Ga_{0.25}As$ QWs, prior to wet chemical etching. .....187

Figure 5.9 : (a) Cross-section HAADF-STEM images of the as-grown QW stack. Higher magnification images of the first QW relative to the surface (b) prior to treatment and (c) after intermixing ($\Phi = 10^{14}$ cm$^{-2}$ ; $T_a$ = 725 °C, $t_a$ = 120 s). (d) Line scan profiles across the intermixed QWs ($\Phi = 10^{14}$ cm$^{-2}$ ; $T_a$ = 725 °C, $t_a$ = 120 s). A typical profile of an as-grown QW is also shown as a reference. ..... 189

Figure 5.10 : (a) Cross-section HAADF-STEM images ([110] zone axis) of a typical as-grown QD. Images of typical structures in GID samples after annealing for $t_a$ = 300 s at (b) $T_a$ = 600 °C and (c) $T_a$ = 750 °C. Images of typical structures in LEII samples with a fluence of $\Phi = 10^{14}$ cm$^{-2}$ after annealing for $t_a$ = 300 s at (d) $T_a$ = 500 °C and (e) $T_a$ = 600 °C. ..... 191

Figure 5.11 : Calculated hydrostatic strain distribution in the [001] plane of a 6 ML thick pure InAs truncated pyramid with (113) side facets on a 2 ML-thick InAs WL buried in pure InP matrix. In the gray (color online) scale, black (red) and white (blue) correspond to compressive and tensile strains, respectively ..... 193

Figure 5.12 : Time integrated vacancy concentration at the QD layer as a function of $D^{(\text{vac-InP})}$ calculated for $z_{QD}$ = 200 nm with $\Phi = 10^{12}$ cm$^{-2}$ (solid line). These results are compared to those obtained for $z_{QD}$ = 805 nm with $\Phi = 7 \times 10^{12}$ cm$^{-2}$ (dotted line), $10 \times 10^{12}$ cm$^{-2}$ (dashed line) and $25 \times 10^{12}$ cm$^{-2}$ (dash and dot line). ..... 197

Figure 6.1 : Décalage du spectre de PL de BQs InAs/InP en fonction de la température de recuit pour différentes techniques d'interdiffusion : recuit thermique conventionnel (RTA), interdiffusion assistée par les défauts de croissance (InP-BT) ou par implantation ionique (pour différentes fluences d'implantation) ..... 205

Figure A3.1 : Montage expérimental de photoluminescence à (a) incidence normale et (b) à 45°. ..... 267

Figure A3.2 : Montage expérimental de cartographie de photoluminescence. ..... 269

Figure A3.3 : Courbe de température en fonction du temps pour un recuit à 750 °C ..... 270

Figure A3.4 : Longueurs de diffusion au carré en fonction du temps pour différentes températures de recuit pour $h_{QD}$ = 8 ML dans un échantillon contenant des défauts de croissance. Les lignes sont le résultat du lissage de courbes en utilisant l'équation (4.3) où (a) $c_{int}$ est une constante et (b) $c_{int}$ dépend du temps $t_a$ et de la position $z_{QD}$. .....272

Figure A4.1 : DOS d'un puits d'InAs/InP de 6 MC avec une diffusion $L_D$ = 1 MC. .....278

Figure A4.2 : Profil de concentration d'un puits d'InAs/InP de 6 MC avec une diffusion $L_D$ = 1 MC. .....280

# LISTE DES ACRONYMES ET DES SYMBOLES

**Acronymes**

| | |
|---|---|
| BC | Bande de conduction |
| BV | Bande de valence |
| BQ | Boîte quantique |
| CBE | Épitaxie par faisceau chimique (*Chemical beam epitaxy*) |
| CM | Couche de mouillage |
| DL | Diode laser |
| DOS | Densité d'états (*Density of states*) |
| e1-hh1 | Transition entre le premier niveau électronique de l'état fondamental dans la bande de conduction et le premier niveau trous lourds dans la bande de valence |
| EDX | Spectroscopie en dispersion d'énergie des rayons X (*Energy dispersive X-ray spectrometry*) |
| EELS | Spectroscopie par perte d'énergie des électrons (*Electron energy loss spectroscopy*) |
| FM | Frank-van der Merwe |
| GID | Défauts de croissance (*Grown-in defects*) |
| IF | Modes de vibrations aux interfaces |
| LACE | Laser accordable en cavité externe |
| LEII | Implantation ionique à basse énergie (*low-energy ion implantation*) |
| $LN_2$ | Azote liquide |
| LO | Phonons optiques longitudinaux |
| LT-InP | InP cru à basse température |
| MC | Monocouche atomique |
| MET | Microscopie électronique en transmission |
| ML | Monocouche atomique (*Monolayers*) |
| MBE | Épitaxie par jet moléculaire (*Molecular beam epitaxy*) |

| | |
|---|---|
| MOCVD | Épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (*Metalorganic chemical vapor deposition*) |
| MOVPE | Épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (*Metalorganic vapor phase deposition*), aussi appelé MOCVD |
| OM | Organométalliques |
| PECVD | Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma |
| PL | Photoluminescence |
| PQ | Puits quantique |
| RTA | Recuit thermique rapide (*Rapid thermal annealing*) |
| SK | Stranski-Krastanow |
| SOG | Dépôt par centrifugation (*spin-coating*) |
| SRIM | *The Stopping and Range of Ions in Matter* |
| STEM | Microscopie électronique à balayage en transmission (*Scanning transmission electron microscopy*) |
| ST-InP | InP cru à température standard |
| HAADF | Imagerie en champ sombre annulaire à grand angle (*High angle annular dark field imaging*) |
| TEM | Microscopie électronique en transmission (*Transmission electron microscopy*) |
| TBAs | Terbutylarsine |
| TBP | Terbutylphosphine |
| TMIn | Triméthylindium |
| TO | Phonons optiques transverses |
| QD | Boîte quantique (*Quantum dot*) |
| QW | Puits quantique (*Quantum well*) |
| UV | Ultraviolet |
| VW | Volmer-Weber |
| WL | Couche de mouillage (*Wetting layer*) |
| XPS | Spectroscopie de photoélectrons induits par des rayons X |

**Symboles**

| | |
|---|---|
| °C | Degré Celsius |
| Å | Angstrom |
| $a_R$ | Paramètre de maille naturel de la couche épitaxiale (à l'état relaxé) |
| $a_S$ | Paramètre de maille du substrat |
| A | Amplitude d'une distribution gaussienne |
| cm | Centimètre |
| $c_0$ | Concentration initiale |
| $c_P$ | Concentration en P dans un puits quantique avec interfaces diffuses |
| $c_{int}$ | Concentration d'interstitiels |
| $c_{vac}$ | Concentration de lacunes |
| $d$ | Épaisseur |
| $d_s$ | Dimensionnalité du système |
| $d_{LT\ InP}$ | Épaisseur de la couche d'InP crue à basse température |
| $D$ | Coefficient de diffusion (macroscopique) |
| $D'$ | Coefficient de diffusion (microscopique) |
| $D^{(P\text{-}InP)}$ | Coefficient de diffusion des interstitiels de P dans l'InP |
| $D_0^{(P\text{-}As)}$ | Coefficient de diffusion du processus d'échange As/P |
| $D^{(vac\text{-}InP)}$ | Coefficient de diffusion des lacunes de P dans l'InP |
| $D_0$ | Constante de diffusion (ou préfacteur) |
| $D_0^{(P\text{-}InP)}$ | Constante de diffusion (ou préfacteur) des interstitiels de P dans l'InP |
| $D_0^{(vac\text{-}InP)}$ | Constante de diffusion (ou préfacteur) des lacunes de P dans l'InP |
| eV | Électronvolt |
| $E$ | Énergie |
| $E_a$ | Énergie d'activation |
| $E_a^{(P\text{-}InP)}$ | Énergie d'activation de la diffusion des interstitiels de P dans l'InP |
| $E_a^{(P\text{-}As)}$ | Énergie d'activation du processus d'échange As/P |

| | |
|---|---|
| $E_a^{(\text{vac-InP})}$ | Énergie d'activation de la diffusion des lacunes de P dans l'InP |
| $E_g$ | Énergie de bande interdite |
| $E_{g-\text{InP}}$ | Énergie de bande interdite de l'InP |
| $E_{g-\text{InAs}}$ | Énergie de bande interdite de l'InP |
| $E^m$ | Énergie de migration |
| $E_{\text{int}}^m$ | Énergie de migration des interstitiels |
| $E^f$ | Énergie de formation |
| $E_{\text{int}}^f$ | Énergie de formation des interstitiels |
| f | Facteur de corrélation |
| h | Heure |
| $h_i$ | Dimension microscopique d'un système dans la direction $i$ |
| $h_c$ | Épaisseur critique |
| $h_{\text{BQ}}$ | Épaisseur d'une boîte quantique |
| $h_{\text{QD}}$ | Épaisseur d'une boîte quantique |
| $i$ | Indice |
| $k$ | Vecteur d'onde |
| $k_B$ | Constante de Boltzmann |
| keV | Kiloélectronvolt |
| kW | Kilowatt |
| K | Kelvin |
| $L$ | Longueur d'interdiffusion |
| $L_i$ | Dimension macroscopique d'un système dans la direction $i$ |
| $L_{\text{D}}$ | Longueur d'interdiffusion (pendant la croissance) |
| $L_I$ | Longueur d'interdiffusion (post-croissance) |
| $m^*$ | Masse effective |
| meV | Milliélectronvolt |
| mJ | MiliJoule |

| | |
|---|---|
| mm | Millimètre |
| mol | Mole |
| mW | Milliwatt |
| MeV | Mégaélectronvolt |
| $n$ | Type $n$ : indique un semi-conducteur dont les porteurs de charges sont des électrons |
| $n_{nn}$ | Nombre de plus proches voisins |
| $n_0$ | Concentration totale de sites interstitiel/lacune disponibles |
| nm | Nanomètre |
| $N_d/N_d^{max}$ | Densité intégrée de défauts normalisée |
| $p$ | Type $p$ : indique un semi-conducteur dont les porteurs de charges sont des trous |
| [P] | Concentration en P dans un puits quantique avec interfaces abruptes |
| $P_{In}$ | Défaut d'antisite où P occupe la place de In |
| $P_i$ | Défaut interstitiel de P |
| $r$ | Distance de saut |
| $R$ | Taux de croissance |
| s | Seconde |
| slm | Litre par minute (*Standard litre per minute*) |
| sccm | Centimètre cube par minute (*Standard cubic centimeter per minute*) |
| $t$ | Temps |
| $t_a$ | Temps du recuit thermique |
| $t_{InP}$ | Temps de dépôt de l'InP |
| $t_{InAs}$ | Temps de dépôt de l'InAs |
| $t_P$ | Temps d'interruption de croissance sous atmosphère de P |
| $t_{As}$ | Temps d'interruption de croissance sous atmosphère d'As |
| $t_{vent}$ | Temps de purge |
| $T$ | Température |
| $T_a$ | Température du recuit thermique |

| | |
|---|---|
| $T_I$ | Température d'implantation |
| $u$ | Variable quelconque |
| $V_P$ | Lacune de P |
| $w$ | Largeur d'une distribution gaussienne |
| $x$ | Composition (teneur en phosphore dans $InAs_{1-x}P_x$) |
| $X$ | Fraction de site occupé dans un réseau cristallin |
| $X_{int}^{Equ}$ | Fraction d'interstitiels à l'équilibre dans un réseau cristallin |
| $z$ | Direction de l'espace (par rapport à la surface) |
| $z_0$ | Centre d'une distribution gaussienne |
| $\mathcal{Z}$ | Direction de l'espace (par rapport à la BQ) |

**Symboles grecs**

| | |
|---|---|
| $\alpha$ | Variable quelconque |
| $\beta$ | Variable quelconque |
| $\Delta H_m$ | Enthalpie de mixage |
| $\Delta\Omega$ | Variation de volume dans le réseau cristallin |
| $\varepsilon$ | Désaccord de maille |
| $\gamma$ | Variable quelconque |
| $\Gamma'$ | Fréquence de saut |
| $\lambda$ | Longueur d'onde |
| µm | Micromètre |
| $\nu$ | Fréquence caractéristique de saut |
| $\sigma$ | Tenseur des contraintes |
| $\tau_D$ | Variable de changement de variable |

# LISTE DES ANNEXES

**ANNEXE 1 : Contribution de chacun des auteurs ..... 237**

**ANNEXE 2 : Généralités sur la croissance épitaxiale et description des échantillons ..... 242**

*A2.1 Croissance épitaxiales de BQ InAs/InP ..... 242*
A2.1.1 Le procédé MOCVD ..... 243
A2.1.2 Le procédé CBE ..... 244

*A2.2 Description des échantillons ..... 245*
A2.2.1 Structures MOCVD ..... 246
A2.2.2 Structures CBE ..... 247

**ANNEXE 3 : Détails expérimentaux ..... 265**

*A3.1 Montages de photoluminescence ..... 265*
A3.1.1 Système de photoluminescence conventionnel ..... 265
A3.1.2 Système de cartographie de la photoluminescence ..... 268

*A3.2 Recuit thermique ..... 269*

**ANNEXE 4 : Outils théoriques ..... 273**

*A4.1 Concepts de base ..... 273*

*A4.2 Calcul du profil de la densité d'états ..... 275*
A4.2.1 Fichier d'entrée ..... 275
A4.2.2 Fichier de sortie ..... 277

*A4.3 Calcul du profil de concentration ..... 278*

# INTRODUCTION

Il est bien connu que l'évolution fulgurante observée au cours des dernières années en électronique et en télécommunications découle de l'avènement des nanotechnologies dans ces sphères de hautes technologies. En effet, la mise au point de nouvelles techniques de synthèse, de traitement et de caractérisation de structures à l'échelle du nanomètre a permis d'augmenter significativement la performance des dispositifs électroniques, optoélectroniques et photoniques, notamment en augmentant le nombre de composantes actives par unité de surface. Tiré du monde de l'électronique, l'exemple classique est celui des transistors compris à l'intérieur de nos ordinateurs modernes, dont la taille a été réduite de plus d'un facteur 100 000 depuis les années 1950. De nos jours, la réduction de la dimensionnalité des structures permet non seulement d'augmenter les performances des systèmes via l'augmentation du nombre de composantes actives, mais également de tirer profit des effets quantiques de la matière.

Parmi les divers systèmes à confinement quantique, les boîtes quantiques (BQ) suscitent l'intérêt de plusieurs groupes de recherche dans divers domaines de la physique et du génie à travers le monde. L'attirance marquée pour ces structures provient essentiellement de leur dimensionnalité réduite selon les trois dimensions de l'espace qui engendre une discrétisation de la densité d'états et des niveaux d'énergie des porteurs de

charge. En raison de ces caractéristiques particulières, les BQ sont communément appelées « atomes artificiels ».

D'un point de vue technologique, le confinement quantique dans les hétérostructures semi-conductrices permet en optoélectronique de diminuer le courant seuil des diodes lasers (DL) et de réduire la dépendance de la longueur d'onde d'émission par rapport à la température d'opération. Ce sont deux caractéristiques indispensables pour les prochaines générations de DL dans un contexte où l'on cherche à diminuer la consommation d'énergie de fonctionnement et obtenir une grande stabilité d'opération des dispositifs. Plus particulièrement, les BQ auto-assemblées InAs/InP sont des candidates exceptionnelles pour la fabrication de DL destinées aux télécommunications par fibre optique. En effet, elles ont naturellement un spectre d'émission étendu autour de 1,5 μm, soit la gamme de longueurs d'onde privilégiée pour la propagation des signaux dans les fibres optiques de silice en raison du minimum de dispersion et d'atténuation.

Toutefois, les exigences de l'industrie des télécommunications optiques en matière de capacité de transfert de données croissent sans cesse. Pour cette raison, on convoite la fabrication de circuits optoélectroniques intégrés consistant à regrouper toutes les composantes optoélectroniques (source d'émission, modulateur, guides d'onde, etc.) sur un même substrat. Afin d'augmenter les fonctionnalités des systèmes et réduire leur coût d'exploitation, on envisage aussi l'utilisation de sources accordables capables de modifier leur longueur d'onde d'émission. La fabrication de tels dispositifs requiert l'emploi de techniques d'ajustement spatialement sélectif des propriétés d'émission optique des structures faisant appel à l'ingénierie des bandes interdites des semi-conducteurs.

Dans les hétérostructures semi-conductrices comme InAs/InP, l'énergie de bande interdite peut être modelée selon nos désirs – à l'intérieur des limites intrinsèques des matériaux mères, ici l'InAs et l'InP – en modifiant la concentration des différents

constituants. Pour effectuer cette variation de composition après la fabrication des hétérostructures, on provoque une interdiffusion atomique à l'interface entre les BQ et le matériau environnant. L'ajustement spatial s'obtient alors par le contrôle de l'interdiffusion des atomes dans des régions précises du substrat. À l'évidence, ceci requiert un excellent contrôle de la dynamique d'interdiffusion à l'échelle atomique et donc une excellente compréhension des mécanismes fondamentaux gouvernant le processus de diffusion.

Dresser le tableau complet des mécanismes de diffusion dans un matériau requiert des efforts considérables de recherche. Comparativement au Si et au GaAs ayant fait l'objet d'études intensives sur une période de plus de trente ans et dont les détails demeurent encore que partiellement résolus, l'InP a quant à lui été sujet d'investigations sérieuses que depuis une vingtaine d'années. La compréhension actuelle de la diffusion des défauts dans l'InP a certainement bénéficié des travaux effectués sur les autres semi-conducteurs mais elle demeure tout de même incomplète. Quant à l'interdiffusion dans les BQ InAs/InP, la littérature est extrêmement pauvre et constituée de publications très élémentaires, ce qui freine l'ultime mariage entre les BQ InAs/InP et les DL pour diverses applications technologiques de pointe.

Au premier plan, cette thèse constitue une contribution de nature fondamentale à la compréhension de l'interdiffusion dans les BQ semi-conductrices InAs/InP. Plus spécifiquement, nous avons contribué à identifier et caractériser les mécanismes de diffusion dominant (*i*) pendant la croissance des hétérostructures et (*ii*) lors de divers traitements d'interdiffusion post-croissance, à savoir, l'interdiffusion assistée par les défauts de croissance et les dommages créés par implantation ionique. Les connaissances acquises dans le cadre de ce projet de recherche constituent un tremplin vers l'aboutissement de techniques d'interdiffusion post-croissance fiables et avantageuses pour l'ajustement spatialement sélectif de l'émission optique des BQ InAs/InP. Ainsi,

cette thèse apporte une contribution scientifique significative vers l'intégration des BQ InAs/InP dans les prochaines générations de dispositifs optoélectroniques.

Tout d'abord, nous exposons au chapitre 1 les principes généraux relatifs au confinement quantique dans les hétérostructures semi-conductrices. De plus, nous présentons les propriétés particulières de l'émission optique des BQ InAs/InP ainsi que les enjeux liés à l'ajustement de leur émission. Au chapitre 2, nous exposons les bases théoriques de la diffusion dans les solides selon les approches macroscopique et microscopique. Ensuite, nous faisons une revue des connaissances actuelles en matière d'interdiffusion spatialement sélective de manière générale et dans les cas particuliers des BQ In(Ga)As/GaAs et InAs/InP.

Afin de mettre en place un cadre de référence pour la compréhension de la diffusion stimulée par les défauts, nous effectuons au chapitre 3 une étude approfondie de l'interdiffusion pendant la croissance et lors du traitement de recuit thermique conventionnel. Plus précisément, nous détaillons comment la taille et la composition des BQ InAs/InP peuvent être déduites des analyses de la photoluminescence. Nous présentons également l'évolution standard des propriétés de photoluminescence des BQ soumises au traitement de recuit thermique conventionnel.

Au chapitre 4, nous examinons dans un premier temps l'applicabilité de la technique d'interdiffusion assistée par les défauts de croissance pour l'ajustement spatialement sélectif des propriétés d'émission optique des BQ InAs/InP. Dans un deuxième temps, nous effectuons une étude approfondie des mécanismes fondamentaux de l'interdiffusion dans ce système en combinant caractérisation expérimentale et analyse théorique de la photoluminescence avec des modèles théoriques de diffusion.

Au chapitre 5, nous investiguons une deuxième technique d'ajustement spatialement sélective des propriétés d'émission optique, soit l'interdiffusion assistée par les dommages créés par implantation ionique de phosphore à basse énergie. En plus de démontrer l'applicabilité de cette technique pour l'ajustement de l'émission optique des BQ InAs/InP, nous contribuons à identifier la nature des défauts jouant un rôle dominant dans le processus d'interdiffusion. Enfin, nous mettons à profit l'ensemble des connaissances acquises sur l'interdiffusion stimulée pour dévoiler certains détails atomistiques de la diffusion dans les BQ InAs/InP sous contraintes.

Il est à noter que certaines sections sont présentées en anglais sous forme d'articles publiés ou soumis pour publication dans des revues avec comité de lecture. Chacun de ces articles est précédé d'un résumé en français. Finalement, nous concluons et présentons quelques perspectives s'inscrivant dans la continuité de ce travail de recherche.

# CHAPITRE 1

## Généralités sur les BQ InAs/InP

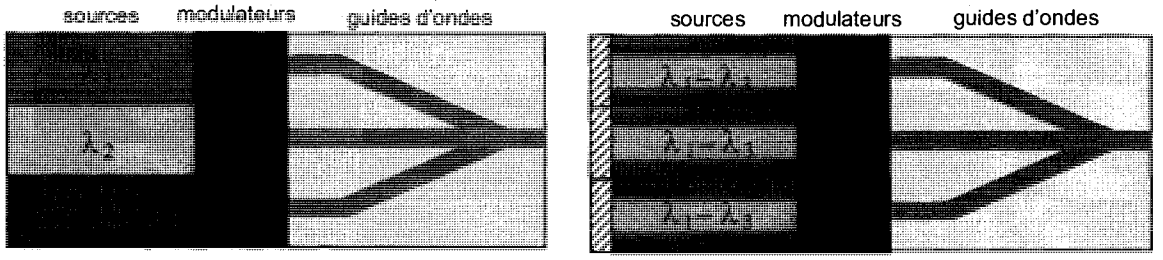
### *1.1 Introduction : Intérêts technologiques*

Depuis plusieurs dizaines d'années, les hétérostructures semi-conductrices à confinement quantique ont fait l'objet de nombreuses recherches, tant au niveau fondamental qu'appliqué. Ces travaux sont motivés par notre insatiable besoin d'approfondir notre compréhension des propriétés étonnantes de la matière telles que prédites par la mécanique quantique, mais également par l'application concrète de ces propriétés pour l'amélioration et le développement de nouvelles technologies, telles les sources d'émission à large bande. Ces dernières offrent un éventail d'applications basées sur la nécessité d'accéder à plusieurs longueurs d'onde afin de transmettre ou absorber la lumière. Cette propriété s'emploie dans des domaines de plus en plus vastes, notamment en métrologie [1,2], spectroscopie [3,4], sciences environnementales [5], imagerie biomédicale [4,6,7] et finalement en télécommunications optiques [8].

En particulier, grâce entre autres aux sources d'émission à large bande, l'industrie des télécommunications a été en mesure de faire croître à un rythme effréné la capacité de transfert de donnée de ses systèmes. En effet, dans les réseaux de communication par fibres optiques, l'information est transmise via un signal lumineux modulé possédant une longueur d'onde précise (canal) obtenu à partir d'une diode laser (DL). Deux avenues peuvent alors être considérées afin d'accroître le taux de transfert de données : (*i*) augmenter la vitesse de modulation des signaux, c'est-à-dire le nombre d'impulsions par seconde et/ou (*ii*) utiliser simultanément plusieurs canaux transmetteurs d'information. Toutefois, ces deux possibilités sont limitées par les propriétés physiques de propagation de la lumière dans la fibre optique. En effet, pour pouvoir se propager sur des kilomètres sans perte importante d'intensité, le signal doit être émis à des longueurs d'onde où la dispersion et l'absorption de la lumière dans les fibres de silice sont minimales. Les canaux sont donc restreints à une gamme de longueurs d'onde entre 1,3 et 1,6 μm. De plus, la dispersion augmente avec la vitesse de modulation du signal, limitant significativement les possibilités de la solution (*i*). Par conséquent, la solution (*ii*) représente la voie la plus prometteuse à l'augmentation des capacités de transferts des systèmes de communication optique.

L'accroissement du nombre de canaux à l'intérieur des systèmes de télécommunication implique la juxtaposition de différentes composantes optoélectroniques servant à l'émission du signal, la modulation, l'amplification et la détection des signaux optiques. Présentement, ces dispositifs sont fabriqués indépendamment pour ensuite être couplés afin de constituer un système complet. D'un point de vue pratique, le diamètre du faisceau lumineux émis par une DL est de l'ordre de quelques micromètres, ce qui nécessite un alignement extrêmement précis entre chaque élément afin d'éviter toute perte de signal. La juxtaposition de plusieurs sources émettrices complexifie donc considérablement l'alignement des divers éléments du système. Pour contourner ce problème, on vise la fabrication de circuits optoélectroniques intégrés (Figure 1.1 (a)), c'est-à-dire fabriquer sur un même substrat

toutes les composantes optoélectroniques interreliées par des guides d'onde. Afin d'augmenter les fonctionnalités des systèmes et réduire leur coût d'exploitation, on envisage même l'utilisation de dispositifs accordables (Figure 1.1 (b)) capables de modifier leur longueur d'onde d'émission [9]. Ces dispositifs comprennent un instrument interférométrique permettant la sélection de la longueur d'onde d'une source à large bande d'émission. Analogue aux différentes sources constituant un dispositif optoélectronique intégré, une source à large bande juxtapose sur un même substrat plusieurs sources de diverses longueurs d'onde afin d'obtenir une émission étendue (Figure 1.2). Voilà donc des exemples de structures émettrices convoitées par l'industrie des télécommunications.




(a) (b)

Figure 1.1 : Représentation schématique (a) d'un dispositif optoélectronique intégré et (b) d'un dispositif comprenant des lasers accordables.

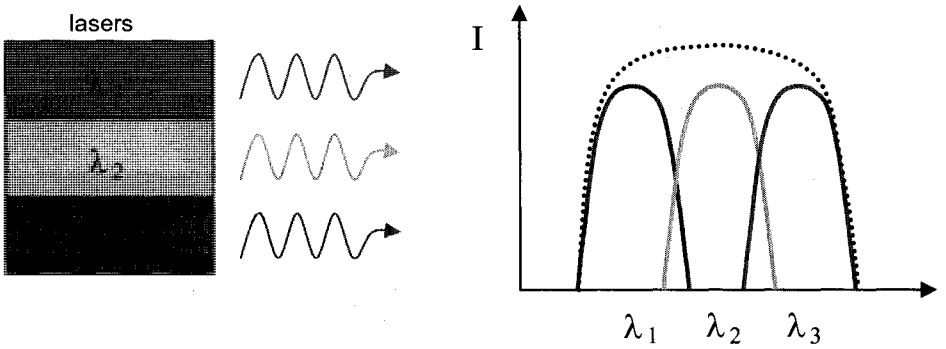



Figure 1.2 : Représentation schématique d'une source à large bande

Parmi les nombreuses hétérostructures semi-conductrices à confinement quantique, les BQ auto-assemblées InAs/InP sont des candidates exceptionnelles comme sources d'émission pour les télécommunications optiques. Dans ce chapitre, nous introduisons les concepts de base du confinement quantique dans les semi-conducteurs, les propriétés optiques des BQ InAs/InP ainsi que les enjeux liés à l'ajustement de leur émission pendant et après la fabrication de ces structures. Ces concepts fondamentaux sont présentés dans un cadre technologique, afin de mettre en lumière que les BQ InAs/InP constituent un système de choix pour la fabrication des prochaines générations de dispositifs optoélectroniques.

## 1.2 Confinement quantique

Le confinement quantique dans les hétérostructures semi-conductrices consiste à piéger les électrons et les trous par des barrières de potentiel dans une ou plusieurs dimensions de l'espace (Figure 1.3). Lorsque la mobilité d'une paire électron-trou est restreinte dans une seule direction, on nomme cette région un puits quantique (PQ), un confinement selon deux dimensions de l'espace produit un fil quantique et enfin, si la paire électron-trou est restreinte dans une inclusion tridimensionnelle, on parle alors de BQ.

Expérimentalement, la méthode de confinement la plus répandue consiste à imbriquer par hétéroépitaxie un semi-conducteur avec une petite valeur d'énergie de bande interdite ($E_g$) à l'intérieur d'un autre semi-conducteur ayant une plus grande valeur d'énergie de $E_g$. Pour les semi-conducteurs InAs et InP, la nature de la discontinuité des bandes interdites est de type I. Dans un tel cas, la Figure 1.4 (a) indique que l'agencement des bandes de conduction (BC) et de valence (BV) des deux matériaux produit une barrière de potentiel pour les électrons et les trous respectivement, les confinant ainsi au sein de la structure quantique.

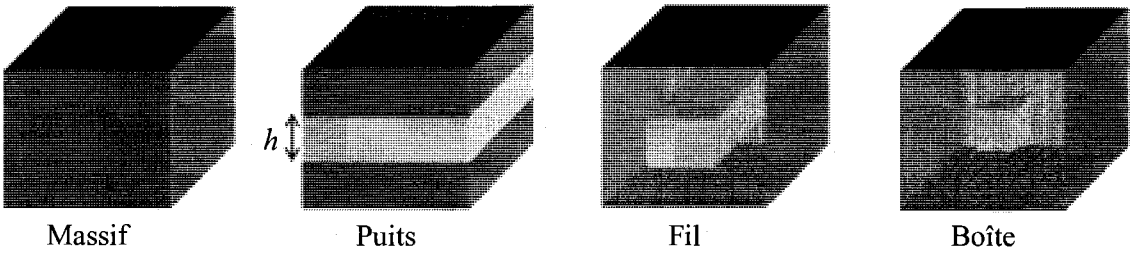



Figure 1.3 : Schéma d'un puits, fil et boîte quantiques.

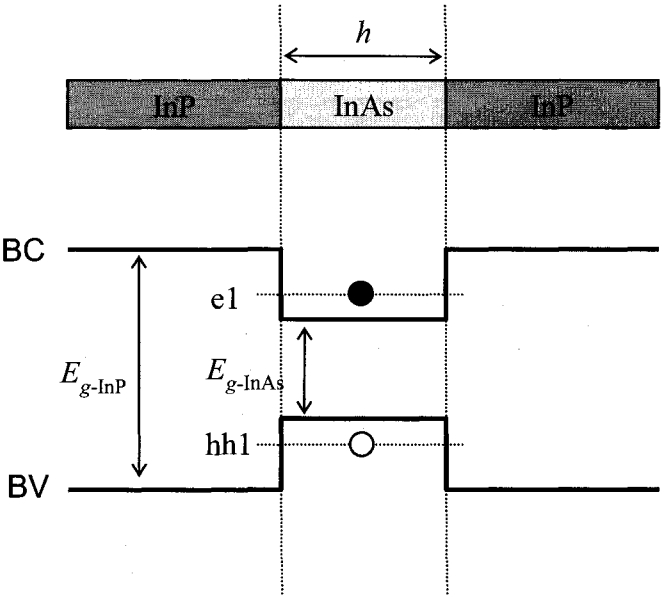



Figure 1.4 : Alignement des bandes de conduction et de valence de l'InP et l'InAs (alignement de type I).

Lorsque les dimensions de la région de confinement sont de l'ordre de la longueur d'onde de Broglie des électrons et des trous, soit de l'ordre du nanomètre, il en résulte une quantification des niveaux d'énergie et une discrétisation de la densité d'états des porteurs de charge. Le développement mathématique de l'énergie et de la densité d'état dans les structures à dimensionnalité réduite a fait l'objet de nombreuses thèses et livres et ne sera donc pas discuté ici [10-12]. Afin d'avoir un aperçu général de l'effet du degré de confinement, nous résumons à la Figure 1.5 ces expressions déterminées dans le cas de structures idéales, i.e. où le potentiel est nul au sein de la structure et infini à l'extérieur. Il importe néanmoins de savoir que concrètement les niveaux d'énergie des électrons et des trous à l'intérieur d'une hétérostructure semi-conductrice dépend de la taille, de la forme et des valeurs de potentiel, i.e. les valeurs d'énergie de bande interdite des semi-conducteurs utilisés en plus des variations de composition chimique, de contrainte interne, de la taille et de la forme des structures quantiques.

Bien qu'idéalisées, les expressions de la densité d'état présenté à Figure 1.5 ont permis à Arakawa *et coll.* [13] de démontrer que le confinement quantique à l'intérieur des DL a pour conséquence de réduire considérablement la dépendance du courant seuil à l'émission laser par rapport à la température d'opération. Ceci s'applique non seulement au courant seuil, mais également à la longueur d'onde d'émission des DL. Les variations des propriétés d'émission des DL en fonction de la température sont attribuables à l'étalement de la distribution énergétique des porteurs avec la chaleur. En effet, en injectant des porteurs dans la zone active, ceux-ci se distribuent parmi les états disponibles en suivant la statistique de Fermi-Dirac. Plus la densité d'état est discrète (voir Figure 1.5), moins la distribution énergétique des porteurs induite par les variations thermiques influent sur les propriétés des DL.

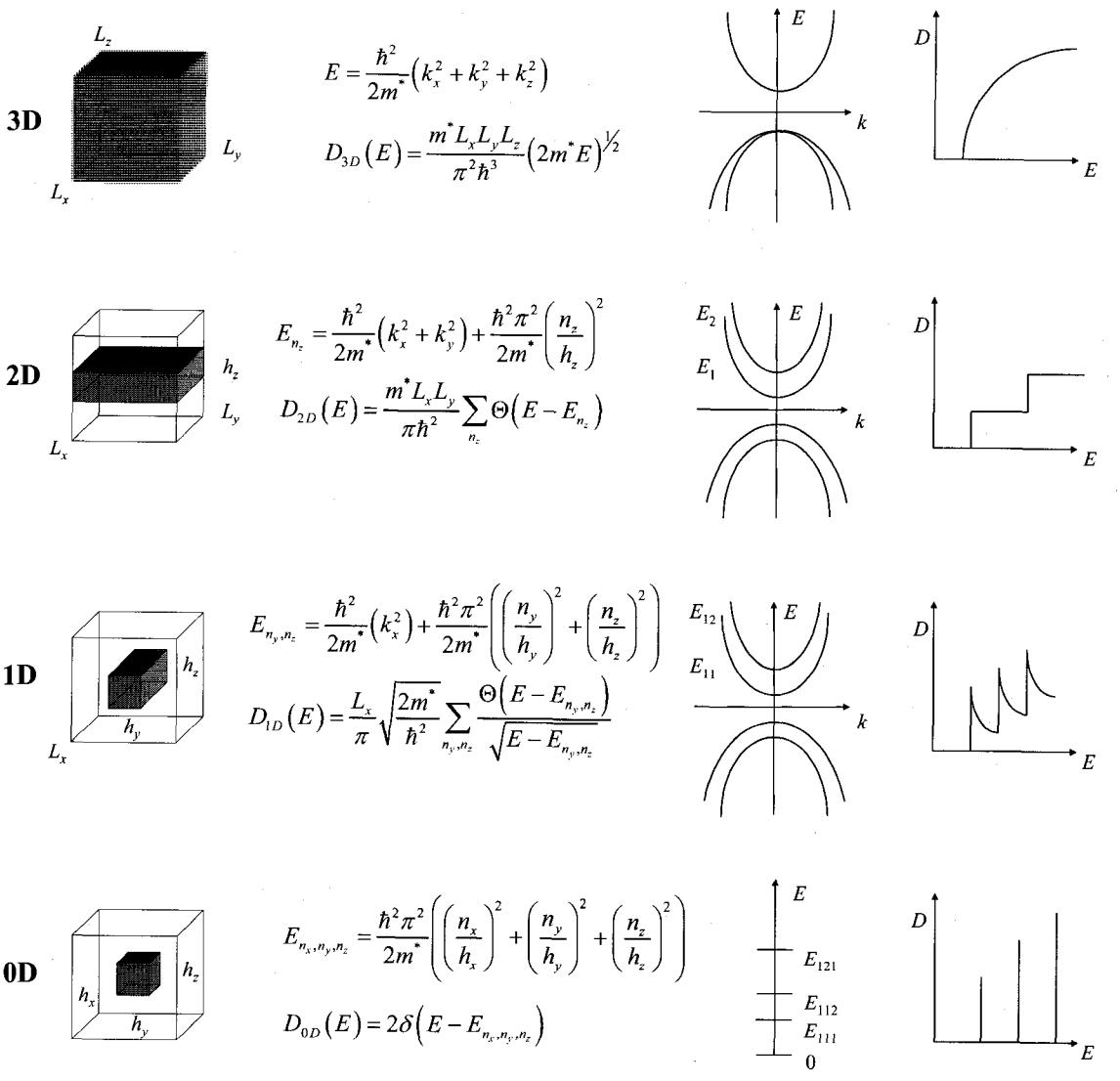



Figure 1.5 : Énergie et densité d'états dans le cas de structures idéales. Ces expressions sont décrites en fonction de la masse effective de la particule ($m^*$), du vecteur d'onde associé à l'énergie cinétique de la particule libre ($k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$) et des dimensions du système ($L_x$, $L_y$, $L_z$ pour les dimensions macroscopiques, $h_x$, $h_y$, $h_z$, pour les dimensions nanométriques).

Tel qu'illustré à la Figure 1.6, une autre conséquence du confinement quantique dans les DL est la diminution du courant de seuil pour l'émission laser. Ceci est attribuable au fait que la probabilité de recombinaison des porteurs est augmentée au sein de la structure quantique et que, à cause de la discrétisation de la densité d'état (voir Figure 1.5), moins d'états ont à être remplis pour créer une inversion de population nécessaire à l'émission laser.

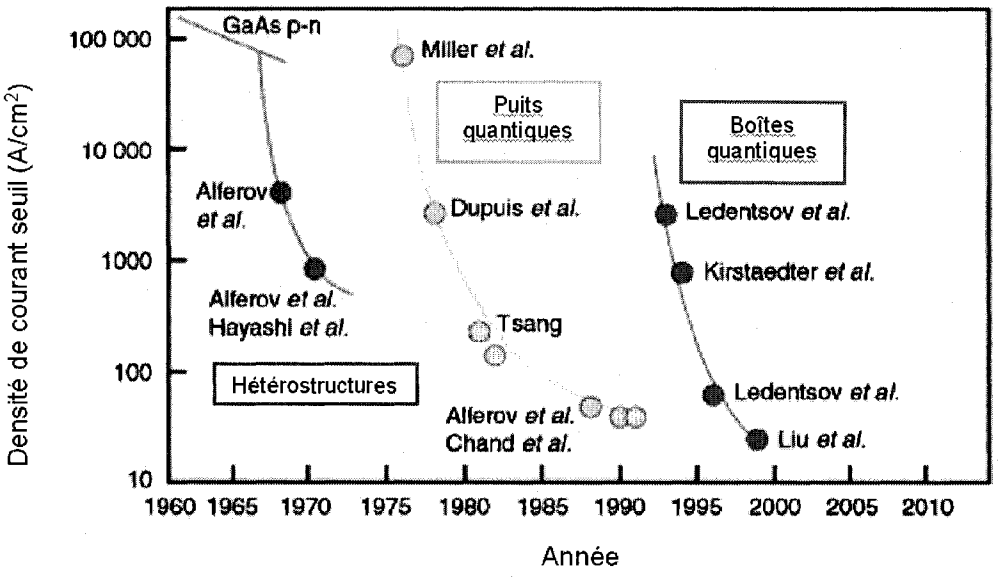



Figure 1.6 : Illustration des progrès réalisés dans la diminution de la densité de courant seuil en fonction du type d'hétérostructures présent dans les dispositifs. Schéma adapté des travaux de Telford [14].

En raison de leur impact significatif sur la performance des dispositifs électroluminescents, les hétérostructures à confinement quantique sont devenues depuis les années 1980 des éléments incontournables à la fabrication des DL. Dans la prochaine section, nous allons voir en quoi l'émission particulière des BQ InAs/InP est favorable à leur application dans les DL pour les télécommunications optiques.

## 1.3 Propriétés d'émission optique des BQ InAs/InP

Au sens large, la luminescence dans les matériaux semi-conducteurs se produit via la recombinaison – sous les règles de sélection dictées par la mécanique quantique [11] – des électrons excités avec les trous dans les niveaux d'énergie inférieurs. Plusieurs moyens d'excitation peuvent être utilisés afin de générer la luminescence, à savoir, le son, la chaleur, un faisceau d'électrons, ou un courant électrique. Toutefois, la méthode d'excitation privilégiée pour la caractérisation des semi-conducteurs est l'excitation par la lumière, plus précisément celle provenant d'un laser. Cette technique d'excitation est largement connue sous le nom de photoluminescence (PL). La Figure 1.7 présente un spectre typique de PL décrivant l'intensité de l'émission en fonction de l'énergie des photons émis de BQ auto-assemblées InAs/InP. Le spectre de PL couvre une gamme de longueurs d'onde allant de 1 à 1.6 μm. En vertu de cet étalement autour de 1.5 μm, les BQ InAs/InP sont des candidates exceptionnelles pour les applications en télécommunications optiques. D'ailleurs, l'utilisation de BQ InAs/InP comme élément actif d'un laser accordable en cavité externe (LACE) a été récemment démontrée, témoignant une accordabilité de 160 nm de l'émission autour de 1.5 μm [15].

Plus précisément, on peut voir à la Figure 1.7 que le spectre de PL résulte de la superposition d'une dizaine de pics plus ou moins élargis d'énergies bien spécifiques. Il y a un fort consensus au sein de la communauté scientifique pour attribuer ces différents pics aux transitions e1-hh1 (entre le premier niveau électronique de l'état fondamental dans la bande de conduction et le premier niveau trous lourds dans la bande de valence) d'un ensemble de BQ, ou familles de BQ, possédant la même hauteur ($h_{BQ}$) en termes de nombre entier de monocouche atomique (MC) [16-24]. Une distinction peut néanmoins être faite pour le pic autour de 1.15 eV, qui est attribué à l'émission de la couche de mouillage (CM) d'InAs sous-jacente aux BQ [25] (Nous discuterons plus en détail de l'origine de la couche de mouillage à la section 1.4.1.). Une représentation schématique de BQ en vue transversale est présenté à la Figure 1.8.

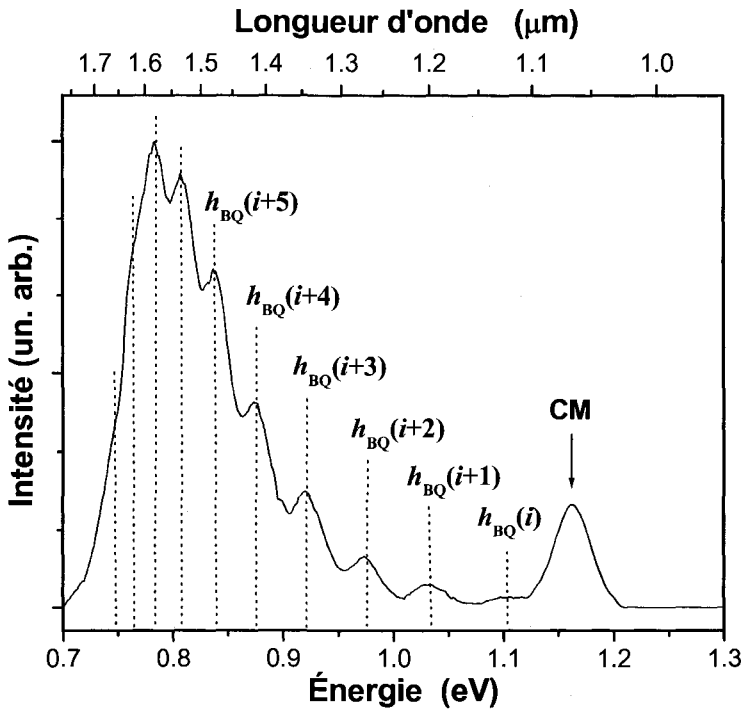



Figure 1.7 : Spectre typique de photoluminescence de BQ InAs/InP. Le spectre résulte de l'émission d'une couche de mouillage (CM) et des différentes familles de BQ dont la hauteur ($h_{BQ}$) varie en termes de nombre entier de monocouche atomique.

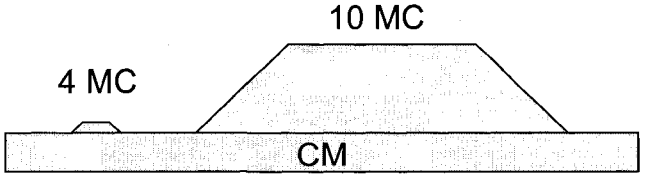
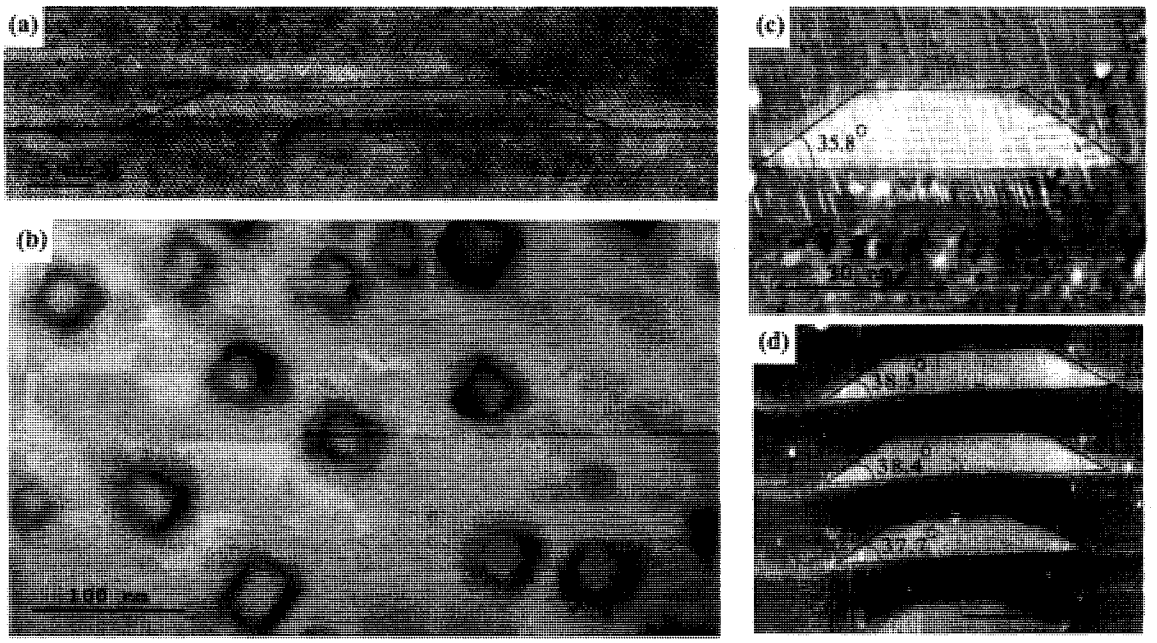



Figure 1.8 : Représentation schématique de BQ en vue transversale. Deux tailles de BQ sont illustrées ainsi que la couche de mouillage.

L'origine de la nature discrète du spectre de PL des BQ InAs/InP s'explique facilement en corrélant les propriétés structurales des BQ InAs/InP aux équations dérivées du confinement quantique. Tel qu'illustré à la Figure 1.9, les BQ InAs/InP possèdent une forme pyramidale tronquée dont le rapport d'aspect (hauteur/diamètre) est de l'ordre de 0.06 [26]. Or, en se rapportant à la Figure 1.5, les niveaux d'énergie d'une particule à l'intérieur d'un potentiel 0D idéal dépendent de la somme de l'inverse des carrés de chaque dimension. Par conséquent, la dimension la plus petite définit majoritairement la valeur des niveaux d'énergie des particules. Étant donné le rapport d'aspect des BQ InAs/InP, les niveaux d'énergies des électrons et des trous confinés sont principalement déterminés par la hauteur des structures. En outre, ceci signifie que l'énergie de transition e1-hh1 au sein d'un BQ InAs/InP est similaire à celle au sein d'un puits quantiques d'InAs/InP de même hauteur. Puisque les variations d'épaisseur entre les différentes structures se font naturellement selon un nombre entier de MC atomique, les énergies de transition varient de manière discrète.

Néanmoins, puisque les niveaux d'énergie d'une particule à l'intérieur d'un potentiel 0D sont discrets, certains chercheurs ont suggéré que les pics multiples dans les spectres de PL de BQ InAs/InP proviennent de transitions électroniques effectuées à partir de niveaux d'énergie excités [29-31]. Pour Salem *et coll.* [29], leur argument principal est l'apparition des pics de résonance dans le spectre de PL en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Selon eux, les transitions à partir des niveaux excités seraient dues à une saturation prématurée de l'état fondamental par un dopage non intentionnel de type *n* du substrat. Berhane *et coll.* [30,31], bien qu'ils ne négligent pas complètement la possibilité que les pics multiples proviennent de familles de BQ, argumentent sur le fait que les énergies attribuées aux différents pics diffèrent grandement des valeurs prédites par les modèles théoriques [19,21,23,32,33]. Tel que nous le verrons au chapitre 3, cette divergence peut s'expliquer par le fait que la majorité des modèles omettent d'inclure les effets d'interdiffusion dans les hétérostructures lors de la croissance [34-36].




Hauteur : 8 ± 5 MC
Diamètre : 25.7 ± 0.7 nm

Figure 1.9 : Exemple typique de (a) vue transversale [26] et (b) vue plane [27] en microscopie électronique en transmission de BQ InAs/InP. Les images (c) et (d) présentent des exemples typiques de vues transversales en microscopie à effet tunnel [28].

L'hypothèse que la nature discrète des spectres de PL des BQ InAs/InP provienne de transitions électroniques à partir d'états excités a clairement été infirmée par Raymond *et coll.* [17] qui ont étudié l'évolution du spectre de PL de BQ InAs/InP en fonction de la densité d'excitation et de l'intensité du champ magnétique. L'ensemble de ces résultats est présenté à la Figure 1.10. En ce qui concerne l'étude de l'évolution du spectre de la PL en fonction de la densité d'excitation, il faut savoir que s'il existe un régime de faibles densités d'excitation où l'on observe toujours un spectre d'émission à pics multiples et que la forme générale du spectre ainsi que les différents pics sont préservés, alors on peut dire que ces pics ne proviennent pas de transitions à partir d'états excités. Comme on peut le voir à la Figure 1.10, l'intensité relative des pics, leur forme ainsi que l'allure générale du spectre restent inchangés avec l'augmentation de la densité d'excitation jusqu'à $1.6\ \mathrm{W\,cm^{-2}}$. Ceci est donc en accord avec la prémisse que les différents pics dans le spectre de PL des BQ InAs/InP sont attribuables aux transitions électroniques effectuées à partir d'états fondamentaux. Par leurs résultats, Raymond *et coll.* [17] expliquent également l'origine de l'élargissement des différents pics d'émission. Dans le régime d'excitation pour lequel la largeur du pic d'émission est constante, il est attendu qu'une seule paire électron-trou soit confinée à l'intérieur d'une BQ. Dans ce cas, la largeur d'un pic d'émission résulte des variations de tailles latérales, de contraintes, de composition chimique et/ou de rugosité d'interfaces au sein des BQ de même famille. Toutefois, dans le régime de forte excitation ($> 1\ \mathrm{kW\,cm^{-2}}$) les BQ peuvent être occupées par plus d'une paire électron-trou. Par conséquent, les niveaux d'énergie supérieurs se remplissent créant ainsi un étalement des niveaux d'énergie des porteurs, donc une augmentation de la distribution du spectre de PL.

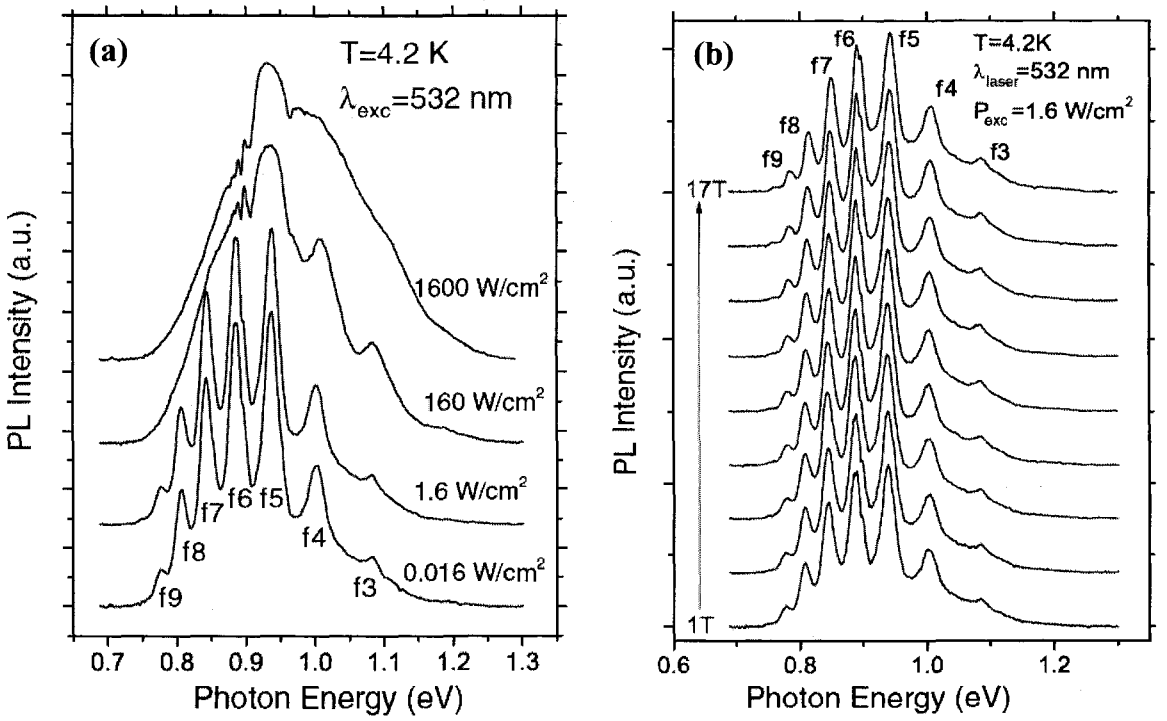



Figure 1.10 : Spectres de photoluminescence de BQ InAs/InP en fonction (a) de la densité d'excitation et (b) du champ magnétique tels que présentés par Raymond *et coll.* [17].

Tel que suggéré par Raymond *et coll.* [17], une méthode alternative de vérifier l'origine de l'émission optique des BQ est d'étudier l'évolution de l'émission sous l'effet d'un champ magnétique. De manière analogue à l'effet Zeeman dans le cas des orbitales atomiques, un champ magnétique appliqué dans la direction perpendiculaire au plan de croissance des BQ permet de scinder l'émission provenant des états excités des porteurs de charges et ainsi d'identifier ces états. Plus précisément, le confinement dans le plan d'une BQ implique que les porteurs occupant des niveaux d'énergie élevé acquièrent un moment angulaire non-nul associé au moment magnétique [17]. Les électrons (et les trous) occupant des états d'énergie de différents moments angulaires auront donc leur énergie décalée, ce qui a pour conséquence de diviser le pic d'émission. Pour plus d'information sur ce phénomène physique, le lecteur est invité à consulter les travaux de Fock [37] et Darwin [38], qui ont été les premiers investigateurs de ce phénomène, ainsi

que l'ouvrage suivant [12]. Pour revenir aux résultats de Raymond *et coll.* [17], on remarque à la Figure 1.10 que l'ensemble des différents pics de PL restent intact sous l'effet du champ magnétique, ce qui confirme que les porteurs sont à leur état fondamental lors de leur recombinaison. En somme, les résultats de l'évolution du spectre de PL de BQ InAs/InP en fonction de la densité d'excitation et de l'intensité du champ magnétique démontrent clairement que les multiples pics d'émission dans le spectre de PL de BQ InAs/InP sont attribuables aux transitions e1-hh1 de familles de BQ possédant la même hauteur en termes de nombre entier de monocouche atomique.

Puisque les BQ InAs/InP possèdent des caractéristiques de PL qui sont directement reliées à leurs propriétés structurales, la maîtrise de leur émission se fait évidemment via un contrôle précis de la forme, de la taille et de la composition des BQ. À la prochaine section, nous exposons les enjeux liés à l'ajustement de ces propriétés pendant et après la fabrication de ces structures dans le but de contrôler leur émission.

## 1.4 Contrôle de l'émission optique

### 1.4.1 Ajustement pendant la croissance

Tel que nous l'avons vu à la section précédente, le fait que les BQ InAs/InP soient caractérisées par un spectre de PL à pics multiples provient de l'inhomogénéité en taille des BQ et de leur forme pyramidale tronquée. Ces caractéristiques sont directement reliées aux phénomènes physiques entrant en jeu lors de la fabrication de ces structures par hétéroépitaxie. L'hétéroépitaxie consiste à faire croître une couche monocristalline dont le paramètre de maille ($a_R$) diffère de celui du substrat ($a_S$), de sorte que le réseau périodique de la couche s'adapte à celui du substrat pour engendrer une relation cristallographique unique. Or, en présence d'un désaccord de maille $\varepsilon = (a_R - a_S) / a_S$ entre le matériau du substrat et la couche déposée, trois modes de croissance se distinguent, à savoir, (*i*) la croissance couche par couche, communément appelée la croissance Frank-

van der Merwe (FM), (*ii*) la croissance par couche et îlots, appelée Stranski-Krastanow (SK) et (*iii*) la formation d'îlots appelée Volmer-Weber (VW). Un schéma de diagramme de phase résumant les différents modes de croissance en fonction de l'épaisseur de la couche déposée $h$ et de $\varepsilon$ est présenté à la Figure 1.11. Dans le cas du système InAs/InP, où $\varepsilon$ est de 3.1 % [39], les premières couches déposées s'accommodent élastiquement au paramètre du substrat par la formation d'une couche sous contrainte parfaitement plane, communément appelée couche de mouillage (CM). Cependant, lorsque l'épaisseur de la couche déposée augmente, l'énergie de déformation élastique devient si grande qu'il existe une épaisseur critique ($h_c$) au-delà de laquelle il devient énergiquement favorable de relaxer les contraintes via la formation d'îlots tridimensionnels de tailles et de formes plus ou moins homogènes. Notons que le système peut éventuellement avoir recours à d'autres mécanismes de relaxation, tel l'interdiffusion atomique aux interfaces et la formation de dislocations ($R_2$) [14,40]. En somme, la formation des îlots d'InAs sur l'InP résulte de l'auto-organisation de la matière lors de l'hétéroépitaxie.

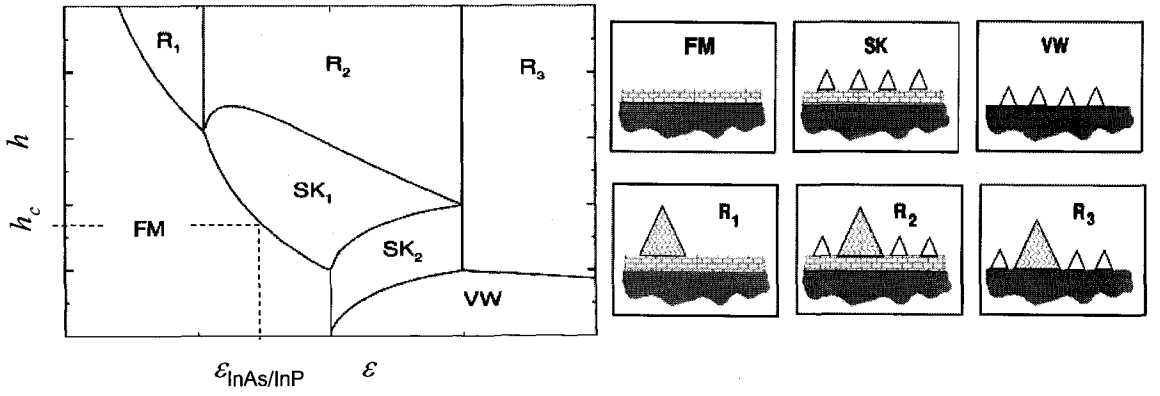



Figure 1.11 : Diagramme de phase des modes de croissance en tenant compte de la couche de mouillage et de la présence d'îlots avec et sans dislocations. Schéma adapté des travaux de Daruka *et coll.* [14].

Afin d'engendrer le confinement quantique nécessaire à l'émission optique de ces structures, les îlots d'InAs auto-assemblés doivent être recouverts d'une couche encapsulante d'InP. Or, telle qu'exposée par Poole *et coll.* [41], cette étape d'encapsulation engendre une modification importante de la forme des îlots. Lors du dépôt de l'InP, il y a un échange rapide des atomes d'As et de P à la surface des îlots, créant ainsi une surface composée d'InAsP. Toutefois, la relaxation dans la partie supérieure des îlots fait en sorte que la croissance d'InP y est énergiquement non favorable. Tel que schématisé à la Figure 1.12, les atomes d'InP à la surface des îlots migrent vers l'extérieur, transformant ainsi les îlots arrondis en pyramides tronquées.

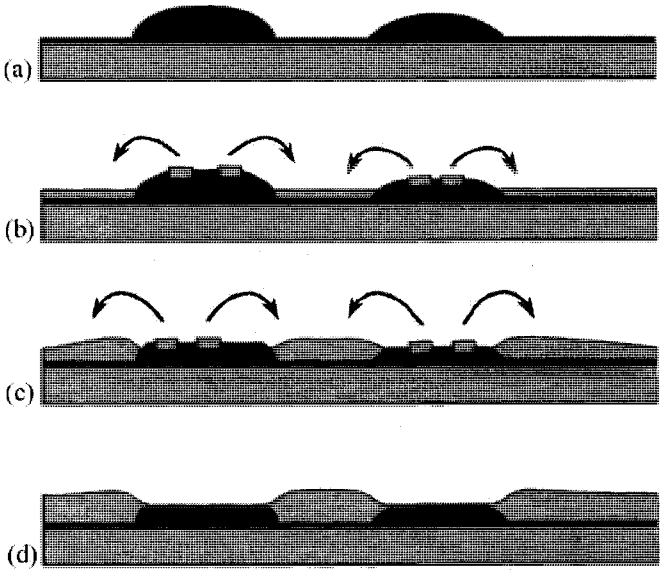
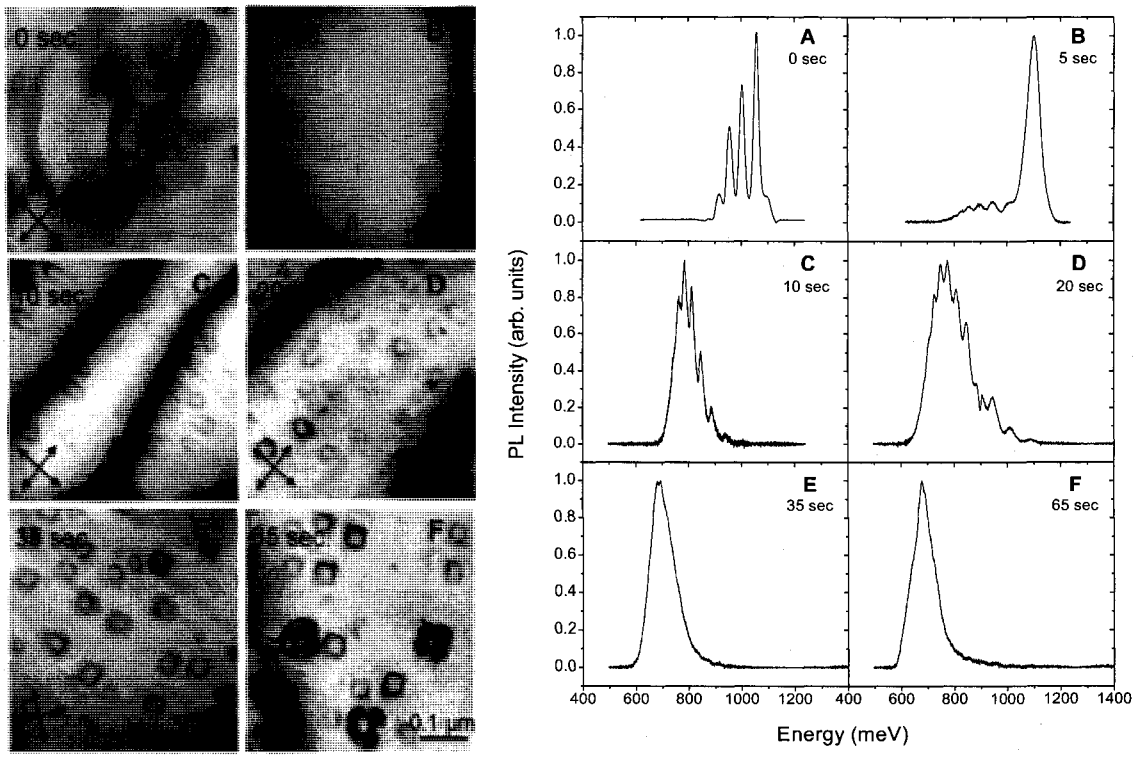



Figure 1.12 : Étapes de modification des îlots d'InAs au cours de leur recouvrement avec de l'InP telles que proposées par Poole *et coll.* [41]. (a) État initial des BQ d'InAs, (b) formation d'InP à la surface des BQ par échange As-P avec le gas ambiant et migration de l'InP à la surface des îlots vers l'InP adjacent, (c) aplanissement des îlots suite à la migration de l'InP et (d) formation d'un anneau d'InP autour des BQ stoppant le processus de migration.

L'élément majeur à retenir ici est que la formation des BQ InAs/InP est un processus naturel qui découle des lois thermodynamiques et cinétiques dirigeant la croissance épitaxiale. Grâce à la maîtrise des paramètres physiques régissant l'auto-organisation de la matière et l'interdiffusion des éléments V à la surface, les propriétés intrinsèques des BQ peuvent ainsi être contrôlées. Peu importe la technique utilisée pour faire la croissance, les atomes ou molécules sont acheminés à la surface d'un substrat et sont en grande majorité adsorbés à la surface. Ces adatomes sont alors soumis à un ensemble de phénomènes physiques : (*i*) diffusion, (*ii*) germination, (*iii*) attachement et (*iv*) désorption. Le subtil dosage de ces divers phénomènes via la modification des paramètres de croissance peut permettre le contrôle des régimes de croissance exposé précédemment. Les propriétés structurales, notamment la composition, la taille, la forme et la densité surfacique, des BQ InAs/InP peuvent être ajustées en fonction des paramètres de croissance tels la température de dépôt [42], le taux de croissance de l'InAs [43], la quantité de matériau déposé [44], le taux de croissance de la couche d'encapsulation [41,45] le temps d'interruption de croissance [25,46], l'orientation et la nature du substrat [25,47-50] ainsi que la surpression d'élément V [51,52].




(a) (b)

Figure 1.13 : (a) Évolution de la morphologie telle qu'observée en vue plane par microscopie électronique en transmission et (b) évolution du spectre de PL en fonction du temps d'interruption de croissance, d'après Poole *et coll.* [25]. Les temps d'interruption sont indiqués dans les coins supérieurs des figures.

À titre d'exemple, nous présentons à la Figure 1.13 l'influence du temps d'interruption de croissance sur l'évolution de la morphologie et les propriétés d'émission optique de BQ InAs/InP crues par épitaxie par faisceau chimique, telle que présentée par Poole *et coll.* [25]. Pour des temps courts jusqu'à 5 s, la surface de la couche d'InAs est relativement plane, contenant quelques terrasses engendrées par des fluctuations d'épaisseur de 1 MC. Pour des temps > 20 s, on observe la formation de structures allongées suivant la direction $[1\bar{1}0]$ qui progressivement se développent en BQ de forme circulaires. Dans ces conditions, le spectre de PL est composé de pics multiples confirmant la présence de terrasses et de BQ de tailles variables. On peut noter que la position des pics ne varie pratiquement pas d'un échantillon à un autre ce qui laisse

supposer que l'intensité relative des différents pics est une mesure du poids statistique de chaque famille d'îlots associée à une épaisseur donnée. Pour des temps d'interruption de l'ordre de 65 s, la distribution de taille des BQ augmente significativement. Le spectre de PL évolue conséquemment ; l'inhomogénéité des différents pics augmente et leur superposition résulte en un seul pic d'émission étendue.

La grande limitation de l'ajustement des propriétés d'émission optique des BQ via les paramètres de croissance réside dans le fait que la couche déposée recouvre la totalité de la surface. Pour obtenir une sélectivité spatiale de l'énergie d'émission sur un même substrat à l'aide des paramètres de croissance, différentes options s'offrent à nous : (*i*) la microfabrication sélective des différentes composantes et (*ii*) l'épitaxie sélective. Dans le premier cas, la couche initialement déposée est enlevée par processus de gravure dans des régions définies du substrat où une nouvelle couche mince y est déposée selon les conditions de croissance désirées [53,54]. Par cette technique, on peut même modifier complètement le confinement en utilisant différents matériaux semi-conducteurs comme barrière à l'hétérostructure [55-57]. Par contre, cette méthode nécessite évidemment plusieurs cycles de croissance épitaxiale afin de créer chacune des différentes composantes, ce qui résulte en des coûts et des temps de fabrication très élevés. Dans le second cas, la topographie du substrat est modifiée avant la croissance en employant conjointement des techniques de lithographie avec techniques de gravure chimique ou physique par bombardement ionique [58-65]. Les différentes orientations cristallines, les rugosités de surface et les différences de compositions, en plus de la présence de plates-formes et de tranchées, influencent la cinétique de croissance menant ainsi à des structures aux propriétés physiques et optiques différentes. Toutefois cette méthode, bien que prometteuse, n'en est qu'à ses débuts. Elle est surtout utilisée pour l'analyse de BQ isolées [66,67] ou pour créer des réseaux de BQ [61-65]. Étant donné les limitations des paramètres de croissance sur l'ajustement spatial de l'émission des hétérostructures semi-conductrices, les techniques d'ajustement post-croissance sont plus appropriées à la fabrication de circuits optoélectroniques intégrés.

### 1.4.2 Ajustement post-croissance

Dans une hétérostructure semi-conductrice à confinement quantique, les niveaux d'énergie des électrons et des trous et, par conséquent, la longueur d'onde du photon émis lors de leur recombinaison, dépendent des valeurs d'énergie de bande interdite des matériaux constituant l'hétérostructure. Or, la bande interdite des alliages de semi-conducteurs peut être modifiée – à l'intérieur des limites intrinsèques des matériaux choisis – en variant la composition chimique des différents constituants : c'est ce qu'on appelle l'ingénierie des bandes interdites. La Figure 1.14 résume les valeurs d'énergie de bande interdite et les paramètres de mailles des principaux alliages pouvant être formés à partir de composés binaires. Par exemple, l'ajout de phosphore en substitution à l'arsenic dans le InAs a pour effet de réduire le paramètre de maille du réseau et d'augmenter l'énergie de la bande interdite.

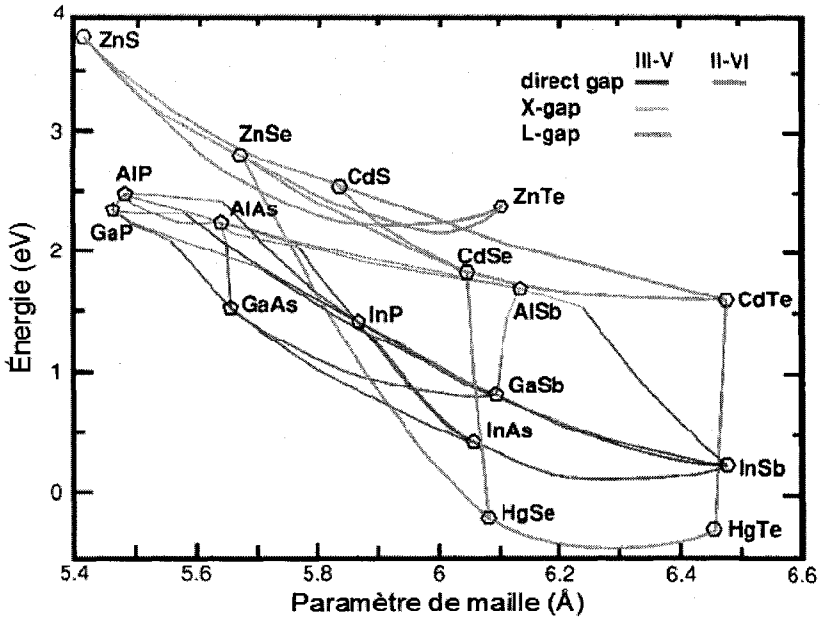



Figure 1.14 : Énergie de bande interdite en fonction du paramètre de maille pour divers semi-conducteurs et leurs alliages.

De manière pratique, l'ingénierie de bande interdite après la croissance consiste à faire varier le profil de concentration des constituants de l'hétérostructure en faisant intervenir le processus d'interdiffusion atomique entre la structure quantique et le matériau environnant. Tel que schématisé à la Figure 1.15, la modification du profil de composition altère le profil de confinement des porteurs de charges, de sorte que l'énergie des électrons (trous) au sein de la structure quantique interdiffusée augmente (diminue). Il y a donc une augmentation de l'énergie de transition e1-hh1 et par conséquent un décalage vers le bleu de l'émission. L'ajustement spatial de la longueur d'onde d'émission s'obtient alors par le contrôle de l'interdiffusion des atomes dans des régions précises de la structure, ce qui nécessite une excellente compréhension de la physique sous-jacente à la diffusion des atomes.

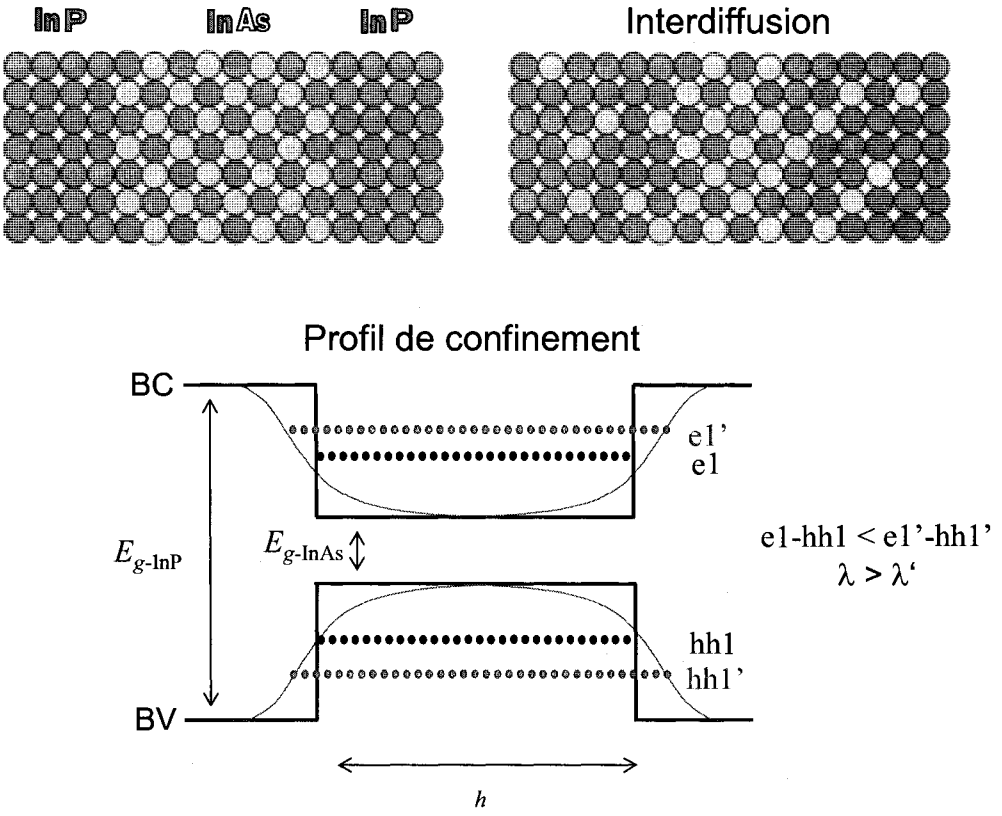



Figure 1.15 : Modification de l'interface et du profil de confinement lors de l'interdiffusion des atomes dans une hétérostructure quantique

## 1.5 Conclusion

En somme, les BQ InAs/InP sont particulièrement intéressantes pour les applications en télécommunications optiques en raison de leur confinement quantique 0D et de leur émission étendue dans la gamme de longueurs d'onde autour de 1.5 μm. Plus précisément, elles sont caractérisées par des spectres d'émission larges composés de divers pics correspondant aux transitions e1-hh1 de différentes familles de BQ variant en termes de nombre entier de MC. L'ajustement des paramètres de croissance permet jusqu'à un certain point de contrôler la taille, la forme et la distribution de tailles des BQ, et par conséquent, leurs propriétés d'émission optique. Néanmoins, la fabrication de circuits optoélectroniques intégrés et de sources à ultra-large bande nécessite un ajustement spatialement sélectif des propriétés d'émission. Cet ajustement est réalisable notamment par l'exploitation de l'ingénierie des bandes interdites en faisant appel à l'interdiffusion atomique. Ceci requiert toutefois une excellente connaissance des principes de base de la diffusion dans les solides. Ces aspects sont abordés au chapitre suivant.

# CHAPITRE 2

## Principes physiques et techniques d'interdiffusion

### *2.1 Introduction*

Dans ce chapitre, nous présentons les principes de base associés à la diffusion dans les solides selon deux types d'approche, macroscopique et microscopique. L'approche macroscopique fournit un cadre général à la compréhension du flux de particules et leur profil de concentration en termes de forces motrices et de coefficients de diffusion phénoménologiques. L'approche microscopique, quant à elle, déploie un cadre à la compréhension des coefficients de diffusion phénoménologiques en décrivant les différents mécanismes de diffusion en termes de défauts dans les cristaux et fréquence de saut atomique. Une fois ces bases exposées, nous serons en mesure de décrire les particularités des différentes techniques d'interdiffusion spatialement sélectives nécessaires à la fabrication de composantes optoélectroniques intégrées et de sources ultra-accordables. Enfin, nous effectuerons une revue des connaissances actuelles en matière d'interdiffusion pour les systèmes de boîtes quantiques In(Ga)As/GaAs et InAs/InP. Cette synthèse nous permettra de préciser les objectifs généraux de cette thèse.

## 2.2 *Physique de la diffusion*

### 2.2.1 Approche macroscopique

De manière générale, les processus de transport résultent d'une force nette générant un flux de particules (molécules, atomes, ions, défauts ponctuels, électrons libres, trous électroniques, etc...) dans le but de retrouver un état stable. Or, un flux de particules peut être le résultat de différentes forces motrices, à savoir, les gradients de potentiel électrique, de contraintes élastiques ou de composition chimique. Dans le cas relatif à cette thèse, le flux atomique découle essentiellement du gradient de composition chimique aux interfaces des hétérostructures.

La théorie mathématique de la diffusion atomique dans les milieux isotropes est basée sur l'hypothèse que le flux de la substance diffusante ($J$) est proportionnel au gradient de concentration de particules ($c$), c'est la première loi de Fick :

$$\vec{J} = -D\nabla c\,. \tag{2.1}$$

L'équation (2.1) illustre bien le fait que le système tend à uniformiser la concentration de chaque élément en dirigeant le flux de particule vers la région de plus faible concentration. La proportionnalité entre le flux et le gradient de concentration est définie par le coefficient de diffusion ($D$), aussi appelé diffusivité, qui suit généralement une relation d'Arrhénius

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \tag{2.2}$$

où $E_a$, $D_0$ et $k_B$ sont respectivement l'énergie d'activation, la constante de diffusion (ou préfacteur) et la constante de Boltzmann. En régime non permanent, c'est-à-dire lorsque le flux de particules varie dans le temps ($t$), la première loi de Fick doit être complétée par une équation de bilan ou de continuité $\nabla \cdot \vec{J} = -\partial c/\partial t$, ce qui donne

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot \left(D\nabla c\right). \tag{2.3}$$

On peut souvent faire l'hypothèse que la diffusivité est une variable indépendante du temps, de la direction et de la concentration de sorte que l'équation (2.3) devient

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\nabla^2 c\,. \tag{2.4}$$

L'équation (2.4) est généralement connue sous le nom de la seconde loi de Fick. Combinée aux conditions initiales et limites du système, elle permet la résolution du profil de concentration en fonction du coefficient de diffusion, de la position et du temps. Dans ce qui suit, nous présentons les solutions de problèmes de diffusion pertinents dans le cadre de cette thèse.

Tout d'abord, nous considérons le cas d'une source plane infinitésimale dans un volume infini. Ce problème de diffusion, tout comme celui d'une source linéaire dans un plan infini, est équivalent au problème de diffusion d'une source ponctuelle sur une ligne infinie. Ces différents systèmes sont schématisés à la Figure 2.1. Dans chacun des cas, la diffusion se produit essentiellement dans une seule dimension.

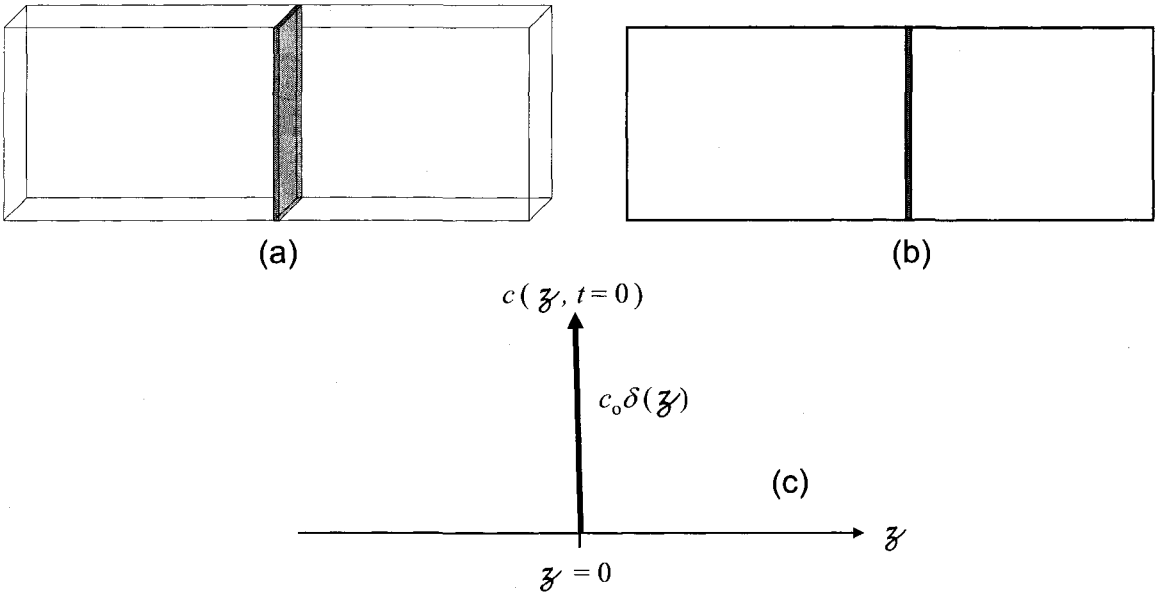



Figure 2.1 : Illustrations schématiques (a) d'une source plane ponctuelle dans un volume infini, (b) d'une source linéaire ponctuelle dans un plan infini et (c) d'une source ponctuelle sur une ligne infinie.

La solution de l'équation (2.4) pour un problème de diffusion d'une source ponctuelle à une dimension (Figure 2.1 (c)) est donnée par

$$c(z,t) = \frac{n_d}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left( -\left( \frac{z}{\sqrt{4Dt}} \right)^2 \right). \tag{2.5}$$

où $z$ est la position par rapport à la source et $n_d$ est le nombre total de particules dans la source. Cette dernière expression constitue un résultat important souvent utilisé pour la détermination du profil de concentration dans d'autres géométries plus complexes via la méthode de superposition [68]. Il est commun d'exprimer le degré d'interdiffusion en terme de longueur de diffusion $L$ définie telle que

$$L = \sqrt{4Dt}\,. \tag{2.6}$$

À titre d'illustrations, nous présentons à la Figure 2.2 la solution d'un problème de diffusion simple dans une dimension telle que prédite par l'équation (2.5) en fonction de la longueur de diffusion. On peut voir que qu'au fur et à mesure que $L$ augmente, le profil de diffusion s'étend et la valeur au centre diminue.

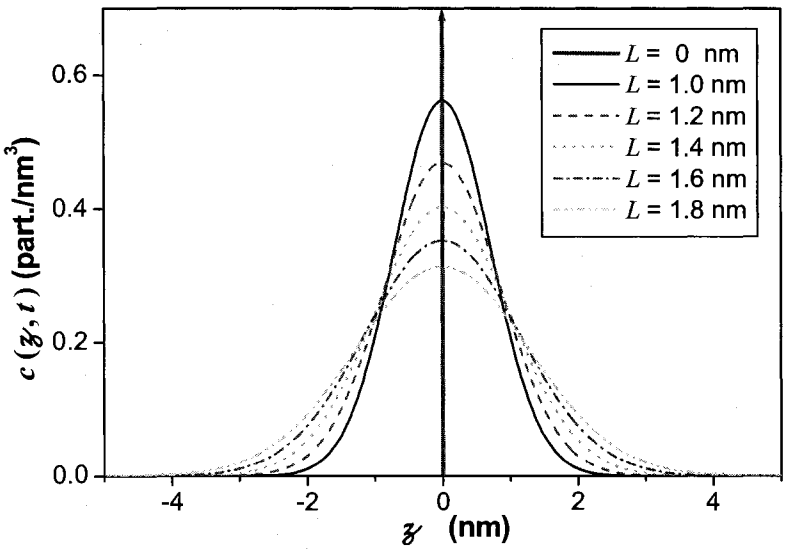



Figure 2.2 : Profil de concentration d'une source plane ponctuelle dans un milieu infini en trois dimensions en fonction de la longueur de diffusion pour $n_d = 1$ part./nm$^2$.

Un autre exemple pertinent de diffusion dans le cadre de cette thèse est celui d'une couche plane finie dans un volume infini, correspondant à un puits quantique dans une matrice. Tel qu'illustré à la Figure 2.3, ce système est analogue à la diffusion d'une source plane finie dans un plan infini ou une source de longueur $h$ dans une dimension. Pour l'ensemble de ces systèmes, la solution de l'équation (2.4) est donnée par [68]

$$c(z,t) = \frac{c_0}{2}\left[ erf\left(\frac{z+h/2}{L}\right) + erf\left(\frac{h/2-z}{L}\right)\right], \tag{2.7}$$

où $c_0$ est la concentration initiale de particule dans la source. La dépendance du profil de concentration avec la longueur de diffusion est illustrée à la Figure 2.4 pour $h = 5$ nm et $c_0 = 1$. On remarque que lorsque $L > 1.5$ nm, la diffusion affecte non seulement les interfaces, mais également la concentration au centre de la structure.

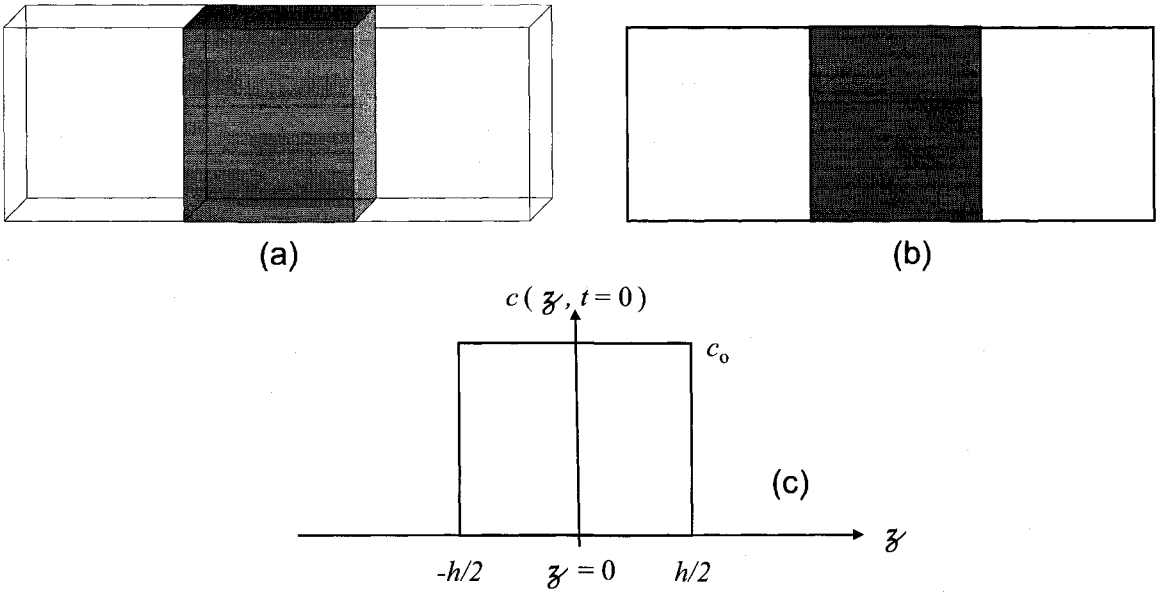



Figure 2.3 : Illustrations schématiques (a) d'une couche plane finie dans un volume infini, (b) d'une source plane finie dans un plan infini et (c) d'une source de longueur $h$ sur une ligne infinie.

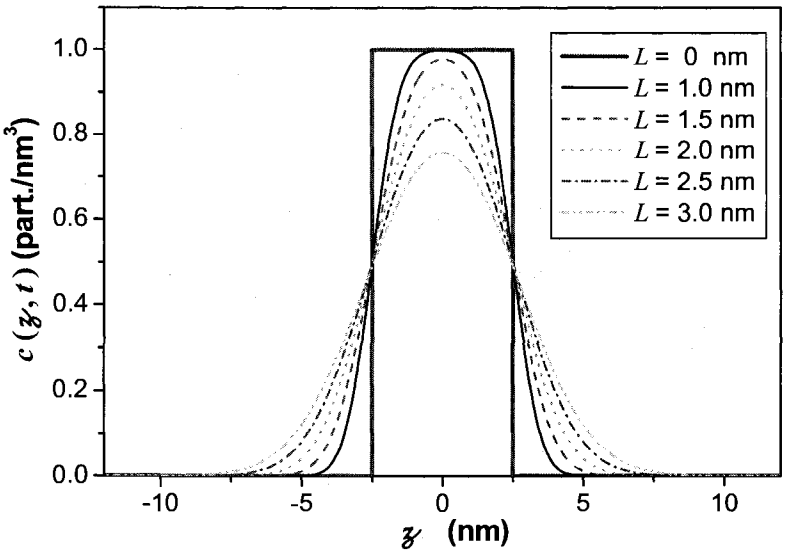



Figure 2.4 : Profil de concentration d'une couche mince de dimension finie dans un volume infini en fonction de la longueur de diffusion pour $h = 5$ nm et $c_0 = 1$ part./nm$^3$.

Il est important de rappeler ici que les expressions précédentes on été obtenues en supposant que le coefficient de diffusion $D$ est une variable indépendante du temps, de la concentration et de la direction. Cependant, il est possible que la diffusivité soit fonction du temps en raison, par exemple, d'une variation de la concentration de défauts promouvant la diffusion. Les problèmes de ce type peuvent facilement être résolu en appliquant le changement de variable $\tau_D = \int_0^t D(t')dt'$ de sorte que l'équation (2.3) devient $\partial c/\partial \tau_D = \nabla^2 c$ . De plus, si les conditions aux frontières du système sont invariables sous ce changement de variable, les solutions déterminées dans l'hypothèse d'une diffusivité constante demeurent valides avec

$$L = \sqrt{4\int_0^t D(t')dt'} \tag{2.8}$$

en remplacement de l'équation (2.6). Lorsque le coefficient de diffusion dépend de la direction ou de la concentration, le traitement des équations de diffusion est beaucoup plus complexe que dans le cas précédent. La théorie mathématique de la diffusion atomique dans les milieux anisotropes se fait par une analyse matricielle des différents

paramètres, tandis que lorsque le coefficient de diffusion dépend de la concentration, l'analyse de Boltzmann-Matano permet la détermination de $D$ par des moyens graphiques à partir du profil de concentration expérimental. Ces méthodes d'analyse ne seront pas employées dans le cadre de cette thèse et par conséquent nous allons nous affranchir de les détailler ici. Toutefois, nous suggérons aux intéressés de consulter les ouvrages suivants [69,70].

La compréhension de la dépendance de la diffusivité vis-à-vis le temps, la concentration et la direction se fait via la compréhension de la diffusion à l'échelle atomique. Ceci nous amène donc à la prochaine section où nous abordons la physique de la diffusion dans les solides via une approche microscopique. Nous exposons les différents mécanismes atomiques fondamentaux de diffusion qui assurent le déplacement des atomes dans la structure et nous les mettons en lien avec les relations explicitées ci-haut.

### 2.2.2 Approche microscopique

Au point de vue atomique, la diffusion dans les solides résulte de sauts individuels des atomes et/ou des défauts ponctuels dans le solide. Les différents mécanismes fondamentaux de diffusion atomique sont résumés à la Figure 2.5. Premièrement, il existe le mécanisme d'échange et d'anneau (*i*) où deux (ou trois) atomes voisins peuvent changer de positions dans le réseau cristallin dans un mouvement de rotation autour d'un centre commun. Deuxièmement, il y a le mécanisme de diffusion par lacunes (*ii*) où un atome peut passer d'un site du réseau à une lacune voisine, faisant apparaître une lacune au site qu'il vient de quitter. En se déplaçant à travers le cristal, la lacune engendre alors la diffusion des atomes. Troisièmement, il existe le mécanisme de diffusion par interstitiels (*iii*). Dans ce cas, les atomes occupant des sites interstitiels peuvent se déplacer dans le réseau en sautant littéralement sur des sites interstitiels voisins. Lorsque la taille des interstitiels est comparable à celle des atomes du réseau, on observe plutôt le mécanisme d'interstitialité (*iv*) ou de « *kick-out* ». Dans ce cas, les interstitiels se

déplacent sur des sites normaux du réseau en poussant les atomes voisins dans des sites interstitiels. La dominance d'un certain mécanisme par rapport à un autre dépend d'un grand nombre de facteurs, incluant la structure du réseau, la nature des liens dans le cristal, la taille, la charge et le site cristallin préférentiel de l'espèce diffusante.

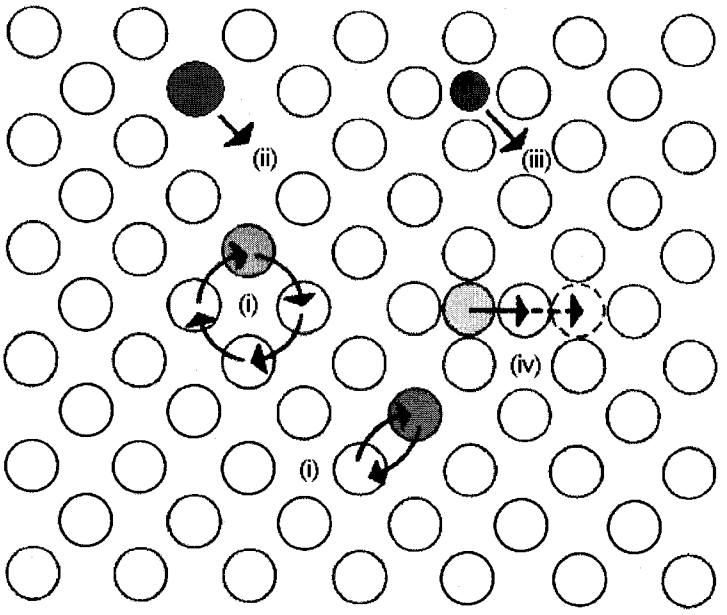



Figure 2.5 : Description des mécanismes de diffusion atomique : (*i*) anneau, (*ii*) lacune, (*iii*) interstitiel et (*iv*) interstitialité.

Maintenant que nous avons exposé les différents mécanismes atomiques fondamentaux au coeur de la diffusion, il y a lieu d'exprimer les constantes introduites dans les équations de Fick en fonction de quantités physiques décrivant ces processus élémentaires. Pour y arriver, on peut considérer que pour se mouvoir, un interstitiel (ou une lacune) doit surmonter une barrière de potentiel de migration d'énergie $E^m$ créée par ses plus proches voisins. Ceci est grossièrement schématisé à la Figure 2.6 dans le cas d'un atome diffusant sur une surface en une dimension.

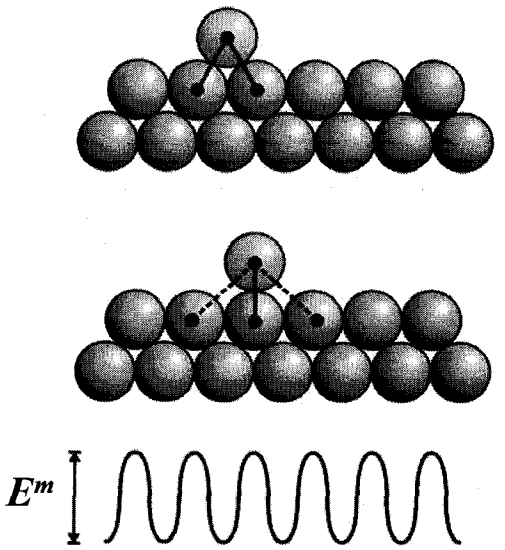



Figure 2.6 : Schéma en une dimension du déplacement d'un atome en une dimension, dont chaque atome produit une barrière de potentiel.

Sous l'effet d'une force nette, le mouvement d'un défaut suivra une marche avec une fréquence de saut $\Gamma'$ donnée par

$$\Gamma' = \nu \exp\left(\frac{E^m}{k_B T}\right), \tag{2.9}$$

où $\nu$ est la fréquence caractéristique de saut et $E^m$ est l'énergie de migration de la particule. La diffusivité microscopique du défaut $D'$ est reliée à la fréquence de saut par la relation générale suivante [68],

$$D' = \frac{n_{\mathrm{nn}} \Gamma' \langle r^2 \rangle \mathrm{f}}{2 d_s}, \tag{2.10}$$

où $n_{\mathrm{nn}}$ est le nombre de plus proches voisins, $r$ est la distance de saut, $d_s$ est la dimensionnalité du système et f est le facteur de corrélation. Or, la diffusivité macroscopique $D$ est une mesure de la diffusion des atomes via l'entremise des défauts. Ainsi, la diffusivité macroscopique totale dépendra de la fraction de sites occupés par les défauts $X$ en plus de leur diffusivité microscopique telle que $D = D' X$.

Sous l'influence d'un recuit thermique à une température $T$, il est commun de supposer que la diffusion atomique se produit via les défauts présents à l'équilibre dans le système. Par exemple, dans le cas où la diffusion est engendrée par les interstitiels à l'équilibre thermodynamique, la fraction de sites occupés par ceux-ci correspond à

$$X_{\text{int}}^{\text{Equ}} = \exp\left(\frac{E_{\text{int}}^{f}}{k_B T}\right), \tag{2.11}$$

où $E_{\text{int}}^{f}$ est l'énergie de formation des interstitiels. En combinant les équations (2.10) et (2.11), la diffusivité macroscopique totale s'écrit

$$D = \frac{n_{\text{nn}} \langle r^2 \rangle \nu \text{f}}{2d_s} \exp\left(\frac{E_{\text{int}}^{f} + E_{\text{int}}^{m}}{k_B T}\right). \tag{2.12}$$

En comparant l'équation (2.12) à l'équation (2.2) précédemment présentée dans le cadre de la diffusion macroscopique, on trouve

$$D_0 = \frac{n_{\text{nn}} \langle r^2 \rangle \nu \text{f}}{2d_s} \quad ; \quad E_a = E_{\text{int}}^{f} + \text{E}_{\text{int}}^{m}. \tag{2.13}$$

Profitons de ce retour au cadre macroscopique afin d'exposer un point important de la diffusion dans les solides. Bien que le gradient de concentration constitue la principale force motrice de la diffusion, dans le cas particulier des hétérostructures sous contraintes, les contraintes élastiques dans le système sont susceptibles d'influencer le flux atomique [68,71]. En fait, un interstitiel dans un cristal est surdimensionné pour l'espace disponible de sorte qu'il agit en tant que centre positif de dilatation causant une expansion de volume. D'un autre côté, une lacune crée un centre négatif de dilatation causant une réduction de volume. Selon l'approche macroscopique, un travail va s'effectuer contre les éléments du champ de contrainte dans le cristal pendant la migration de ces défauts. Prenant en considération le changement de volume $\Delta\Omega$ et le tenseur des contraintes $\boldsymbol{\sigma}$, la première loi de Fick peut s'écrire telle que [68,71]

$$\vec{J} = -D\left(\nabla c - \frac{c\Delta\Omega}{k_B T}\nabla \text{Tr}(\boldsymbol{\sigma})\right). \tag{2.14}$$

Toutefois, telle que suggérée par Aziz *et coll.* [72,73], l'intégration des effets des contraintes dans les équations de Fick n'est peut-être pas aussi simple. De plus, les résultats des auteurs suggèrent que seules les lacunes sont fortement influencées par la présence de contraintes [73]. Il est extrêmement difficile expérimentalement d'élucider les effets des contraintes dans la diffusion. Par exemple, dans le système de PQ $Si/Si_xGe_{1-x}/Si$, la description de l'interdiffusion selon le modèle de Fick résulte en des $E_a$ et $D_0$ dépendants de la concentration des éléments [74-76]. Cette observation a ouvert la porte à de nouvelles hypothèses quant aux phénomènes régissant la diffusion des atomes, notamment que le mécanisme atomique de diffusion change en fonction de la concentration [76]. Or, il est connu que les variations de concentration engendrent une variation du paramètre de maille (Figure 1.14) et donc des variations de contraintes dans le système. De ce fait, l'uniformisation des contraintes dans une hétérostructure pourrait également être une force d'action de la diffusion atomique. Toutefois, il est difficile de découpler expérimentalement ces deux phénomènes et d'isoler indépendamment l'effet des contraintes et de la concentration, ce qui a mené à de nombreux résultats controversés [34,77-81]. Bien que le lien entre la diffusion microscopique et macroscopique soit encore élément de discussion, il existe de nombreuses preuves théoriques [82-84] et expérimentales [85-88] qui font la démonstration des effets des contraintes dans la diffusion, dont diverses techniques d'interdiffusion spatialement sélective. Nous reviendrons d'ailleurs sur ce point au chapitre 5.

## 2.3 Interdiffusion spatialement sélective

Tel que nous l'avons exposé à la section précédente, la diffusion se produit en fournissant l'énergie nécessaire à la formation et à la migration des défauts dans la structure. Techniquement, ceci peut être réalisé via un recuit thermique de la structure en utilisant des fours de hautes puissances. Évidemment, la technique de recuit conventionnelle n'est pas spatialement sélective puisqu'elle chauffe l'ensemble du substrat. La sélectivité spatiale de la diffusion, nécessaire à la fabrication de composantes optoélectroniques intégrées, s'obtient par le contrôle de la création et de la mobilité des défauts dans des régions précises de l'échantillon.

Afin de créer des motifs d'interdiffusion on peut procéder soit par chauffage local de la structure ou par la suppression (ou l'augmentation) sélective de la diffusion pendant le recuit thermique. La suppression de la diffusion se fonde sur des principes physiques empêchant le mouvement des défauts à l'intérieur de la structure pendant le recuit. À l'inverse, l'augmentation de la diffusion s'effectue à partir de diverses techniques faisant appel à l'introduction de défauts ponctuels pour favoriser le déplacement des atomes. Plusieurs techniques d'interdiffusion sélective ont été conçues à partir de ces principes de base telles l'irradiation par laser, l'application de revêtements diélectriques, l'implantation ionique ainsi que l'introduction d'impuretés et défauts de croissance. Ces techniques sont schématisées à la Figure 2.7. Dans les pages qui suivent, nous allons exposer les spécificités de ces différentes techniques d'interdiffusion spatialement sélectives.

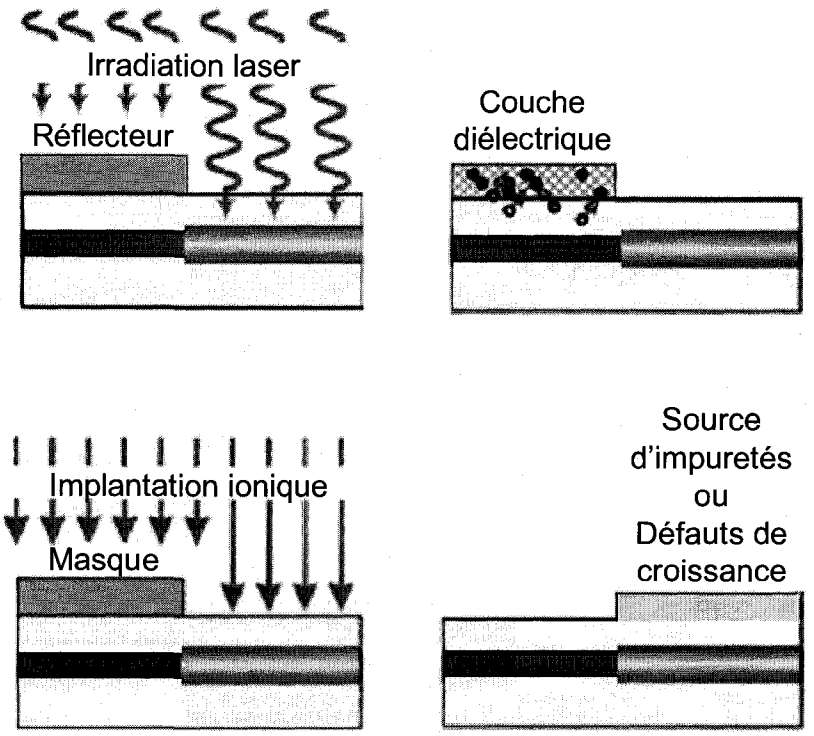



Figure 2.7 : Schéma des techniques d'interdiffusion spatialement sélective : l'irradiation par laser, les revêtements diélectriques, l'implantation ionique, l'introduction d'impuretés et de défauts de croissance.

### 2.3.1 Irradiation par laser

L'irradiation par laser peut être catégorisée selon le type de profil temporel employé, soit en continu ou pulsé. Premièrement, l'irradiation en continu permet le chauffage d'une région particulière de l'échantillon [89-92]. D'un point de vue fondamental, il est généralement supposé que le recuit par laser, comme le recuit conventionnel, produit des lacunes et des interstitiels en équilibre thermodynamique promouvant la diffusion dans la structure [68-70]. Le motif d'interdiffusion peut être tracé directement par le faisceau laser, dont la sélectivité dépend du gradient de température créé au point d'incidence [89,91,93]. Telle que schématisée à la Figure 2.7,

cette technique peut également recourir à des masques métalliques ou diélectriques afin d'obtenir les motifs désirés. La densité d'excitation et le temps d'exposition constituent les principaux paramètres variables de ce traitement. À titre d'illustration, la Figure 2.8 présente le décalage du spectre de PL résultant de l'interdiffusion de BQ InAs/InP en fonction du temps d'exposition pour différente densité d'excitation à 1064 nm tel qu'obtenu par Chia *et coll.* [92]. On remarque qu'une importante densité d'excitation (2 W $mm^{-2}$) est nécessaire afin d'atteindre le seuil d'interdiffusion. Cette importante densité d'excitation, en plus de la faible sélectivité du point d'incidence, restreint malheureusement l'emploi de cette technique à de petites surfaces.

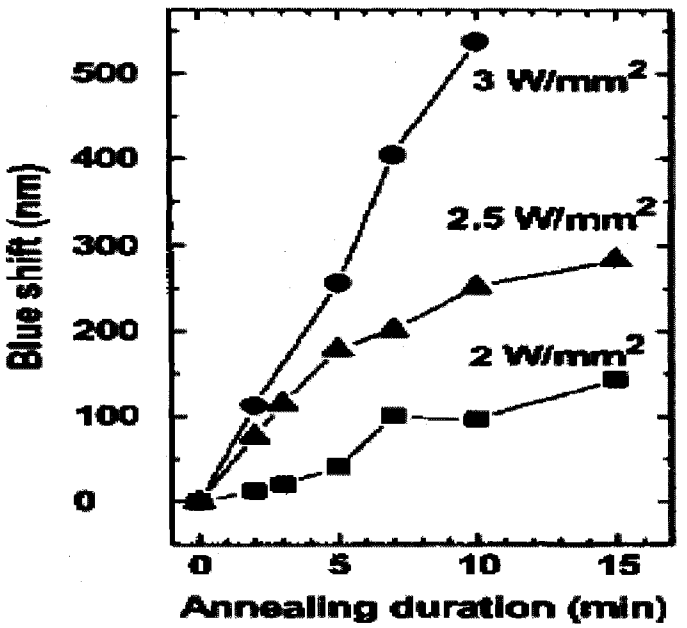



Figure 2.8 : Décalage du spectre de photoluminescence de BQ InAs/InP en fonction du temps d'exposition pour différentes densités d'excitation à 1064 nm. (D'après Chia *et coll.* [92])

À l'opposé de l'irradiation en continu, l'irradiation laser en mode pulsé s'utilise en conjonction avec le recuit conventionnel. Dans ce cas, l'irradiation pulsée peut être employée afin de créer des défauts à la surface stimulant l'interdiffusion [94,95]. Plus

particulièrement, l'irradiation ultraviolet (UV) pulsée mène à la formation d'une couche hétérogène, à savoir un oxyde [96,97] ou un métal [98] suite à la désorption/ablation préférentielle des éléments V à la surface, influençant l'interdiffusion pendant le recuit subséquent. À titre d'exemple, nous présentons à la Figure 2.9 les résultats obtenus par Genest *et coll.* [97] illustrant les effets inhibiteurs de l'oxyde de GaAs créé par irradiation UV pulsé sur l'interdiffusion de puits quantiques AlGaAs/GaAs et InAlGaAs/AlGaAs/GaAs. La technique d'interdiffusion par irradiation laser dans ce régime particulier est analogue à l'emploi de couches diélectriques qui est décrit à la prochaine section. Les paramètres gouvernant l'interdiffusion dans ce régime sont ceux qui régissent la création de défauts et la formation de la couche hétérogène, soient la densité d'excitation, le temps d'exposition, la nature chimique de la surface et de l'environnement ambiant.

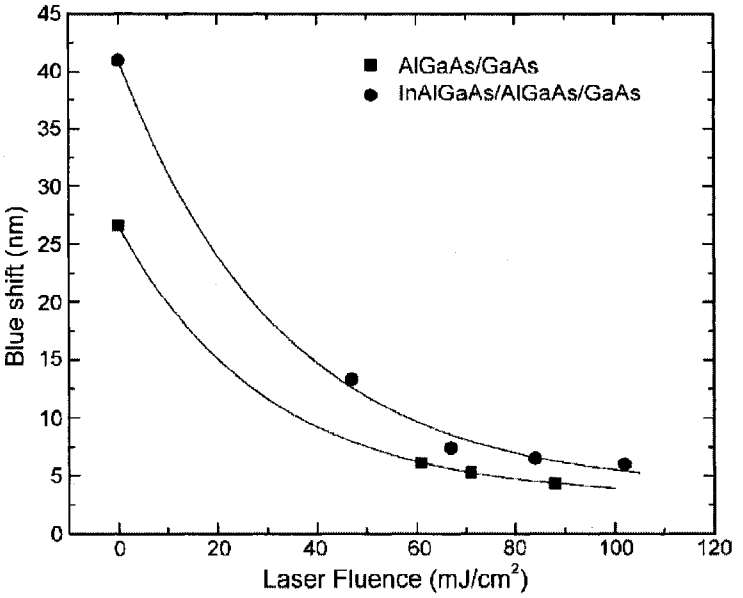



Figure 2.9 : Décalage du spectre de photoluminescence en fonction de la densité d'excitation pour des hétérostructures à base de AlGaAs/GaAs (carré) et InAlGaAs/AlGaAs/GaAs (cercles) après recuit de 30 s à 900 °C. (D'après Genest *et coll.* [97])

### 2.3.2 Encapsulation diélectrique

Lors d'un recuit thermique, une couche diélectrique déposée à la surface d'une hétérostructure peut soit stimuler ou inhiber l'interdiffusion dans la région sous-jacente, dépendamment de la combinaison des matériaux constituant la couche et la surface. Tel qu'illustré à la Figure 2.7, la sélectivité spatiale de cette technique s'obtient à partir du motif dessiné par les différentes couches diélectriques obtenu par procédés de microfabrication. Cette technique joue à la fois sur la création et la mobilité des défauts dans la structure. Premièrement, des défauts sont créés à l'interface entre la couche déposée et le semi-conducteur soit pendant le dépôt de la couche [99] ou lors du recuit thermique [88,100]. Par exemple, pour le système $SiO_2$/GaAs, il a été mis en évidence que les atomes de Ga diffusent préférentiellement dans la couche de $SiO_2$ laissant derrière eux des lacunes qui diffusent à l'intérieur de la structure et stimulent l'interdiffusion [88]. Deuxièmement, en raison de la différence de coefficients de dilatation thermique entre le film diélectrique et la surface semi-conductrice, des contraintes sont produites à l'interface pendant le procédé de recuit thermique [87,88]. Le type de contraintes, qu'elles soient en compression ou en tension, affecte le flux des défauts vers l'extérieur ou l'intérieur de la structure, permettant ainsi de contrôler le degré d'interdiffusion dans la région active de l'hétérostructure.

Les facteurs principaux régissant cette technique sont donc ceux qui affectent la production de défauts, soient la technique de dépôt (par exemple le dépôt par centrifugation (*spin-coating* (SOG)) versus le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)), la nature chimique et les qualités structurales de la couche diélectrique et de la surface semi-conductrice. Ces facteurs ont également un impact sur les coefficients de dilatation thermique des différentes couches qui sont à la source des effets de contraintes. À titre d'illustration, la Figure 2.10 présente le décalage du spectre de PL résultant de l'interdiffusion dans des puits quantiques InGaAs/InGaAsP en fonction du temps de recuit pour différentes combinaisons de matériaux, tel qu'obtenu par Yi *et coll.* [101]. On remarque que la nature du diélectrique influence

considérablement le décalage de l'émission obtenu. Par exemple, pour une surface d'InP, il y a une différence de l'ordre de 80 % entre les décalages obtenus avec le $SiO_2$ et le $SiN_x$. De plus, le contraste relatif de décalage entre que les différents diélectriques change en fonction de la nature de la surface. À la Figure 2.10, on peut noter qu'un moins bon contraste est obtenu entre les différents diélectriques sur l'InGaAs.

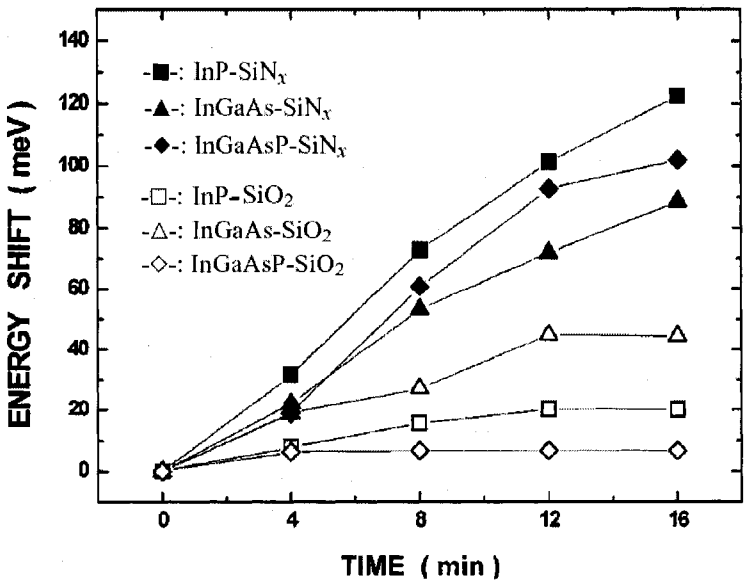



Figure 2.10 : Décalage du spectre de photoluminescence en fonction du temps de recuit thermique à une température de 750 °C pour différentes combinaisons de matériaux constituant la surface et la couche diélectrique. (D'après Yi *et coll.* [101])

### 2.3.3 Implantation ionique

L'implantation ionique, avec l'aide de masques métalliques ou diélectriques microfabriqués couvrant les régions à demeurer intactes, est également utilisée comme technique d'interdiffusion sélective afin de générer des défauts localisés promouvant la diffusion. En pénétrant la matière, les ions énergétiques produisent sur leur passage des cascades de collisions atomiques, engendrant des défauts ponctuels (interstitiels et lacunes) et leurs complexes (e.g. bilacunes) qui peuvent évoluer pour former des défauts étendus tels que des boucles de dislocations, des macles et dans le cas d'implantation de gaz, des plaquettes et des nanobulles menant éventuellement à des cloques. L'implantation d'ions lourds peut également entraîner la formation de zones et couches amorphes. L'ensemble de ces dommages peuvent agir comme source de défauts ponctuels à mesure qu'ils relaxent et recristallisent, ce qui peut se produire sur un grand intervalle de températures de recuit. Le type de dommage, sa concentration et sa distribution en profondeur dépendent de l'énergie des ions et de la masse des ions implantés, de la structure cristalline de la cible ainsi que du type et de la force des liens entre les atomes qui la constitue, de la fluence et de l'angle d'incidence du faisceau d'ions, ainsi que de la température du substrat. Afin de brièvement d'illustrer cette dépendance, la Figure 2.11 présente pour différents matériaux la densité intégrée de défauts normalisée ($N_d/N_d^{max}$) estimée par canalisation en fonction de la fluence $\Phi$ pour différentes températures d'implantation $T_I$. Dans ce jargon, il importe de savoir que lorsque le paramètre $N_d/N_d^{max} = 1$, on peut supposer que la couche implantée est entièrement amorphisée. À la Figure 2.11, on peut effectivement constater que pour chaque matériau, l'amorphisation complète de la couche implantée se produit à une fluence spécifique qui dépend de la température d'implantation. On remarque que pour les implantations à température de la pièce, l'InP atteint l'amorphisation à une fluence particulièrement faible. Ceci n'est pas étranger au fait que l'énergie de déplacement des atomes d'In et de P est très faible (entre 2.1-6.6 eV pour l'In et entre 7.7-8.8 eV pour le P) [102,103] comparativement aux autres semi-conducteurs (~15 eV pour le Si et Ge,

et 8.8 eV pour le Ga et 10.1 eV pour le As) [103]. Par ailleurs, la nature exacte des dommages créés par implantation ionique dans l'InP reste à être déterminée. Des simulations ont démontré que dans le Si et le Ge les dommages créés par implantation ionique prennent la forme d'agglomérats de défauts ou cellules amorphes [104]. Plus précisément, dans le cas d'implantation de Si de 10 keV dans le Si, 60-70% des défauts se retrouvent sous forme d'agglomérats de plus de 100 défauts, et dans le cas de l'implantation de Ge dans le Ge, cette valeur peut atteindre 94%. Dans le cas de l'implantation de P dans l'InP, étant donné la faible énergie de déplacement, il donc raisonnable de supposer que plus de 90% des défauts prennent la forme de cellules amorphes. Étant donné l'origine incertaine des dommages créés par implantation dans l'InP, les résultats de simulations (e.g. le nombre de lacunes produite par ion incident) obtenus par le célèbre logiciel SRIM (*The Stopping and Range of Ions in Matter*) [105] doivent donc être traités avec prudence.

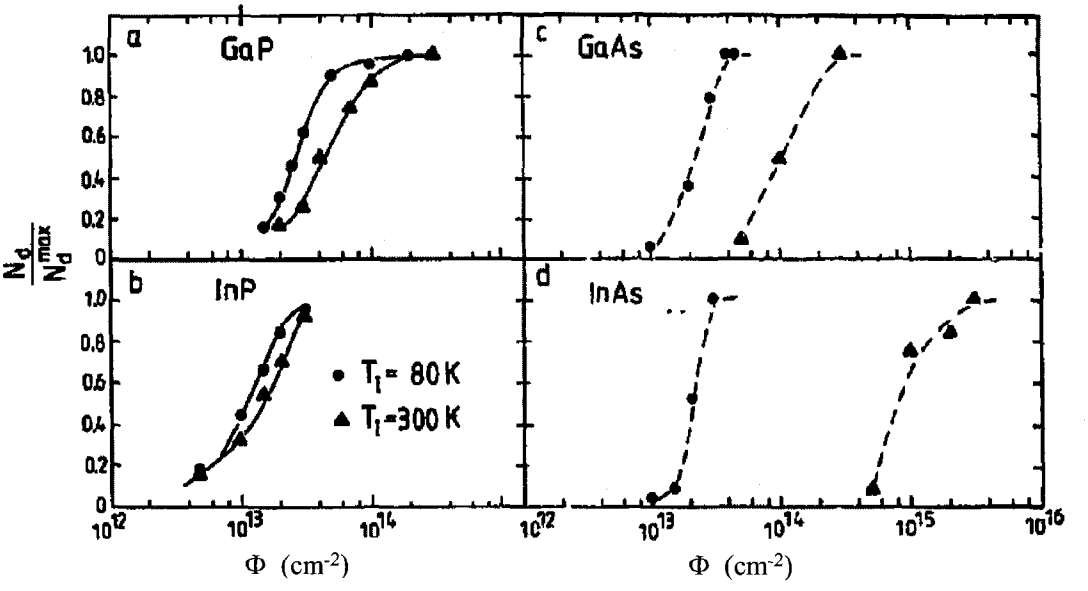



Figure 2.11 : Densité intégrée de défauts normalisée estimée par canalisation en fonction de la fluence pour le (a) GaP, (b) InP, (c) GaAs et (d) InAs implantés avec des ions $Ar^+$ de 200 keV pour $T_I$ = 80 et 300 K. (D'après Wesch [106])

Deux méthodes d'interdiffusion sélective se distinguent en fonction de l'énergie des ions (ou la localisation des dommages par rapport à la zone active) : le mixage ionique et l'interdiffusion stimulée via les défauts générés par les dommages d'implantation. Tout d'abord, dans le mixage ionique, l'implantation d'ions à haute énergie permet de localiser les ions implantés au sein de la zone active, donc de créer des collisions permettant de mélanger directement les atomes au sein des hétérostructures et de créer une large bande de dommages favorisant l'interdiffusion lors du recuit thermique subséquent. Cette technique est avantageuse dans le cas où la mobilité des défauts générés dans le matériau est faible, comme dans le cas d'hétérostructures à bases de GaAs [107,108]. En effet, tel que présenté à la Figure 2.12, l'obtention d'un décalage significatif du spectre de PL dans les puits quantiques InGaAs/GaAs est en accord avec le nombre de lacunes créées dans la région active, tel qu'estimé par les simulations SRIM [109].

Malheureusement, puisque qu'une large bande de dommages est créée près de la région active générant ainsi des sites de recombinaisons non-radiatifs, le mixage ionique détériore significativement l'efficacité optique des dispositifs électroluminescents [110]. Par conséquent, la création de dommages au sein d'une couche sacrificielle (enlevée après interdiffusion, avant la fabrication du dispositif) est préconisée pour les applications [111]. Si la mobilité des défauts générés par les dommages d'implantation dans le matériau est relativement grande, les dommages de surface induits par implantation ionique à basse énergie peuvent fournir une source suffisante de défauts favorisant l'interdiffusion lors du recuit subséquent. Cette technique est notamment appropriée pour l'interdiffusion d'hétérostructures à base d'InP [109,112,113]. Tel que présenté à la Figure 2.12, un décalage significatif du spectre de PL peut être obtenu au sein de ces structures même si le nombre de lacunes estimé dans la région active est nul, témoignant la grande diffusivité des défauts relâchés par les dommages créés par implantation dans l'InP.

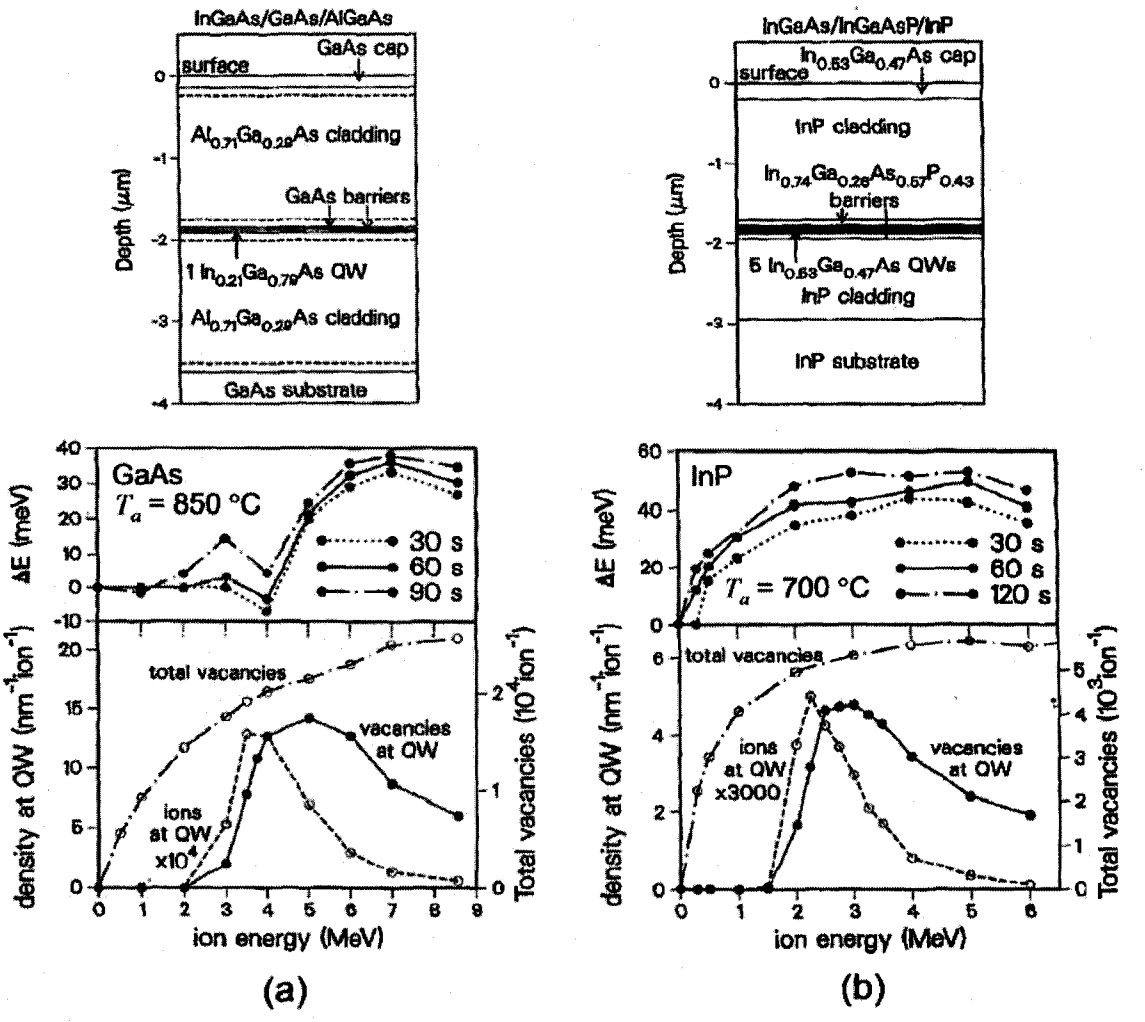



Figure 2.12 : Décalage du spectre de photoluminescence et densité de lacunes en fonction de l'énergie des ions pour des structures respectivement à base de (a) GaAs et (b) d'InP. Les deux structures ont été implantées avec $2.3 \times 10^{13}$ $As^{+}$ $cm^{-2}$ à 200 °C. Les structures à base de GaAs et d'InP ont respectivement été recuites à des températures de 850 et 700 °C. (D'après Poole *et coll.* [109])

### 2.3.4 Introduction d'impuretés et défauts de croissance

L'introduction localisée d'impuretés peut être utilisée pour obtenir une interdiffusion spatialement sélective. En effet, une grande concentration d'impuretés introduites par diffusion à partir d'une source externe augmente la diffusion atomique pendant le recuit à haute température [114-116]. Évidemment, cette technique tend à disparaître car les grandes concentrations d'impuretés nécessaires à favoriser l'interdiffusion des hétérostructures dégradent significativement les performances des dispositifs. De ce fait, on aura plutôt recours aux défauts intrinsèques dans les matériaux afin de promouvoir l'interdiffusion. Or, une source importante de défauts ponctuels peut être introduite au sein de couches épitaxiales en réduisant considérablement la température de croissance. En effet, il a été démontré que l'InP [117] et le GaAs [118-121] déposés à basse température sont légèrement non-stoechiométrique, soit plus riche en éléments du groupe V présents sous forme d'anti-sites. Il a été suggéré que lors du recuit thermique, ces anti-sites se dissocient pour libérer des interstitiels [118,122,123] qui migrent dans la structure. Ainsi, l'interdiffusion peut être favorisée par l'introduction de couches épitaxiales crues à basse température [118,124-134]. Afin de mettre tout cela en évidence, la Figure 2.13 présente le décalage du spectre de PL résultant de l'interdiffusion dans des puits quantiques $In_{0.76}Ga_{0.24}As_{0.85}P_{0.15}/In_{0.76}Ga_{0.24}As_{0.52}P_{0.48}$ en fonction de la température de croissance de la couche sacrificielle d'InP. On peut voir que l'interdiffusion augmente avec la diminution de la température de croissance de la couche d'InP.

Afin d'obtenir une interdiffusion spatialement sélective, on peut contrôler l'apport en défauts ponctuels libérés en réglant par gravure chimique l'épaisseur de la couche sacrificielle crue à basse température [130]. Ceci est illustré à la Figure 2.14 à partir des résultats de Gordon *et coll.* [130]. Maintenant que nous avons exposé les principes de base des différentes techniques d'interdiffusion sélective, la prochaine section se consacre à faire l'état des connaissances en matière d'interdiffusion dans les systèmes de BQ In(Ga)As/GaAs et InAs/InP.

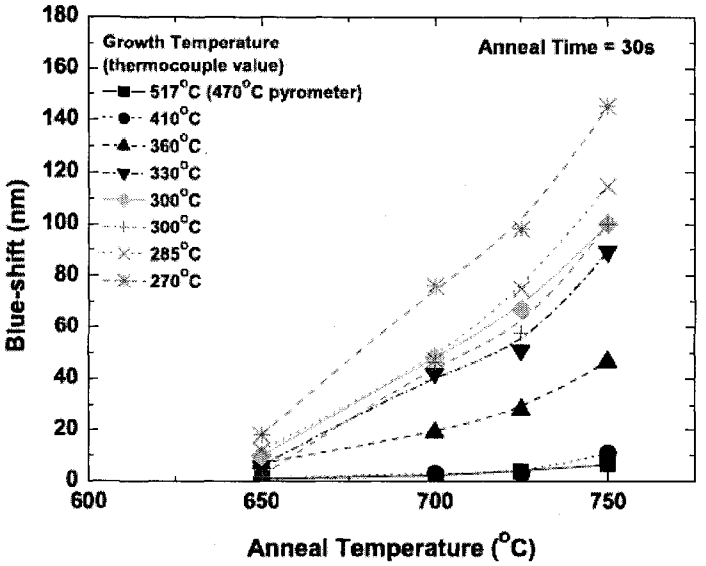



Figure 2.13 : Décalage du spectre de photoluminescence résultant de l'interdiffusion dans des puits quantiques $In_{0.76}Ga_{0.24}As_{0.85}P_{0.15}/In_{0.76}Ga_{0.24}As_{0.52}P_{0.48}$ en fonction de la température de recuit pour différentes températures de croissance de la couche sacrificielle d'InP. (D'après Gordon *et coll.* [130])

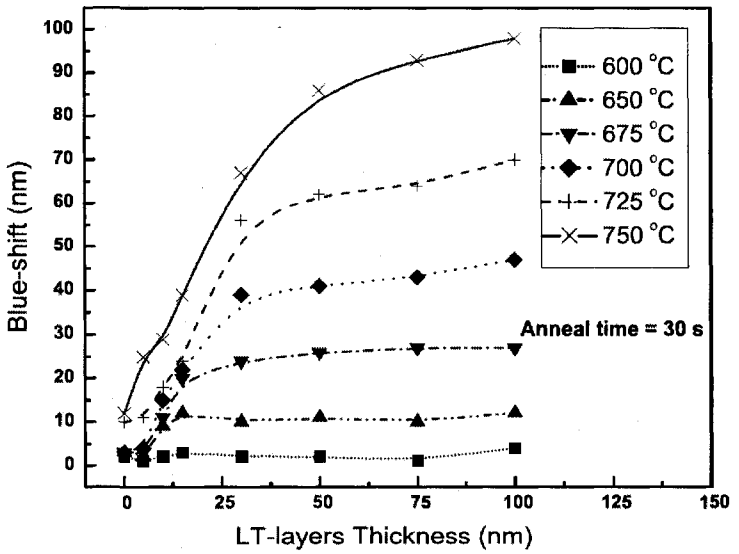



Figure 2.14 : Décalage du spectre de photoluminescence résultant de l'interdiffusion dans des puits quantiques $In_{0.76}Ga_{0.24}As_{0.85}P_{0.15}/In_{0.76}Ga_{0.24}As_{0.52}P_{0.48}$ en fonction de l'épaisseur de la couche sacrificielle d'InP crue à basse température pour différentes températures de recuit. (D'après Gordon *et coll.* [130])

## 2.4 Interdiffusion dans les boîtes quantiques semi-conductrices In(Ga)As/GaAs et InAs/InP

Dans cette section, nous effectuons une synthèse des différents résultats de la littérature scientifique sur l'interdiffusion dans les BQ semi-conductrices III-V. Dans un premier temps, nous présentons des résultats relatifs au système de BQ In(Ga)As/GaAs. Ensuite, nous exposons l'état des connaissances en matière d'interdiffusion dans le système de BQ d'InAs/InP. Cette revue de la littérature nous permettra de mettre en lumière le caractère unique des BQ InAs/InP et de préciser les objectifs généraux de cette thèse.

### 2.4.1 In(Ga)As/GaAs

Parmi les divers systèmes de BQ semi-conductrices III-V, les BQ In(Ga)As/GaAs ont été les plus étudiées jusqu'à maintenant, entre autre en raison d'un meilleur contrôle de leur auto-organisation lors de l'hétéroépitaxie dû au grand désaccord de maille entre les matériaux (~ 7 %) et de l'absence d'échange d'éléments V. Tel qu'on peut le voir à la Figure 2.15, ce système de BQ est caractérisé par un spectre de PL composé de multiples pics d'énergies bien spécifiques. À l'opposé du système de BQ InAs/InP, l'étude de l'évolution du spectre de PL en fonction de la densité d'excitation révèle que ces différents pics sont attribuables aux transitions électrons-trou à partir de différents niveaux d'énergie [135].

L'étude de l'interdiffusion des éléments III dans le système In(Ga)As/GaAs se fonde principalement sur l'analyse de l'évolution du spectre de PL (décalage, largeur, intensité) en fonction des paramètres relatifs aux diverses techniques d'interdiffusion. Premièrement, dans le cas du recuit thermique conventionnel, nous présentons à titre d'exemple les résultats obtenus par Fafard *et coll.* [136-138] sur des BQ d'InAs/GaAs fabriquées par épitaxie par jet moléculaire (MBE).

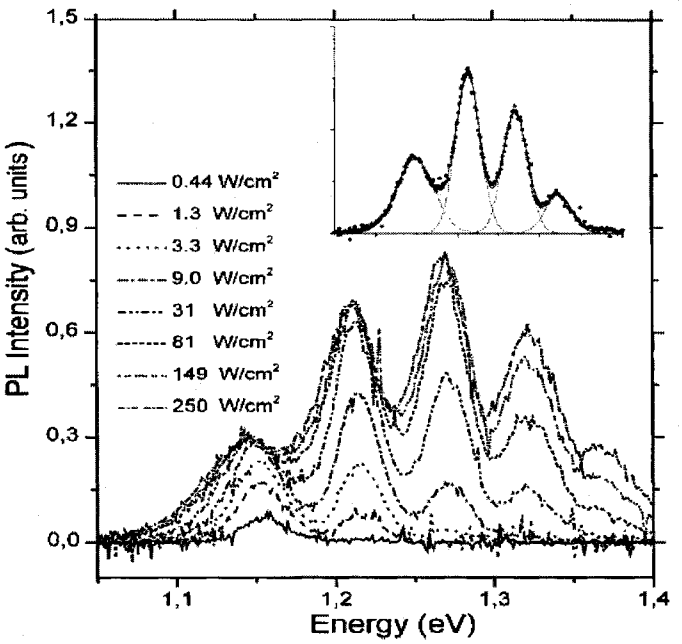



Figure 2.15 : Spectre de photoluminescence de BQ InAs/GaAs en fonction de la densité d'excitation. (D'après Raymond *et coll.* [135])

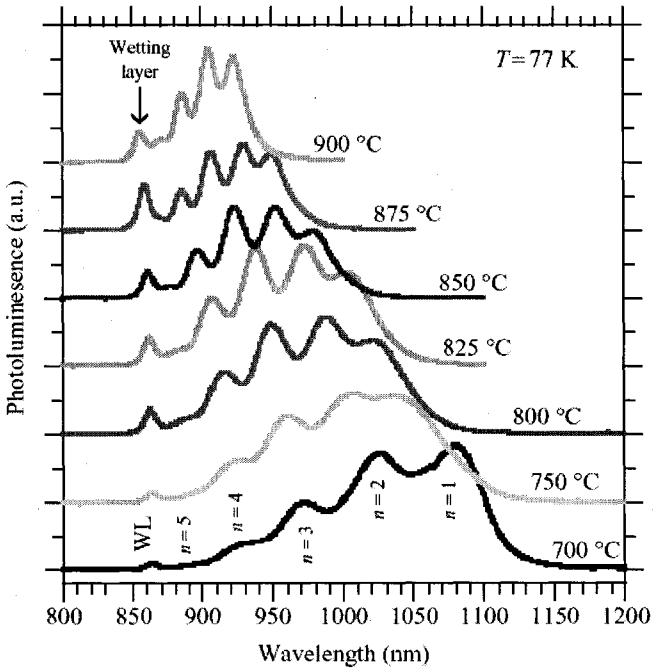



Figure 2.16 : Évolution du spectre de photoluminescence après recuit thermique de 30 s pour des températures variant entre 700 et 900 °C. (D'après Fafard *et coll.* [139])

La Figure 2.16 présente l'évolution du spectre de PL de BQ InAs/GaAs après recuit thermique de 30 s pour des températures variant entre 700 et 900 °C. Trois principaux résultats sont observés : (*i*) les différents pics d'émission décalent vers de plus hautes énergies, (*ii*) la différence d'énergie relative entre les différents pics diminue et (*iii*) la largeur des pics diminue. L'évolution quantitative de chacun de ces paramètres est présentée à la Figure 2.17. On note que le décalage maximal obtenu est de l'ordre de 200 meV. De plus, le spectre passe de cinq états avec une énergie d'espacement de 65 meV à quatre états avec un espacement de 25 meV après recuit à 900 °C, tandis que la largeur des pics passe de 45 à 15 meV. Des tendances similaires ont été obtenus par Babinski *et coll.* [140,141] et par Jagadish *et coll.* [142] pour des BQ InGaAs/GaAs.

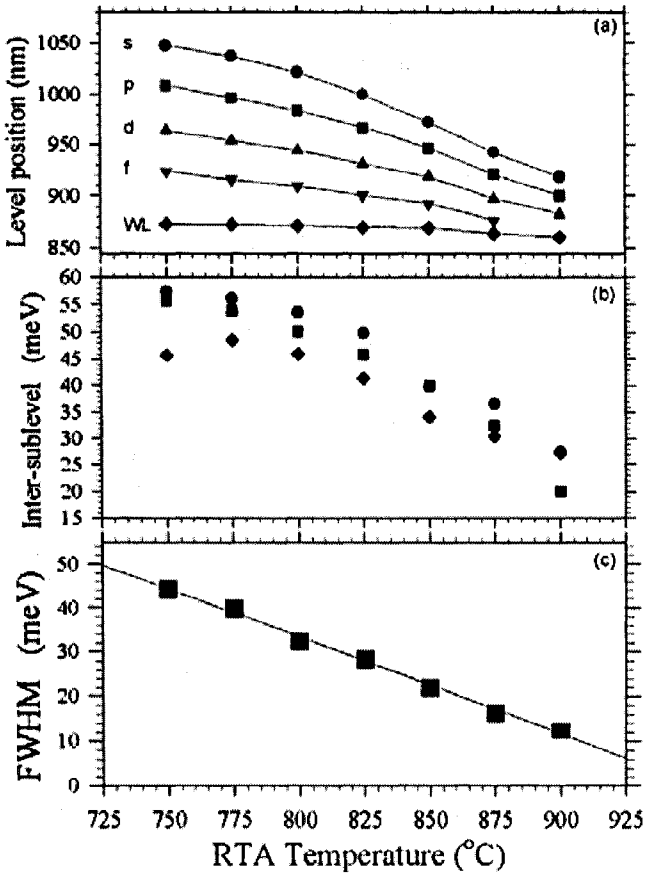



Figure 2.17 : (a) Évolution de la position des pics de PL, (b) de leur différence d'énergie relative et (c) de leur largeur en fonction de la température de recuit pour des temps de 30 s. (D'après Fafard *et coll.* [139])

Concernant l'interdiffusion spatialement sélective dans le système de BQ In(Ga)As/GaAs, les travaux de Dubowski *et coll.* [93,143] ont mis en évidence que le recuit par laser infrarouge induit des modifications aux spectres de PL de BQ InAs/GaAs de manière similaire à celles obtenues par recuit conventionnel. En effet, tel qu'on peut le voir à la Figure 2.18, une exposition à un faisceau laser à 1064 nm de 2 mm de diamètre générant un recuit à 870 °C pendant 20 s, décale le spectre de PL de 250 meV, avec une réduction de la largeur des pics de 34 nm et de l'espacement de 40 nm.

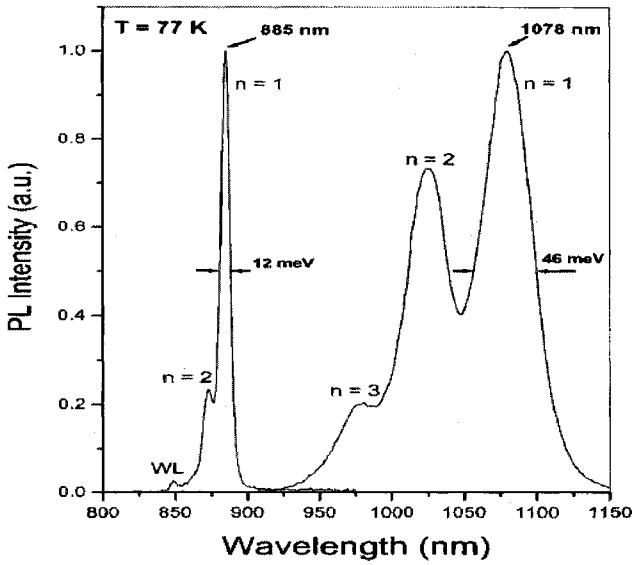



Figure 2.18 : Spectres de photoluminescence d'échantillons de BQ InAs/GaAs recouvertes de $SiO_2$ avant (droite) et après (gauche) exposition à un faisceau laser à 1064 nm de 2 mm de diamètre générant un recuit à 870 °C pendant 20 s. (D'après Dubowski *et coll.* [143])

L'interdiffusion assistée par irradiation UV pulsée dans les BQ InGaAs/GaAs a été étudiée par Ooi *et coll.* [95,144]. L'essentiel de leurs résultats est présenté à la Figure 2.19. Les auteurs ont obtenus un décalage du spectre de PL de 130 meV après 150 impulsions d'un faisceau laser à 248 nm délivrant 400 mJ/cm$^2$ de densité d'excitation et après recuit à 700 °C pendant 120 s. On remarque également que la largeur du spectre diminue de manière habituelle jusqu'à 370 mJ/cm$^2$ pour ensuite augmenter drastiquement, cette augmentation résultant de la dégradation des hétérostructures.

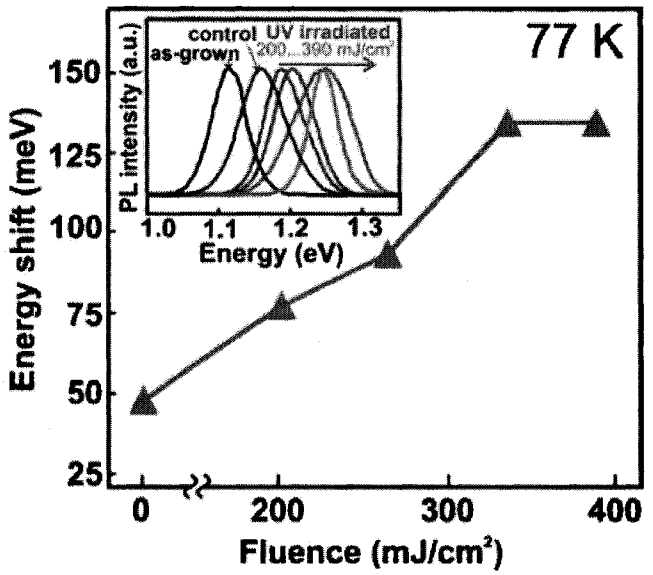



Figure 2.19 : Décalage du spectre de photoluminescence en fonction de la densité d'excitation de BQ InGaAs/GaAs recouvertes de $SiO_2$ et exposées à 150 impulsions d'un laser à faisceau à 248 nm et un recuit à 700 °C pendant 120 s. L'encadré présente les spectres de PL de la structure telle que crue, de l'échantillon recuit seulement et des structures irradiées et recuites pour différentes densités d'excitation (200, 270, 330 et 390 mJ/cm$^2$). (D'après Djie *et coll.* [144])

Pour l'interdiffusion assistée par des couches diélectriques dans les BQ InGaAs/GaAs, une revue complète peut être obtenue en se référant aux multiples travaux de Ooi *et coll.* [145] et Jagadish *et coll.* [146-148]. À titre d'exemple, la Figure 2.20 illustre que parmi les diélectriques couramment utilisés en microfabrication, le $SiO_2$ stimule l'interdiffusion alors que le $Si_3N_4$ et le $TiO_2$ presentent des décalages vers le bleu inférieurs à ceux obtenus par recuit seulement.

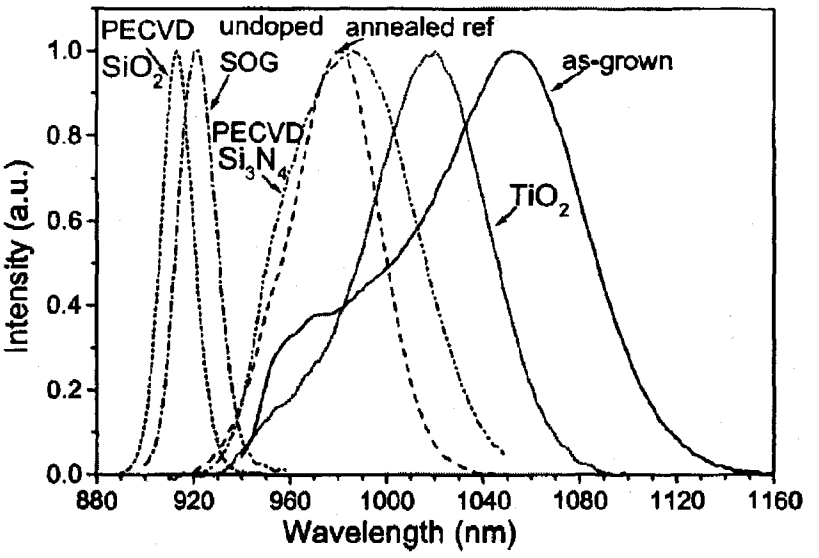



Figure 2.20 : Spectre de photoluminescence de BQ InGaAs/GaAs après recuit thermique rapide de 30 s à 800 °C pour des échantillons recouverts de $SiO_2$ (déposé par PECVD et SOG), $TiO_2$ et $Si_3N_4$ (mesurés à 10 K). (D'après Lever *et coll.* [148])

En ce qui a trait à l'interdiffusion des BQ InGaAs/GaAs assistée par implantation ionique, Ooi *et coll.* [149-151] ont étudié les effets du mixage ionique par implantation d'As, P et N, alors que Jagadish *et coll.* [152] et Ji *et coll.* [153] ont investigué l'influence du mixage ionique par implantation de protons. À titre d'exemple, la Figure 2.21 présente l'évolution du spectre de PL de BQ sujettes à une interdiffusion assistée par implantation de protons [152]. Un décalage de 120 meV est obtenu après implantation et recuit de 30 s à 750 °C alors que la largeur spectrale diminue de quelques meV.

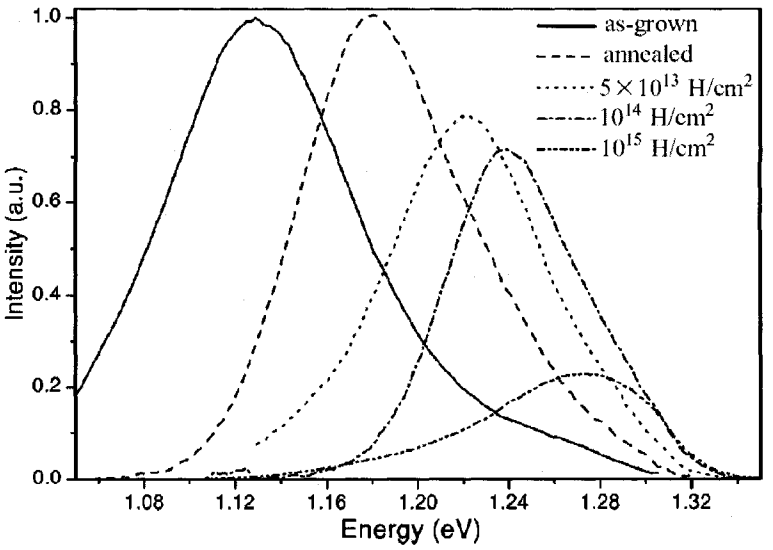



Figure 2.21 : (a) Spectre de photoluminescence de BQ InGaAs/GaAs telles que crues et après recuit thermique rapide de 30 s à 750 °C, avec et sans implantation ionique (mesurés à 10 K). (D'après Lever *et coll.* [152])

L'exploitation des défauts de croissance pour stimuler l'interdiffusion dans les BQ InAs/GaAs a été réalisée par Thompson *et coll.* [154]. La Figure 2.22 présente les spectres de PL de BQ après recuit thermique de 60 s à 700 °C pour des structures recouvertes de différentes couches encapsulantes. Un décalage d'environ 180 meV et une réduction de la largeur spectrale de quelques meV sont obtenus.

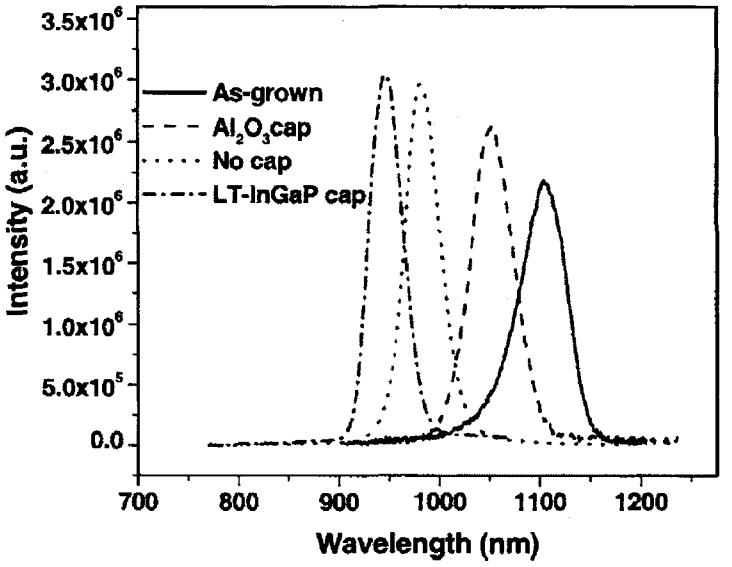



Figure 2.22 : Spectre de photoluminescence de BQ InAs/GaAs après recuit thermique rapide de 60 s à 700 °C pour des échantillons non recouverts, recouverts d'une couche encapsulante de $Al_2O_3$ et recouverts d'InGaP crû à basse température (mesurés à 20 K). (D'après Jiang *et coll.* [154])

Enfin, l'interdiffusion dans les BQ In(Ga)As/GaAs a été sujet de divers traitements théoriques afin d'expliquer l'évolution des spectres de PL. Tout d'abord, Fafard *et coll.* [139] ont utilisé le modèle de Wojs *et coll.* [155] pour déterminer les niveaux d'énergie dans les hétérostructures sous forme de lentille, auquel ils ont ajouté les équations de diffusion de Fick. Étant donné le rapport d'aspect de ces structures, ils ont supposé que l'interdiffusion se faisait principalement dans la direction de croissance, donc selon une seule dimension. Les résultats de leur modèle permettent d'expliquer les principales caractéristiques des spectres de PL des BQ interdiffusées, soit le décalage vers le bleu, la réduction de la différence des différents niveaux d'énergie et la réduction de la largeur spectrale. De manière plus quantitative, Ooi *et coll.* [145,156,157] ont quant à eux développé un modèle de diffusion en trois dimension applicable aux BQ de diverses géométries. Ce modèle a notamment été appliqué pour l'analyse de l'interdiffusion par recuit conventionnel [157] et assistée par des couches diélectriques [145]. À titre d'illustration, la Figure 2.23 présente le diagramme d'Arrhénius du

coefficient d'interdiffusion de BQ InGaAs/GaAs pour différents types de couches encapsulantes. On remarque que les énergies d'activation du processus d'interdiffusion varient significativement en fonction de la nature de la couche diélectrique. Les auteurs attribuent cette différence à l'énergie de migration des lacunes, laquelle est significative dans le cas d'une interdiffusion assistée par une couche de $SiO_2$ puisque les lacunes sont créées à la jonction entre la surface et le diélectrique. À l'inverse, les auteurs suggèrent que l'interdiffusion stimulée via l'usage de $Si_xN_y$ fait intervenir majoritairement les défauts intrinsèques de sorte que l'énergie de migration est non significative. Les travaux de Ooi *et coll.* [145,156,157] sont pionniers en matière d'interdiffusion dans les BQ InGaAs/GaAs puisqu'ils ont permis d'aller au-delà des simples études paramétriques des spectre de PL. Néanmoins, les analyses fondamentales entreprises par Ooi *et coll.* doivent être appliquées aux autres techniques d'interdiffusion afin d'obtenir un portrait complet des processus d'interdiffusion dans le système de BQ InGaAs/GaAs.

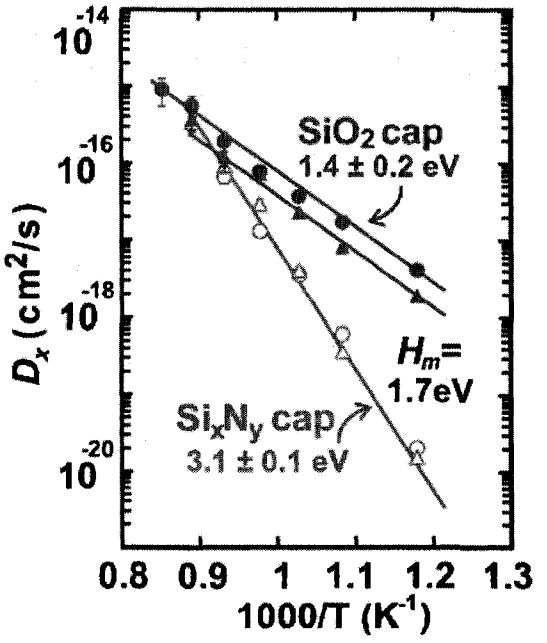



Figure 2.23 : Diagramme d'Arrhénius du coefficient d'interdiffusion de BQ InGaAs/GaAs pour différentes couches encapsulantes. (D'après Djie *et coll.* [145])

En somme, l'interdiffusion dans le système de BQ In(Ga)As/GaAs, qu'elle soit initiée par le recuit thermique conventionnel ou recuit par laser, assistée par des revêtements diélectriques, par bombardement ionique, ou par des défauts de croissance, engendre un décalage vers le bleu du spectre de PL et une réduction de la largeur spectrale dont les valeurs dépendent des paramètres expérimentaux. Par conséquent, il est pratiquement impossible de différencier les mécanismes atomiques de diffusion en jeu par une simple analyse du spectre de PL. On doit alors avoir recours à des modèles théoriques et analyses expérimentales complémentaires. Les BQ InAs/InP faisant l'objet de cette thèse se distinguent profondément des BQ In(Ga)As/GaAs par la nature même de leurs constituants mais également par leurs propriétés d'émission optique particulières. Tel que nous le verrons à la section suivante, ces propriétés offrent des avantages fort intéressants pour l'étude fondamentale de l'interdiffusion dans ce système.

### 2.4.2 InAs/InP

Les recherches concernant l'interdiffusion post-croissance dans le système de BQ InAs/InP en sont à leur tout début. En effet, on peut compter au plus une dizaine d'articles scientifiques sur le sujet, dont la plupart ont été publiés pendant la réalisation de cette thèse. Dans cette section, nous allons effectuer une synthèse des différents résultats présents dans la littérature scientifique. Par leur similitude, les résultats sont regroupés en deux sous-sections définies selon les techniques d'interdiffusion.

#### 2.4.2.1 Recuit thermique conventionnel et irradiation laser, avec et sans diélectrique

Tout comme pour le système de BQ In(Ga)As/GaAs, l'étude de l'interdiffusion dans le système InAs/InP s'effectue généralement par une analyse paramétrique de l'évolution du spectre de PL. Chia *et coll.* [92,158] ont mis en évidence que cette évolution se fait de manière très similaire pour les BQ sujettes au recuit thermique conventionnel et irradiation laser, avec et sans revêtement diélectrique. La Figure 2.24 résume les principales caractéristiques de ces spectres de PL. Aux Figure 2.24 (a) et (b), on remarque que les BQ telles que crues présentent un spectre de PL étendu autour de 800 meV (1600 nm), en accord avec ce que nous avons présenté à la section 1.3. Dans ces mêmes figures, on peut voir que l'interdiffusion, qu'elle soit initiée par recuit thermique rapide ou par irradiation laser, a principalement pour effet de transposer le spectre de PL vers de plus hautes énergies. Tel qu'expliqué à la section 1.4.2, ce décalage résulte de l'interdiffusion de l'As et du P aux interfaces des hétérostructures. Plus précisément, la Figure 2.24 (a) montre qu'un décalage appréciable du spectre de PL est obtenu à partir d'une température de recuit seuil de ~ 700 °C. Ce décalage augmente rapidement avec la température de recuit jusqu'à une valeur maximale de ~ 350 meV. Notons que des tendances similaires ont été obtenues dans le cas de l'interdiffusion de puits quantiques minces d'InAs/InP par Xiang *et coll.* [159]. La Figure 2.24 (b) illustre que différentes valeurs de décalages sont obtenues en fonction de la nature du

diélectrique employé. En effet, alors qu'une couche de $SiO_2$ semble stimuler l'interdiffusion dans la structure, le $SiN_x$ a plutôt tendance à l'inhiber. Ainsi, un contraste d'environ 80 meV entre le décalage des spectres de PL peut être obtenu après un recuit à 850 °C. À peine perceptible sur les spectres originaux, la Figure 2.24 (c) dévoile que la largeur à mi-hauteur des spectres de PL décroît légèrement après interdiffusion. Ces derniers résultats suggèrent que l'inhomogénéité en taille et composition des ensembles de BQ est réduite à la suite de leur interdiffusion. Cette tendance s'applique à la fois aux échantillons recouverts et non recouverts d'une couche diélectrique recuits de manière conventionnelle ou par irradiation laser en continu à 1064 nm. Enfin, la Figure 2.24 (d) illustre l'évolution de l'intensité du spectre. De manière générale, l'intensité de la PL augmente sous l'effet du recuit. Ceci est habituellement attribué à l'annihilation des défauts pouvant agir à titre de centres de recombinaison non radiatifs dans la structure. On remarque néanmoins que pour l'échantillon recouvert de $SiO_2$, l'intensité est considérablement réduite après recuit à 900 °C, possiblement en raison de la dégradation du $SiO_2$ à la surface laissant échapper le P de l'InP [92]. Somme toute, les travaux paramétriques de Chia *et coll.* [92,158] illustrent les grandes tendances observées dans les spectres de PL lors de l'interdiffusion des BQ InAs/InP.

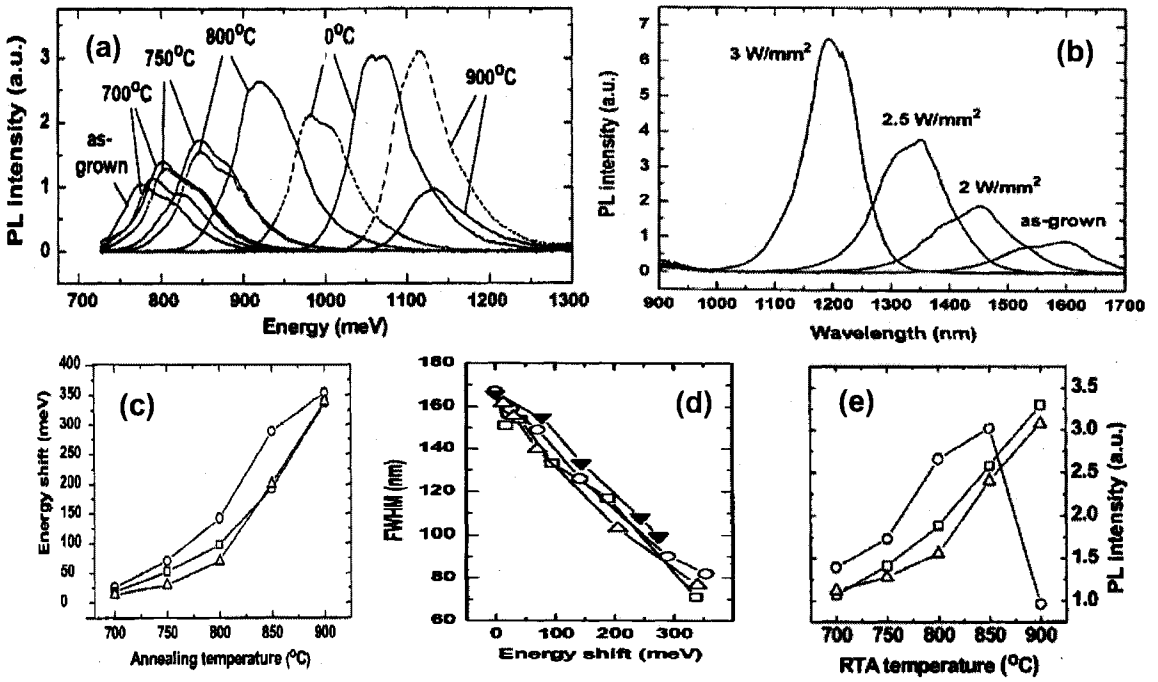



Figure 2.24 : (a) Spectre de photoluminescence de BQ InAs/InP après recuit thermique rapide de 30 s à différentes températures pour des échantillons recouverts de $SiO_2$ (—) et $SiN_x$ (- - -) (mesurés à 20 °C). (b) Spectre de photoluminescence de BQ InAs/InP recouvertes de $SiO_2$ après irradiation laser pendant 15 minutes à différentes puissances d'excitation (mesurés à 20 °C). (c) Décalage du spectre de photoluminescence en fonction de la température de recuit. (d) Largueur à mi-hauteur en fonction de l'énergie de l'émission pour les échantillons recuits de manière conventionnelle sans diélectrique (□), avec une couche de $SiO_2$ (○) et avec $SiN_x$ (Δ). Pour comparaison, les valeurs pour les échantillons recuits par irradiation laser en continu à 1064 nm sont ajoutées (▼) (e) Intensité intégrée de l'émission pour les échantillons recuits sans diélectrique (□), avec une couche de $SiO_2$ (○) et avec $SiN_x$ (Δ). (D'après Chia *et coll.* [92,158])

Chia *et coll.* [160] ont également effectué des analyses de spectroscopie Raman sur les échantillons recouverts de $SiO_2$ recuits de manière conventionnelle. La Figure 2.25 (a) présente les spectres Raman de ces structures en fonction de la température de recuit. On peut clairement identifier les pics associés aux phonons optiques longitudinaux (LO) et transverses (TO) dans l'InAs et l'InP dans les structures telles que crues. On remarque que de nouveaux pics s'intensifient en fonction de la température de recuit. Ceux-ci sont assignés à des modes de vibrations dans l'InAsP et aux interfaces (IF). Tel que résumé aux Figure 2.25 (b), (c) et (d), les pics de phonons LO associés aux vibrations dans l'InAs et l'InAsP se déplacent progressivement vers de plus faibles fréquences en fonction de la température de recuit. Ce type de décalage est généralement associé à la relaxation des contraintes dans les structures, en accord avec l'incorporation de P qui augmente le paramètre de maille. En somme, les résultats de spectroscopie Raman, en complémentarité avec ceux obtenus par PL, confirment qu'il y a effectivement interdiffusion aux interfaces des BQ InAs/InP lors du recuit thermique. Ils ne permettent toutefois pas de déterminer ni le degré d'incorporation de P dans l'InAs de manière quantitative, ni d'identifier les mécanismes atomiques de diffusion mis en jeu.

Afin de démystifier l'origine de l'interdiffusion stimulée par la présence de couches diélectriques dans les hétérostructures semi-conductrices à base d'InP, Barik *et coll.* [100] ont investigué différentes combinaisons de diélectriques et de surfaces à partir de $SiO_2$, $TiO_2$, InGaAs et InP. En sondant la composition chimique de la couche diélectrique et la surface des échantillons après recuit thermique par spectroscopie des photo-électrons induits par des rayons-X (XPS), ils ont mis en évidence la diffusion préférentielle des éléments du groupe III dans les diélectriques. Entre autres, tel qu'illustré à la Figure 2.26, ils ont démontré que la diffusion des atomes d'In et de P est plus importante dans le $TiO_2$ que dans le $SiO_2$. En lien avec ces résultats, les auteurs montrent que plus il y a d'incorporation d'atomes du groupe III dans le diélectrique, plus l'interdiffusion au sein de la structure est importante.

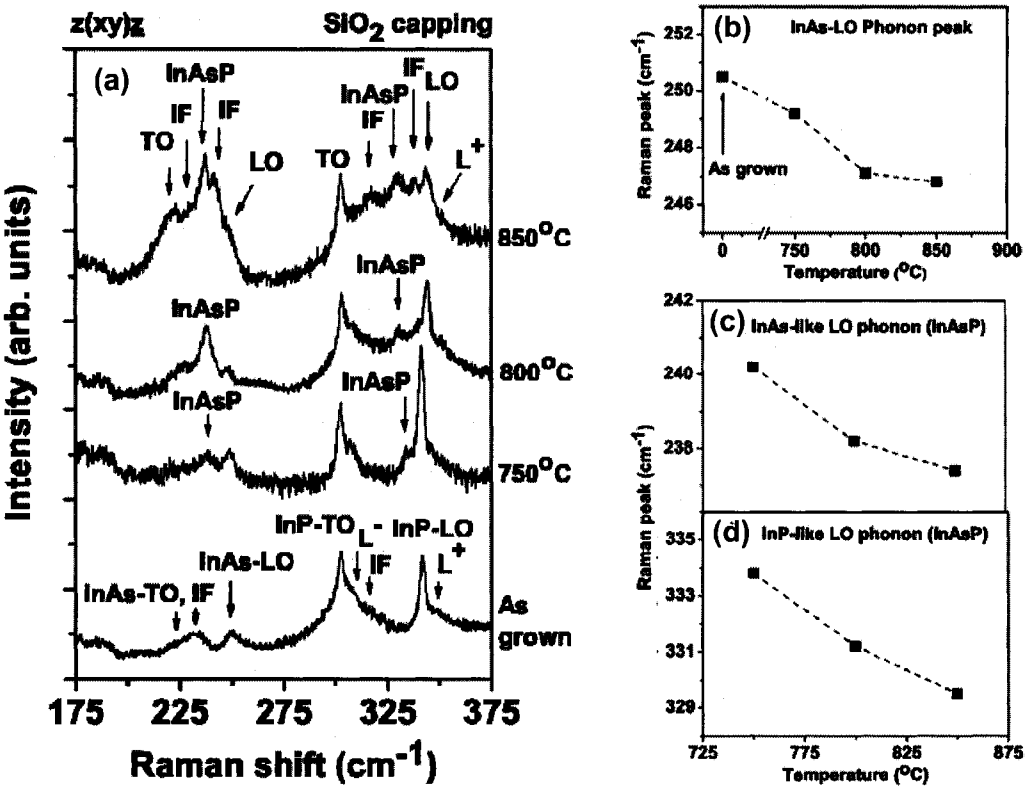



Figure 2.25 : (a) Spectres Raman des échantillons de BQ InAs/InP après recuit thermique rapide de 30 s à différentes températures pour des échantillons recouverts de $SiO_2$. Les figures (b), (c) et (d) présentent l'évolution des pics de phonons LO associés respectivement à l'InAs et l'InAs (dans l'InAsP) et l'InP (dans l'InAsP). (D'après Tripathy *et coll.* [160])

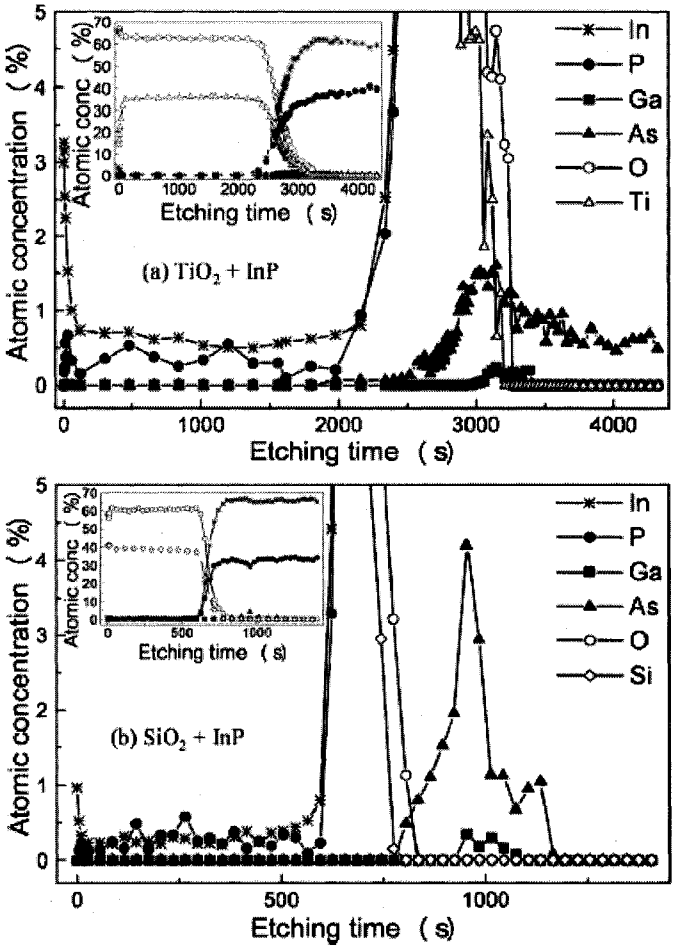



Figure 2.26 : Profils de concentration atomique à l'hétérojonction (a) $TiO_2$/InP et (b) $SiO_2$/InP. (D'après Barik *et coll.* [100])

À travers l'ensemble des travaux de nature paramétrique et qualitative publiés dans la littérature, on peut néanmoins distinguer les travaux de Sallese *et coll.* [18] portant sur l'interdiffusion dans les BQ InAs/InP via recuit thermique. Ces auteurs ont poussé davantage l'analyse des spectres de PL afin d'extraire des paramètres physiques de diffusion. À partir des spectres de PL (voir exemples Figure 2.27 (a)), ils ont déterminé l'énergie de chaque pic d'émission en fonction de la température de recuit (Figure 2.27 (b)). La position de chaque pic a ensuite été analysée à partir de calculs théoriques déterminant les niveaux d'énergie et l'énergie de transition des porteurs. Dans ces calculs, le profil de potentiel a été simulé à l'aide du modèle de l'approximation de la fonction enveloppe (EFA), en utilisant un profil de concentration en accord avec les lois de diffusion de Fick. Une fois le potentiel défini, les niveaux d'énergie des porteurs ont été déterminés en résolvant les équations de Schrödinger du système. En comparant les mesures de PL aux énergies de transitions théoriques déterminées à partir de l'énergie des porteurs, ils ont ainsi pu évaluer les paramètres macroscopiques de diffusion, à savoir, les coefficients de diffusion et l'énergie d'activation. La Figure 2.27 (c) présente le diagramme d'Arrhénius conduisant à la détermination de ces paramètres. À partir de cette figure, Sallese *et coll.* ont évalué que l'interdiffusion de l'As et du P dans le système InAs/InP était caractérisée par $E_a = 3.8$ eV et $D_0 = 16$ cm$^2$s$^{-1}$.

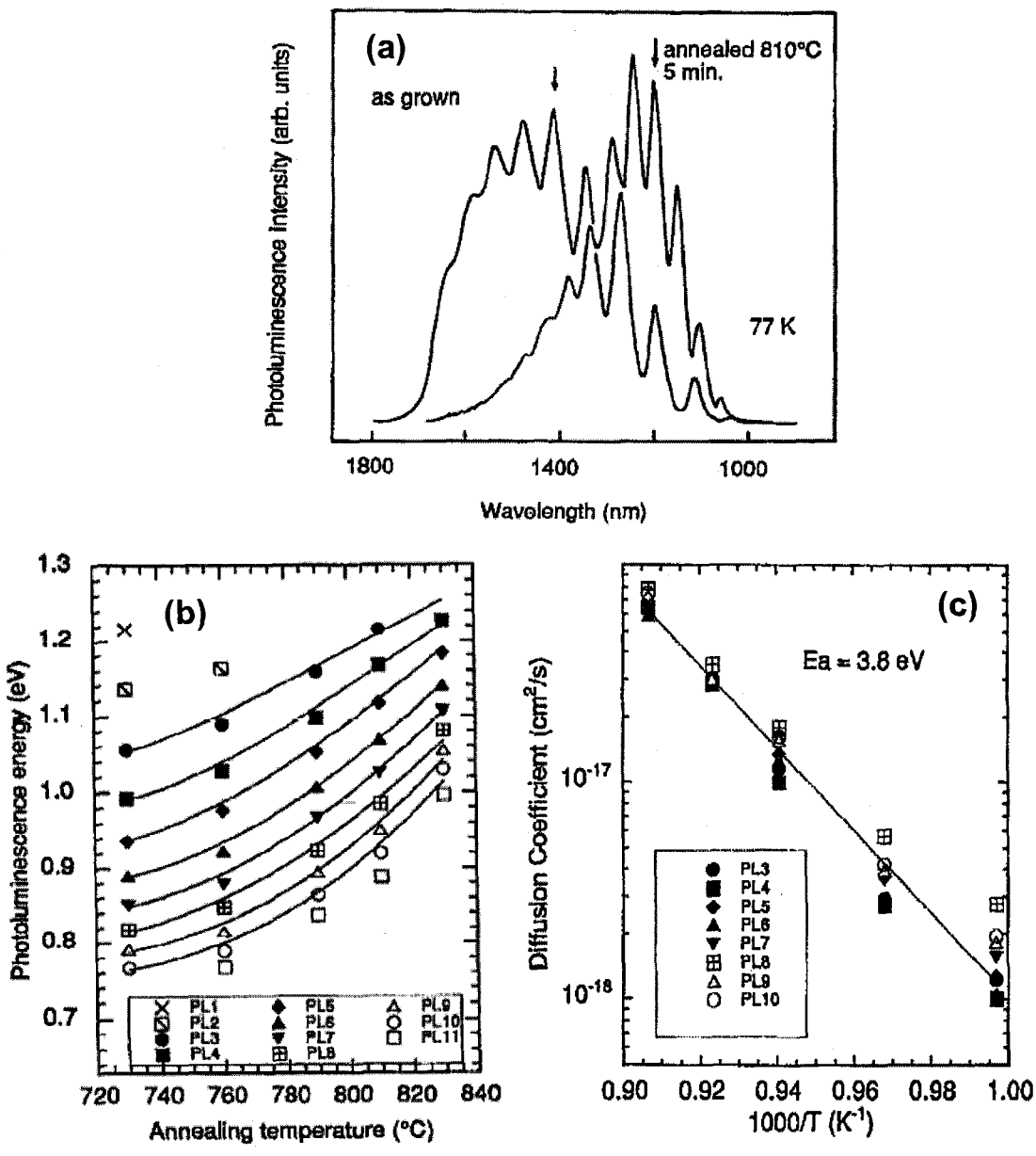



Figure 2.27 : (a) Spectres de photoluminescence de BQ InAs/InP avant et après recuit de 5 minutes à 810°C. (b) Position des pics de photoluminescence après recuits thermique de 5 minutes pour des températures variant entre 730 et 830 °C. (c) Diagramme d'Arrhénius du coefficient de diffusion. (D'après Sallese *et coll.* [18])

Malgré l'étendue cette étude, certains éléments de leur analyse sont discutables, en particulier l'hypothèse concernant l'état initial des structures après la croissance. En fait, les auteurs disent avoir introduit dans leurs simulations une monocouche d'InAsP – dont la composition précise n'est pas mentionnée – de chaque côté des puits d'InAs pour tenir compte d'irrégularités de composition et d'épaisseur aux interfaces. En procédant ainsi, les auteurs ont mis sous le tapis une grande controverse entourant les BQ InAs/InP. En effet, tel qu'on peut remarquer à la Figure 2.28, il y a un désaccord significatif entre les énergies de transitions dans les BQ telles que crues et les calculs théoriques lorsqu'on considère des structures uniquement à base d'InAs. Cet écart considérable ne peut être expliqué par des effets de contraintes [161], de confinement latéral [16] ou de rugosité d'interfaces [162], mais bien par l'interdiffusion de P dans les BQ InAs/InP lors de leur formation [163,164]. La détermination des paramètres physiques de l'interdiffusion *post-croissance* dépend inévitablement des conditions physiques initiales des hétérostructures, et par conséquent, de nos connaissances sur la diffusion *pendant la croissance*. Nous examinerons cet aspect au chapitre 3.

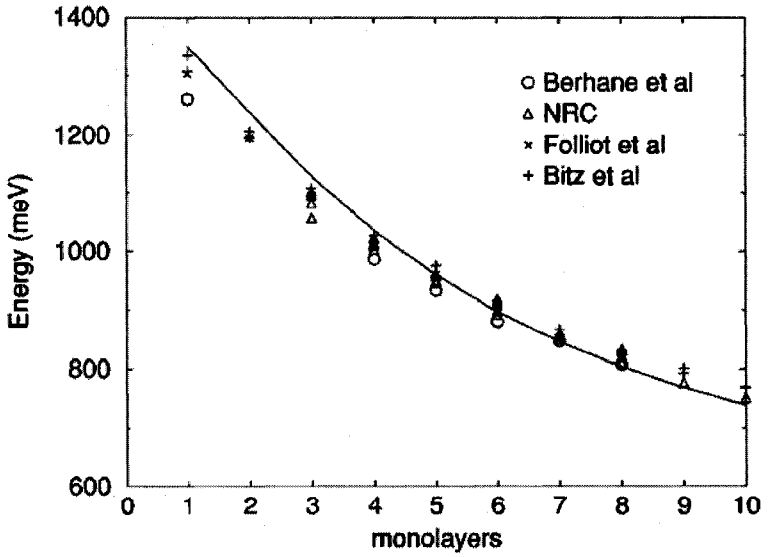



Figure 2.28 : Comparaison entre les énergies de transition mesurées par PL (Points) et les énergies de transition calculées par l'approximation de la fonction enveloppe (Courbe) en fonction de l'épaisseur des BQ InAs/InP. (D'après Poole *et coll.* [33])

#### 2.4.2.2 Implantation ionique à basse énergie

Les résultats en matière d'interdiffusion stimulée par bombardement ionique dans le système InAs/InP sont extrêmement restreints. On retrouve uniquement les travaux de Salem *et coll.* [165] qui ont étudié l'interdiffusion stimulée dans des bâtonnets quantiques (ou BQ de forme allongée) InAs/InP via les défauts créés par implantation de phosphore à 18 keV et recuit thermique conventionnel à 650 °C pendant 120 s. Ces auteurs ont principalement analysé l'évolution du spectre de PL des BQ en fonction de la fluence d'implantation, entre $10^{11}$ et $10^{15}$ $cm^{-2}$. La Figure 2.29 résume les principales caractéristiques des spectres de PL telles que déterminées dans les travaux de ces auteurs. On peut voir à la Figure 2.29 (b) que le décalage du spectre de PL augmente en fonction de la fluence jusqu'à l'obtention d'une saturation à environ 350 meV. En parallèle, la largeur à mi-hauteur du spectre s'élargit pour ensuite diminuer de près de 50 % pour des fluences supérieures à $10^{13}$ $cm^{-2}$ (Figure 2.29 (c)). Il en va de même pour l'intensité intégrée du spectre de PL (Figure 2.29 (d)). Ces tendances sont remarquablement différentes de celles obtenues à la section 2.4.3 à partir de recuit thermique conventionnel et irradiation laser, avec et sans couche diélectrique. Une attention particulière peut être portée à la variation de la largeur spectrale de la PL. Une telle augmentation suggère que le processus de diffusion est spatiallement inhomogène. Nous reviendrons sur ce point au chapitre 5.

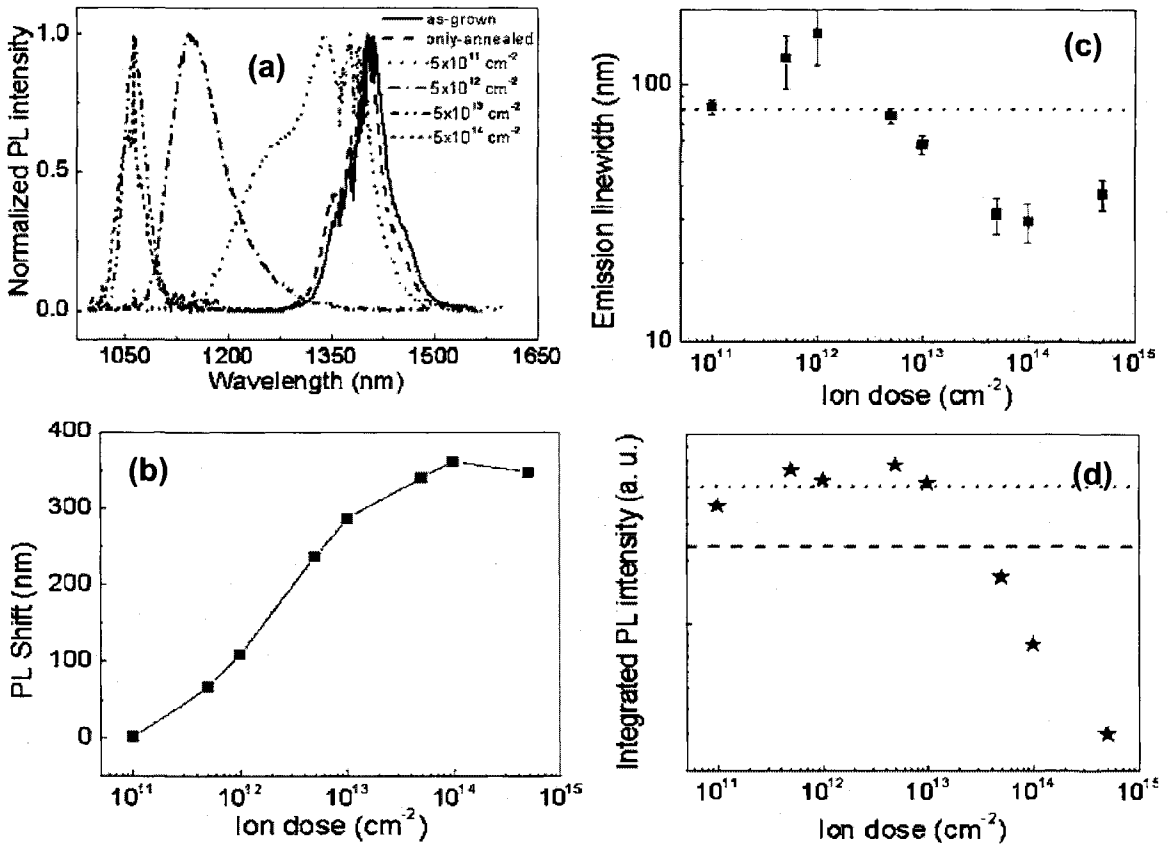



Figure 2.29 : (a) Spectres de photoluminescence de BQ InAs/InP après recuit thermique rapide de 120 s à 650 °C, (b) décalage, (c) largueur à mi-hauteur et (c) intensité intégrée du spectre de photoluminescence en fonction fluence d'implantation de phosphore à 18 keV. (D'après Salem *et coll.* [165])

### 2.4.3 Synthèse et réitération des objectifs de la thèse

En somme, bien que le recuit thermique conventionnel, le recuit par laser ainsi que l'interdiffusion stimulée par l'usage de couches diélectriques et par implantation ionique aient été abordés dans la littérature scientifique pour les hétérostructures InAs/InP, les études sont essentiellement paramétriques et ne permettent pas une synthèse satisfaisante. Notons également qu'il n'y a aucun résultat sur l'interdiffusion via les défauts de croissance dans le système de BQ InAs/InP. De plus, les mécanismes de diffusion, les coefficients de diffusion et énergies d'activation des défauts diffusant dans l'InP et promouvant l'échange As/P sont soit pratiquement inconnus ou questionables. Néanmoins, l'évolution particulière du spectre de PL suggère fortement que la nature des défauts et/ou les mécanismes favorisant l'interdiffusion dans les BQ sont similaires pour le recuit conventionnel et par laser, avec ou sans diélectrique, mais différents pour l'interdiffusion assistée par implantation ionique.

Les travaux de cette thèse cherchent donc à mieux comprendre les mécanismes de diffusion dans le système de BQ InAs/InP. Désireux de combler le manque de connaissance dans le domaine, nous proposons de comparer les effets de l'interdiffusion activée thermiquement de manière conventionnelle (chapitre 3) à ceux provoqués par l'interdiffusion stimulée via les défauts de croissance (chapitre 4) et par le bombardement ionique à basse énergie (chapitre 5). Ces techniques d'interdiffusion spatialement sélectives sont semblables en ce sens que l'interdiffusion est provoquée par des défauts formés dans la couche d'encapsulation d'InP, dans des régions éloignées à la couche active de BQ. Toutefois, tandis qu'une couche contenant des défauts de croissance est reconnue pour libérer des interstitiels [130,166], les dommages créés par le bombardement ionique à la surface d'une structure peuvent engendrer un mélange de défauts ponctuels (interstitiels et lacunes) et étendus [105]. La comparaison directe des propriétés optiques et structurales des BQ interdiffusées selon ces techniques nous permettra de déterminer les mécanismes gouvernant l'interdiffusion dans ce système. À l'aide de modèles théoriques, nous tenterons également de quantifier l'interdiffusion en

termes de coefficients de diffusion et d'énergies d'activation. Toutefois, tel que noté précédemment, une étude exhaustive de l'interdiffusion post-croissance est impossible sans la connaissance de l'état initial des hétérostructures. Dans ce contexte, nous porterons une attention particulière à la détermination de la composition et de la taille des BQ telles que crues (chapitre 3).

## 2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes attardés à la présentation des principes de base de la diffusion dans les matériaux. Ceci nous a ensuite mené à décrire les spécificités des différentes techniques d'interdiffusion spatialement sélectives. Enfin, nous avons effectué une synthèse des résultats obtenus en matière d'interdiffusion dans le système de BQ In(Ga)As/GaAs et InAs/InP afin de mieux faire ressortir les objectifs de cette thèse. Les chapitres suivants présentent nos contributions scientifiques à l'étude des mécanismes fondamentaux et de la dynamique d'interdiffusion dans les BQ InAs/InP.

# CHAPITRE 3

## État des structures après croissance et influence du recuit conventionnel

### *3.1 Introduction*

Avant de s'intéresser à l'interdiffusion stimulée par l'incorporation de défauts, il est impératif d'établir les éléments de référence pour comparaison. C'est ce à quoi nous nous attardons dans le présent chapitre. Dans un premier temps, nous nous intéressons à quantifier l'interdiffusion qui a lieu pendant la croissance des hétérostructures via la détermination précise de la taille et de la composition chimique des BQ telles que crues. Dans un deuxième temps, afin de pouvoir mettre en évidence la sélectivité spatiale des différentes techniques d'interdiffusion étudiées, nous caractérisons l'évolution des propriétés optiques des BQ soumises au traitement de recuit thermique conventionnel.

## 3.2 Taille et composition chimique des BQ après croissance

Tel que nous l'avons vu au chapitre 1, les BQ auto-assemblées InAs/InP sont caractérisées par un spectre de PL composé de pics multiples pouvant être attribués à l'émission de familles de BQ possédant la même hauteur en termes de nombre entier de monocouches atomiques (voir Figure 1.7 et Figure 1.8). Dans cette section, nous décrivons une procédure permettant d'assigner sans ambiguïté un pic de PL à une famille de BQ de taille et de composition précises en combinant des analyses expérimentales (photoluminescence et microscopie électronique à transmission) et des calculs théoriques (modèle de liaisons fortes et ondes de Bloch). En plus de déterminer les conditions initiales des hétérostructures pour caractériser adéquatement l'interdiffusion stimulée étudiée dans les chapitres subséquents, cette caractérisation permet de fournir des éléments nouveaux à la compréhension des mécanismes à la base de l'interdiffusion lors de la croissance. Ce travail est présenté dans l'article ci-dessous qui a été publié dans *Physical Review B*. Ma contribution à ce travail ainsi qu'à tous les autres articles qui seront présentés dans cette thèse est résumée à l'annexe 1. Certains détails relatifs à la croissance des échantillons utilisés et au modèle de liaisons fortes sont décrits aux annexes 2 et 3. Afin de faciliter l'identification des échantillons utilisés dans le cadre de cette thèse, les numéros de croissance ont été insérés aux textes originaux des articles.

# ARTICLE 1

## Intermixing during growth of InAs self-assembled quantum dots on InP: A photoluminescence and tight-binding investigation

C. Dion and P. Desjardins

*Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP), Département de génie physique, École Polytechnique de Montréal, Montréal, Québec, Canada, H3C 3A7*

N. Shtinkov

*Department of Physics, University of Ottawa, Ottawa, Ontario, Canada, K1N 6N5*

M. D. Robertson

*Department of Physics, Acadia University, Wolfville, NS, Canada, B4P 2R6*

F. Schiettekatte

*Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP), Département de physique, Université de Montréal, Montréal, Québec, Canada, H3C 3J7*

P. J. Poole and S. Raymond

*Institute for Microstructural Sciences, National Research Council, Ottawa, Ontario, Canada, K1A 0R6*

Article publié dans

*Physical Review B*, vol. 77, no. 7, p. 075338, 2008

Soumis le 20 septembre 2007, accepté le 3 janvier 2008, publié le 29 février 2008

## Résumé

Mettant à profit le fait que les boîtes quantiques (BQ) auto-assemblées InAs/InP(001) sont caractérisées par un spectre de PL multi-pics correspondant à des familles de BQ possédant la même hauteur ($h_{QD}$) en termes de nombre entier de monocouches atomiques (MC), nous avons quantifié l'interdiffusion lors de leur croissance par épitaxie par jets chimiques en comparant les énergies de transition obtenues expérimentalement par photoluminescence (PL) à celles calculées à partir d'un modèle de liaisons fortes. Les calculs théoriques ont été effectués pour de deux types de structures hypothétiques, à savoir, (*i*) des BQ $InAs_{1-x}P_x$ de concentration uniforme ([P]) avec interfaces abruptes et (*ii*) des BQ InAs nominalement pures avec interfaces diffuses caractérisées par une longueur de diffusion $L_D$. Pour chacune de ces approches, un excellent accord entre les résultats expérimentaux et théoriques est obtenu. L'incorporation de P au sein des BQ est telle que les deux approches théoriques résultent en des profils de concentration similaires. La comparaison des résultats expérimentaux et théoriques produit toutefois deux solutions viables. Dans la première solution, l'ensemble des BQ possède la même [P] indépendamment de leur taille, tandis que dans la deuxième, le degré d'interdiffusion diminue avec l'augmentation de $h_{QD}$. Afin de discriminer en faveur de l'une ou l'autre de ces deux solutions, nous les avons utilisées comme structures de base dans un modèle d'ondes de Bloch simulant les contrastes obtenus en microscopie électronique à transmission. Uniquement la première solution pour laquelle [P] est uniforme au sein des différentes structures est compatible avec les contrastes observés expérimentalement. Une analyse exhaustive d'un ensemble d'échantillons révèle que les différents pics du spectre de PL sont attribuables à une couche de mouillage de 3 MC et des BQ de 4 à 14 MC de hauteur ayant une [P] uniforme variant entre 6 et 10 % selon les conditions de croissance. Enfin, à partir des valeurs de [P] et $L_D$ déterminées, il est suggéré que l'échange As/P et la diffusion assistée par les contraintes sont les deux mécanismes les plus probables pour l'incorporation significative de P dans l'InAs.

## Abstract

Atomic intermixing during the growth of self-assembled InAs quantum dots in InP(001) by chemical beam epitaxy can result in the formation of graded interfaces or even alloyed $InAs_{1-x}P_x$ QDs. Taking advantage of a series of samples in which photoluminescence spectra are characterized by the presence of a large number of distinct peaks corresponding to the emission from QD families having the same thicknesses ($h_{QD}$) in terms of an integer number of monolayers (ML), we investigate intermixing by matching the experimentally observed transition energies to those calculated from tight-binding simulations. Two calculation frameworks are considered: (*i*) structures in which QDs are alloys with uniform P concentration [P] and (*ii*) nominally pure InAs QDs bordered by graded interfaces characterized by a diffusion length $L_D$. Excellent agreement between theory and experiment is achieved with either framework. The analysis reveals that the two frameworks yield similar composition profiles as the composition at the center of the QD in the case of graded interfaces is modified to a point where it becomes essentially equal to that calculated for QD of uniform composition. The calculations also indicate that in both frameworks, two substantially different solution sets are compatible with the experimental results. The first one is characterized by all QDs having the same P composition independent of their size, while the second solution shows a decreasing degree of intermixing with increasing $h_{QD}$. To discriminate between the two solutions, we use them as input data in a Bloch-wave simulation of transmission electron microscopy (TEM) image contrast, providing a sequence of contrast versus $h_{QD}$ values. Only the scheme in which the amount of [P] is the same for all QD ensembles is compatible with the TEM observations. From the analysis of an extensive array of CBE-deposited QD samples, it is concluded that the observed PL transitions can be attributed to a 3 ML thick wetting layer and 4 to 14 ML thick QDs, with [P] ranging from 6 to 10 % depending on the growth conditions. The determined values of [P] and $L_D$ suggest that surface As/P exchange and strain-driven alloying are the most probable mechanisms for substantial P incorporation.

# I. Introduction

The formation of atomically sharp interfaces in epitaxially grown heterojunctions is a difficult task since atomic intermixing between the different materials is often unavoidable due to the relatively high temperature used during deposition. This effect has been found to be particularly important during the growth of self-assembled quantum dots (QDs) and evidence of highly alloyed structures has been reported by several authors for a wide variety of semiconductor systems [40,167-172]. For instance, intermixing effects are significant in the InAs/InP system due to the rapid exchange of group-V atoms at interfaces [173-177], that can reach down to the two top monolayers (ML) [178]. This material system has been recognized for its promising applications in broadband [8] and single-photon [179] sources operating in the 1.5 μm wavelength range for optical communication networks. Because atomic intermixing modifies the confinement profile of the structure and alters the corresponding energy levels, it has a major impact on the QD emission characteristics and, consequently, on the properties of QD-based optoelectronic devices. Despite the importance of atomic intermixing in technological applications, assessing this effect in nanostructures remains very challenging, particularly for optically active QDs embedded in a matrix. For such structures, atomic intermixing can be analyzed via photoluminescence (PL) spectroscopy since the optical transition energy is very sensitive to the material composition inside the confinement layer. However, analysis of atomic intermixing by optical techniques relies on theoretical calculations of the optical transition energies. Since a given transition energy is not unique to a particular structure with specific size and composition, the analysis of the PL spectra may become problematic. Complementary analyses are thus required for the unambiguous determination of the structural properties.

Atomic intermixing in the InAs/InP system has been investigated to some extent in quantum well (QW) structures. With the aid of PL, band structure calculations based on the envelope function approximation (EFA) for a square well model, and high-

resolution x-ray diffraction data, a reasonable description of the optical emission from single QWs with thicknesses larger than 3 ML can be obtained [180,181]. However, in the case of QD samples where structures of various thickness are simultaneously present, these models could not provide a coherent description, using a single set of calculation parameters, of the experimentally observed transition energies as a function of the structure size. For example, major discrepancies between observed and calculated transition energies were obtained for QD structures less than 4 ML thick [19,21,23,32]. It was proposed by Carlin *et al.* [23] that such divergences originated from short-range interfacial roughness in the heterostructures, leading to the conclusion that QDs with fractional ML heights are present in the sample. However, Brasil *et al.* [162] have shown that this simple model failed to explain their results, indicating that the short-range roughness concept is inappropriate. By considering a 1 ML thick $InAs_{1-x}P_x$ interfacial layer on top of the InAs QDs, Folliot *et al.* [16] have suggested intermixing effects to explain the inconsistency between measured and modeled optical transition energies. Furthermore, assuming $InP/InAs_{1-x}P_x/InP$ structures with either uniform or graded P concentration profile in their tight-binding (TB) calculations, Shtinkov *et al.* [161] have demonstrated that intermixing effects are sufficient to explain the optical results. Nevertheless, these models were not confirmed using other characterization techniques for a self-consistent determination of the structural properties of an ensemble of QDs.

In the present work, we discuss a procedure that enables the unambiguous assignment of QD heights ($h_{QD}$) and composition to the observed PL transitions. It combines PL characterization and tight-binding (TB) calculations as well as transmission electron microscopy (TEM) measurements and Bloch-wave (BW) simulations. PL is especially well suited for studying InAs/InP QDs since their spectra are characterized by distinct emission lines where each peak can be attributed to the ground state emission arising from a subset population of QDs which share the same thickness in terms of an integer number of monolayers [17]. In order to model the PL results, we have chosen the TB method over EFA due to its atomistic nature and accuracy in determining band

structures in nanostructures of thickness less than 3 ML [182]. Since the current study aims to achieve a coherent description of layers down to a few MLs in thickness, it is not *a priori* obvious whether the model will have to take into account the details of the interface layers. Therefore, we have compared the measured transition energies to calculated values arising from two different P composition profiles: (*i*) InP/$InAs_{1-x}P_x$/InP structures of uniform P concentration and abrupt interfaces, and (*ii*) InP/$InAs_{1-x}P_x$/InP structures with a P diffusion concentration profile. In the end, both approaches lead to equally good descriptions of the PL spectra in as-grown material. However, both calculation strategies yield two solutions sets compatible with experimental results. In order to determine which of the two solutions provides the best description of our as-grown QD samples, we have performed BW simulations of TEM diffraction contrast images. Only the solution set having a constant level of P incorporation in all QDs is compatible with both PL and TEM experimental results, therefore allowing a precise assignment of $h_{QD}$ and P composition to the observed PL transitions.

## II. Experimental procedures

The structures studied in this work were grown on exactly oriented (001) InP substrates by chemical beam epitaxy in a Riber 32P reactor from trimethylindium (TMIn), arsine ($AsH_3$), and phosphine ($PH_3$). $AsH_3$ and $PH_3$ were cracked at 850 °C in a fast switching high temperature injector to produce predominantly $As_2$ and $P_2$. The growth parameters are specified in Table 3.1 for each sample. After desorption of the surface oxide, the growth was initiated with an InP buffer layer. Prior to the deposition of InAs, a growth interruption with an overpressure ($t_P$) of $P_2$ was used to smooth the surface and residual $P_2$ was pumped out of the growth chamber during an additional growth interruption ($t_{vent}$). Then, TMIn and $As_2$ were injected simultaneously into the chamber to grow the InAs layer. This was followed by a growth interruption time under an overpressure ($t_{As}$) of $As_2$ to allow the QDs to form. For some samples, the $As_2$ was purged from the chamber during $t_{vent}$ before the growth of the next layer. In general, the

InP capping layer was grown in two steps. The InP growth rate ($R$) was evaluated by growing InP/InAsP/InP superlattices followed by X-ray measurements. Because the growth rate of III-V semiconductors in CBE is governed by the group III element, the same growth rate can be assumed for the growth of InAs. Under this assumption, about 2.2 ML of InAs was deposited in all samples. Samples A–C were grown using a different InP capping rate, while samples D–F were grown with different interruption times and temperatures. The use of these different samples provided an extensive array of QDs to illustrate the variability in structure height and composition as a function of the growth conditions.

| Layers | Sample A (01-145) | | Sample B (01-147) | | Sample C (01-148) | | Sample D (00-110) | | Sample E (02-169) | | Sample F (05-041) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $t$ (s) | $T$ (°C) | $t$ (s) | $T$ (°C) | $t$ (s) | $T$ (°C) | $t$ (s) | $T$ (°C) | $t$ (s) | $T$ (°C) | $t$ (s) | $T$ (°C) |
| $t_{InP}$ [$R$ (Å s$^{-1}$)] | 900 [1.08] | 515 | 900 [1.08] | 515 | 900 [1.08] | 515 | 900 [1.08] | 510 | 900 [1.08] | 495 | 750 [1.08] | 515 |
| $t_P$ | 10 | 515 | 10 | 515 | 10 | 515 | 10 | 510 | 10 | 495 | 10 | 515 |
| $t_{vent}$ | 5 | 515 | 5 | 515 | 5 | 515 | 5 | 510 | 5 | 495 | 3 | 515 |
| $t_{InAs}$ | 6 | 515 | 6 | 515 | 6 | 515 | 6 | 510 | 6 | 495 | 6 | 515 |
| $t_{As}$ | 30 | 515 | 30 | 515 | 30 | 515 | 30 | 510 | 60 | 495 | 25 | 515 |
| $t_{vent}$ | 5 | 515 | 5 | 515 | 5 | 515 | 5 | 510 | 0 | 495 | 0 | 515 |
| $t_{InP}(1)$ [$R$ (Å s$^{-1}$)] | 120 [2.68] | 515 | 120 [1.08] | 515 | 120 [0.43] | 515 | 600 [1.08] | 510 | 600 [1.75] | 495 | 300 [1.07] | 515 |
| $t_{InP}(2)$ [$R$ (Å s$^{-1}$)] | 300 [2.68] | 515 | 300 [2.68] | 515 | 300 [2.68] | 515 | | | 306 [1.08] | 495 | 2940 [2.68] | 500 |

Table 3.1 : Sample description and growth parameters (time ($t$) , growth rate ($R$) and temperature ($T$)).

The as-grown InAs/InP QDs were characterized by low-temperature PL measurements. Measurements on samples A-C were carried out using the 632.8 nm line of a HeNe laser and acquired with a Bomem Fourier transform infrared spectrometer with thermoelectrically cooled InSb detector. Samples D-F were probed using the 532 nm line

of a Nd:$YVO_4$ laser. Spectra were acquired using a CVI Digikrom 240 double grating spectrometer and a liquid-$N_2$-cooled Northcoast Scientific Ge detector. The energy resolution was about 4 meV for both acquisition systems. In all cases, the incident light power density was kept constant at 50 $Wcm^{-2}$, with a beam spot of 50 μm in diameter. This excitation power density proved to be sufficiently low to prevent any distortion of the spectra by an excess carrier population in the QDs [17]. In the following, we were successful in determining the structural properties of the QDs independently of the characterization conditions, which further demonstrated the strength of the analysis presented in this paper.

Structural investigation was performed on sample C by plan-view TEM imaging. The TEM specimens were prepared by low-angle polishing using an Allied High Tech Products, Inc. MultiPrep™ system without ion milling (see Refs. [183] and [26] for extensive details regarding the sample preparation). Diffraction contrast images were obtained using a Philips EM301 TEM operated at 100 kV. Bright-field diffraction contrast images were taken near the [111] zone-axis projection. This imaging condition was chosen since it produced the most pronounced visible contrast between the InAs QDs and the surrounding InP matrix.

## III. Photoluminescence characterization

Figure 3.1 (a) and Figure 3.1 (b) present the normalized PL emission spectra from samples A–F. All spectra are characterized by a broad QD emission band centered around 850 meV. In sample C, the low-intensity peak observed at 1160 meV can be attributed to the emission from the wetting layer (WL) [25]. The slight differences in the overall peak positions, the relative intensities of the peaks and the expression of the WL are consistent with those expected from the different growth conditions used [25,41]. For instance, the QDs in sample F had a shorter growth interruption time than in other samples, resulting in a lower QD density and, thus, in the appearance of a WL peak in the spectra.

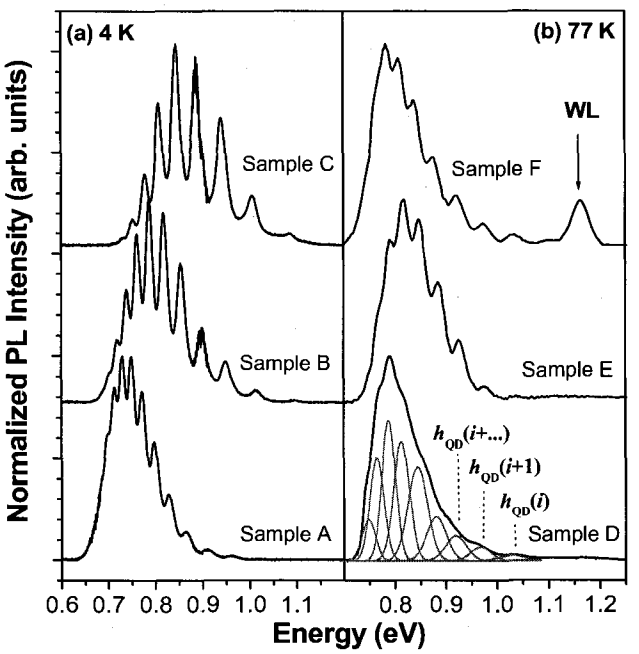



Figure 3.1 : (a) Photoluminescence spectra from samples A–C. (b) Photoluminescence spectra from samples D–F. Each peak is labeled in terms of the height of the QD family ($h_{QD}$) in monolayers. A typical example of the peak fitting operation is illustrated for sample D.

Despite the different growth conditions, in all cases the QD emission band results from the superposition of up to ten inhomogeneously broadened peaks. These peaks arise from the fundamental electron–heavy-hole (e1–hh1) transitions of ensembles of QDs having the same thickness in terms of an integer number of ML [17]. Throughout this work, these ensembles are referred to as QD *families*. The discretization of the emission is due to the small aspect ratio of the InAs/InP QDs, implying that the emission energy is determined predominantly by the QD thickness. Typically, the QDs have a thickness ranging from 3 to 13 ML and a lateral dimension of 18–33 nm, leading to a height/diameter ratio of about 0.06 [26]. If one evokes a particle-in-a-box analogy, the ground state energy of the particle is proportional to the sum of the inverse squares of each dimension. Therefore, the contribution of the lateral confinement to the ground state energies of electrons and holes, and hence to the transition energy, is small compared to

that of the vertical confinement. We have obtained a more precise estimate of these contributions to the e1–hh1 transition energy using the method described in Ref. [184]. For an 11 ML thick and 20 nm wide QD, the contribution to the e1–hh1 transition is ~ 700 meV for the vertical confinement energy versus ~ 26 meV for the lateral confinement energy. Moreover, Folliot *et al.* [16] have further argued that the lateral confinement energy in InAs/InP QDs is nearly cancelled by Coulomb binding. Based on these arguments, one can conclude that the emission energy of an InAs/InP QD is close to that of an InAs/InP QW of the same thickness, implying that the QD transition energies can be reasonably well described using models originally developed for QWs. This is in sharp contrast with InAs/GaAs QDs for which lateral confinement effects were found to be important because of the higher aspect ratios of such structures [185,186]. For example, Jin Soo Kim and his co-workers [187,188] reported aspect ratios in the 0.21–0.37 range for InAs/GaAs QDs grown using different growth techniques.

The fundamental transition energy associated with each QD family was determined from the PL spectra using a multiparameter fit assuming a single Gaussian curve per emission peak. The full width at half maximum of the Gaussian peaks were constrained to increase with increasing emission energy, as variations in interface roughness cause larger relative changes to the confinement emission energy in thinner QDs [16]. Overall, this procedure allows the determination of the peak energy within ± 5 meV uncertainty. A typical example of our fitting operation is illustrated for sample D in Figure 3.1 (b). In this figure, the peaks are labeled in terms of QD height with an incremental step of one ML. In the following, we determine the QD thickness by modeling the transition energies using TB calculations.

# IV. Analysis of photoluminescence data using tight-binding calculations

## A. Description of the model and theoretical approach

As discussed in the previous section, the emission from our InAs/InP QDs is closely analogous to that from quantum wells (QWs) so that their transition energies can be analyzed correspondingly. We have, thus, calculated the fundamental e1–hh1 transition energies in strained InAs/InP(001) QWs using the semi-empirical $sp^3d^5s^*$ nearest-neighbors TB model in the virtual crystal approximation and using the surface Green's function matching method. The details of the calculations, as well as a discussion of the TB parameterization, can be found in Ref. [161]. The $sp^3d^5s^*$ model [189] was chosen over the commonly used $sp^3s^*$ model because it provided a superior description of the band edge energies and effective masses for InAs and InP. The virtual crystal approximation was used for calculating the material parameters at the interfaces and in the $InAs_{1-x}P_x$ alloy. The surface Green's function matching formalism [190] was employed to obtain the local density of states providing the energies and the spatial distribution of the bound states. As usual in TB calculations, the heterojunction band offset was taken into account by adding a constant value to the diagonal TB parameters. The unstrained valence band offset (VBO) between InAs and InP used in our calculations was set to 0.35 eV. This value was deemed reasonable with respect to several results reported in the literature for the InAs/InP heterojunction [161,191]. The atomic layers were assumed to be coherently strained, and the distances between the atomic planes were calculated using macroscopic elasticity theory. A linear approximation for the bulk lattice constant and the elasticity moduli as a function of composition $x$ in $InAs_{1-x}P_x$ was assumed. Finally, in order to allow a direct comparison between the experimental measurements recorded at 77 K and the calculations performed at 0 K, a correction of the Bose-Einstein type of – 3.5 meV was applied to the calculated energy values [192]. From complementary analyses, this value corroborates with the observed redshift of energy peaks in spectra taken at 77 K which was found to be in the 2–6 meV range. On the other

hand, as will be presented in Sec. VI.B, an uncertainty of few meV in the temperature correction is insignificant in the assignment of $h_{QD}$ and P composition to the observed PL transitions.

The composition and size of self-assembled InAs/InP QDs may depend on various diffusion processes occurring during growth. In growth techniques using gases for the group-V elements, such as in chemical beam epitaxy, the P composition profile is first influenced by the rapid group-V exchange at the surface. During the switching of the gases for the deposition of the InAs or InP capping layers, As or P adatoms are rapidly desorbed and replaced by incoming P or As [193]. Earlier reports have suggested that the As/P exchange reaction can extend as far as 2 ML below the surface to create a diffusion concentration profile [178]. Next, the self-assembly of InAs QDs is achieved during a growth interruption under arsenic overpressure. During this time, the composite material formed by the buffer layer and the strained overlayer can relax its excess energy via a transition from 2D to 3D surface morphology (island formation) and/or via chemical exchange – the so called strain-driven alloying effect [35,194]. In the case of InAs/InP, it was previously suggested that the chemical relaxation mode is non-negligible, which would uniformly alloy the structures [195]. Finally, during the deposition of a thick InP capping layer at high temperature, bulk atomic interdiffusion at the InAs/InP interfaces can also occur, thus further increasing the intermixing within the heterostructure.

Considering these multiple processes, atomic intermixing can take several forms, from interfacial intermixing to complete alloying of the InAs layer. In the present work, we have examined both possibilities by performing TB calculations for two types of input heterostructures, and in order to minimize the ambiguity between them we introduce two different notations for the P concentration. The first intermixing framework considered assumes uniform alloying of the InAs structure, and, consequently, the system was modeled as InP/$InAs_{1-x}P_x$/InP QWs with uniform P concentration, [P], and abrupt interfaces. In our calculations, [P] was varied from 0 to 25 %. The second calculation

scheme assumed symmetric interfacial intermixing effects, and the system was modeled using a P concentration profile ($c_P$) obtained from a Fickian diffusion model [196]. To determine the P concentration profile as a function of the position $z$ and the time $t$ during which the diffusion process occurs, the diffusion equations were analytically solved assuming a constant (i.e. time, strain, and concentration independent) diffusion coefficient $D$ and an initial rectangular concentration profile. The solution is a superposition of error functions that depend on the diffusion length $L_D$ and thickness according to [68]

$$c_P(z,t) = \frac{1}{2}\left[\operatorname{erfc}\left(\frac{z + h_{QD}/2}{L_D}\right) + \operatorname{erfc}\left(\frac{h_{QD}/2 - z}{L_D}\right)\right]. \tag{3.1}$$

In Eq. (3.1), $L_D$ is a measure of the degree of interface grading and is defined as $L_D = \sqrt{4Dt}$.

### B. Uniform phosphorous concentration: Results and comparison with experiments

Let us first consider the case where P is incorporated in the InAs QDs during growth in such a way that a uniform concentration [P] is obtained. The influence of the P concentration on the calculated e1–hh1 transition energy for InP/$InAs_{1-x}P_x$/InP QDs is presented in bold lines in Figure 3.2. It is observed that the transition energies of the QDs increase linearly with increasing [P]. For comparison with calculated results, the measured peak energies were traced with horizontal dashed lines and superimposed on the calculated transitions. From the intersections between the measured and calculated values, the QD height and P concentration were determined for each QD family in every QD sample. This procedure is illustrated in Figure 3.2 using the optical transition energies from sample C. It can be seen that all measured peak positions agree with the calculated transition energies for nonzero [P] values. This clearly demonstrates the importance of considering intermixing to adequately describe the emission characteristics of self-assembled InAs/InP QDs, in excellent agreement with the findings of Refs. [16]

and [161]. In Figure 3.2, one can further observe that each optical transition intercepts several of the calculated values corresponding to different QD heights, thus providing multiple solutions of ($h_{QD}$, [P]). However, we only consider solution sets of ($h_{QD}$, [P]) that logically describe the *ensemble* of QD emission lines, i.e., $h_{QD}$ increasing by a step of 1 ML and [P] varying in a realistic manner, which excludes having negative values of [P]. Eliminating all unrealistic solution sets where [P] > 30 %, only two possible solution sets remain. For illustration, the two solutions found for sample C are highlighted in Figure 3.2 by open squares and triangles, respectively.

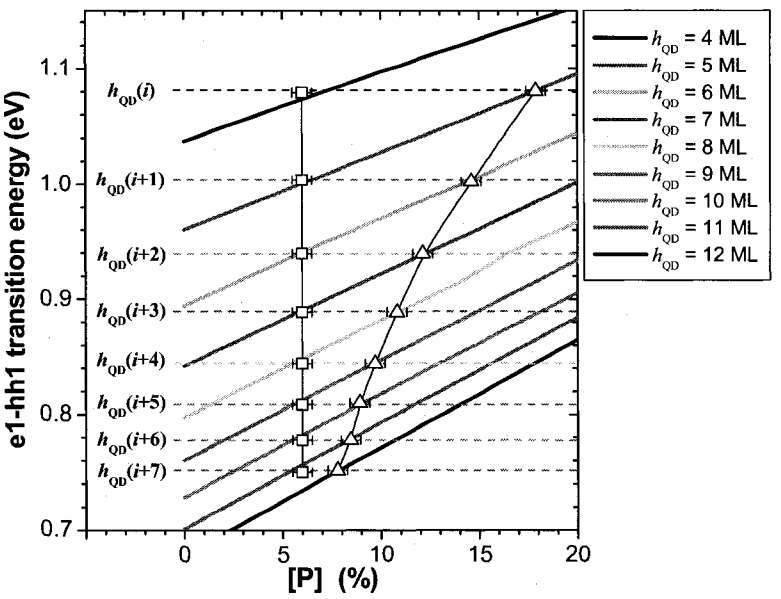



Figure 3.2 : Calculated e1–hh1 transition energies for InP/$InAs_{1-x}P_x$/InP QDs of different thicknesses as a function of the phosphorus concentration [P]. The dashed lines refer to the measured peak positions for sample C. The open squares and triangles illustrate the intersections between calculated and experimental transition energies corresponding to the two solution sets that describe the entire ensemble of QD families in a consistent manner.

Figure 3.3 (a) and Figure 3.3 (b) present the two solution sets of [P] as a function of the structure height for all samples under investigation. The first solution set attributes the emission to a 3 ML thick WL and QD families ranging from 4 to 14 ML in height, with [P] being relatively constant for all structures in a given sample. [P] is found to range from 6 to 10 % depending on the growth conditions. For instance, it can clearly be seen for samples A–C that [P] increases with the InP capping rate. On the other hand, the solutions for samples D–F are nearly identical. One may note from the results for sample F that larger deviations from the mean value are observed for thinner QDs and WL thickness. This may be a result of the confinement energy in thinner structures being more sensitive to composition and strain variations [16]. For the second solution set, thicknesses of 4 ML and 5–15 ML are attributed to the WL and the QD families, respectively. In this case, a monotonically decreasing P content from about 23 % to 8 % as a function of $h_{QD}$ is found.

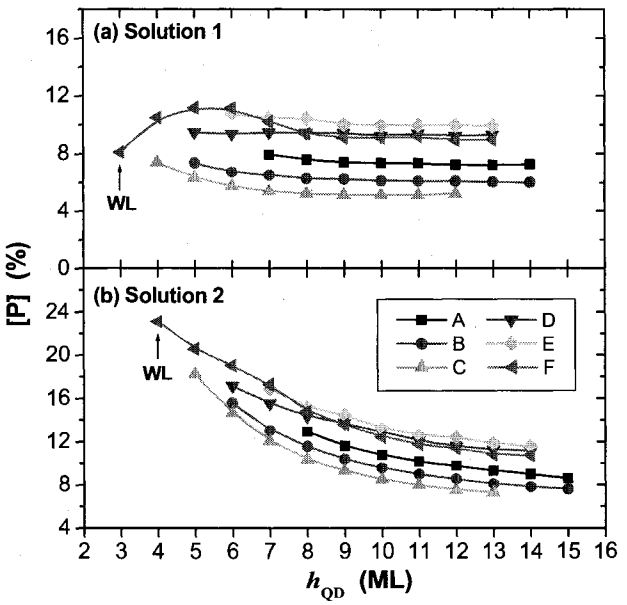



Figure 3.3 : Phosphorus concentration [P] as a function of the QD height for samples A–F, as extracted from a comparison of the measured and the calculated transition energies.

In summary, a comparison between the PL measurements and TB calculations generated multiple solutions sets of ($h_{QD}$, [P]). Among these, only two gave a consistent description of the entire ensemble of QD families, each of them possessing a distinct relationship between [P] and $h_{QD}$. Consequently, the consistent determination of QD physical parameters from PL characterization requires additional analysis in order to identify which solution set is the most physically realistic. We will address this point in Sec. V.

### C. Graded interfaces: Results and comparison with experiment

As mentioned earlier, intermixing can also result in graded interfaces, which can be modeled by considering a P diffusion profile. Figure 3.4 displays in bold lines the calculated e1–hh1 transition energies for graded InP/$InAs_{1-x}P_x$/InP QDs as a function of $L_D$ , where $L_D = 0$ relates to pure InAs QDs with abrupt interfaces, and $L_D > 0$ to QDs with graded interfaces. As expected, the transition energies of the graded QDs exhibit a blueshift with respect to energies associated with the undiffused rectangular QDs [161]. Fine dashed horizontal lines corresponding to the measured family peak positions are superimposed on the theoretical results to allow the identification of QD height and $L_D$ for each QD family. Typical results of this procedure are presented in Figure 3.4 using sample C as an example. As observed in the previous section, each measured optical transition energy corresponds to several calculated ones, thus supplying multiple solutions of ($h_{QD}$, $L_D$). For the selection of realistic solution sets, we must again require that $h_{QD}$ values increase in ML steps and that $L_D$ is positive. This leads to two main solution sets of ($h_{QD}$, $L_D$) which are highlighted for sample C with open symbols in Figure 3.4.

The two solutions are presented in Figure 3.5 for samples A–F. In the first and second solution sets, the WL and QD optical transitions are ascribed to thicknesses of 3 ML and 4–13 ML, and 4 ML and 5–14 ML, respectively. In both cases, $L_D$ is seen to

increase as a function of structure thickness, from 1 to 4 ML and 2.5 to 4.5 ML in the first and second cases of QD family assignment, respectively. In order to obtain the P concentration incorporated within the InAs structures, Figure 3.6 presents, as a function of $h_{QD}$ , the P concentration at the center of the graded structure, $c_P(0,t)$, evaluated from the values of $L_D$ determined in Figure 3.5. In the first QD family assignment, $c_P(0,t)$ is found to be relatively constant for all structures of a given sample, while in the second case $c_P(0,t)$ decreases monotonically with increasing $h_{QD}$.

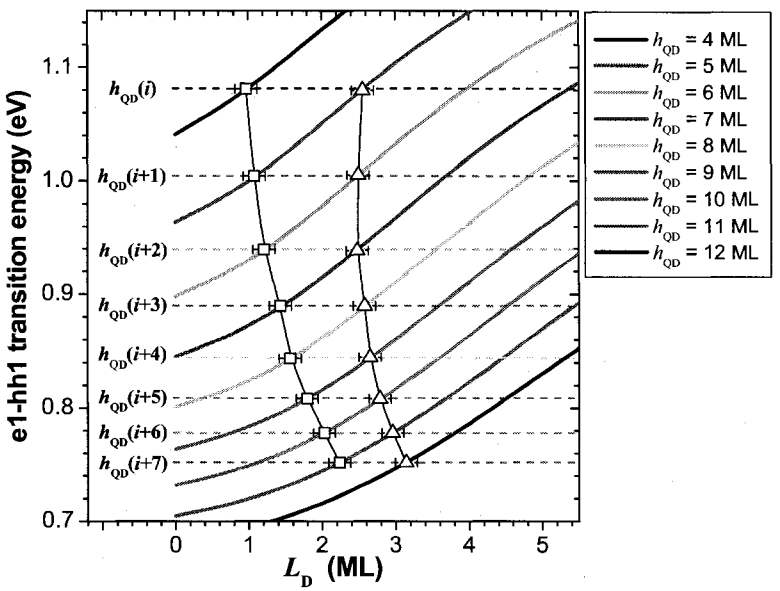



Figure 3.4 : Calculated e1–hh1 transition energy for graded InP/$InAs_{1-x}P_x$/InP QDs of different thicknesses as a function of $L_D$. The dashed lines refer to the measured peak positions for sample C, and the open squares and triangles correspond to two solution sets which consistently describe the entire ensemble of QD families.

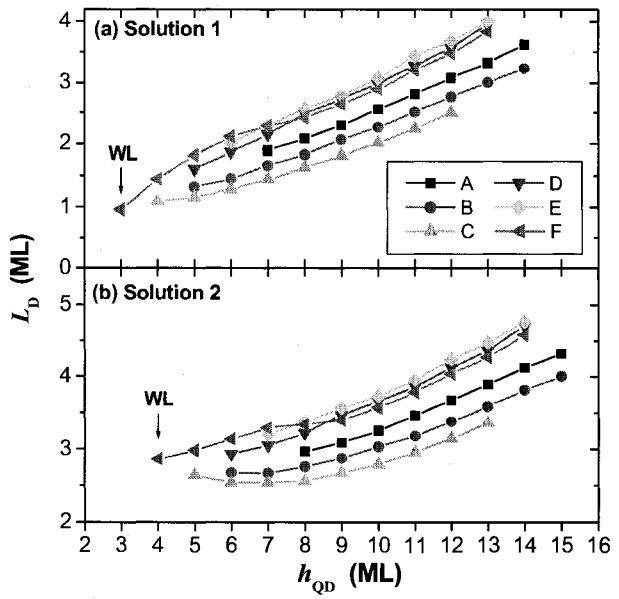



Figure 3.5 : $L_D$ as a function of the structure height for samples A–F, as extracted from a comparison of the measured and the calculated transition energies.

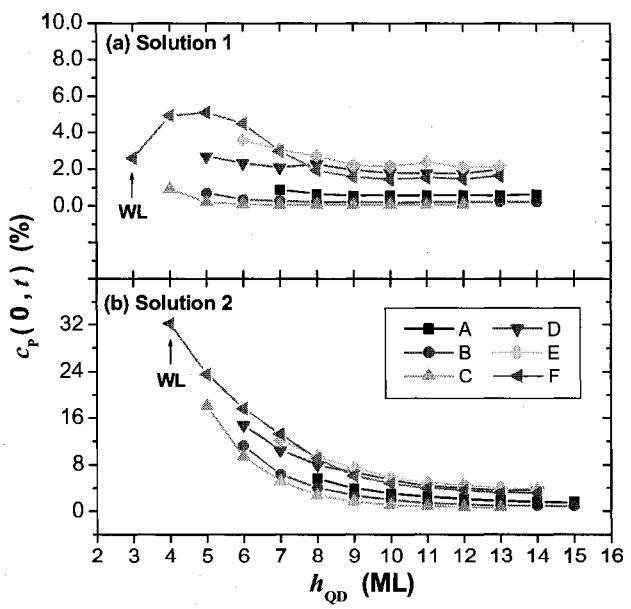



Figure 3.6 : $c_P(0,t)$ as a function of the structure height for samples A–F, as extracted from a comparison of the measured and the calculated transition energies.

### D. Comparison between the two calculation frameworks

Despite differing physical assumptions, calculation frameworks using either InP/$InAs_{1-x}P_x$/InP with uniform P concentration or graded interfaces were found to be equally good in their description of the optical emission characteristics of InAs/InP QDs. Indeed, as shown in the two previous sections, both calculation frameworks lead to two consistent solution sets of ($h_{QD}$, [P] or $c_P(0,t)$), where the first set revealed 3–13 ML thick structures with fixed P composition, and the second set had 4–14 ML high structures with decreasing P composition. To further highlight the similarities between the two intermixing frameworks, Figure 3.7 compares the P concentration profile determined from the two solution sets of ($h_{QD}$ , [P]) and ($h_{QD}$ , $L_D$) in sample C for various QD thicknesses. Figure 3.7 convincingly shows that a uniform square profile provides a reasonable approximation of the P diffusion profile for all QD sizes for both solutions. Actually, to achieve the confinement profile required to match the experimentally observed optical transitions, the interdiffusion at the interfaces must be so extensive that the composition at the center of the QD becomes significantly modified. In this context, differences between the two frameworks become less significant. This is undoubtedly an important conclusion since one could choose a particular solution over the other to simplify calculations for further growth and post-growth intermixing studies.

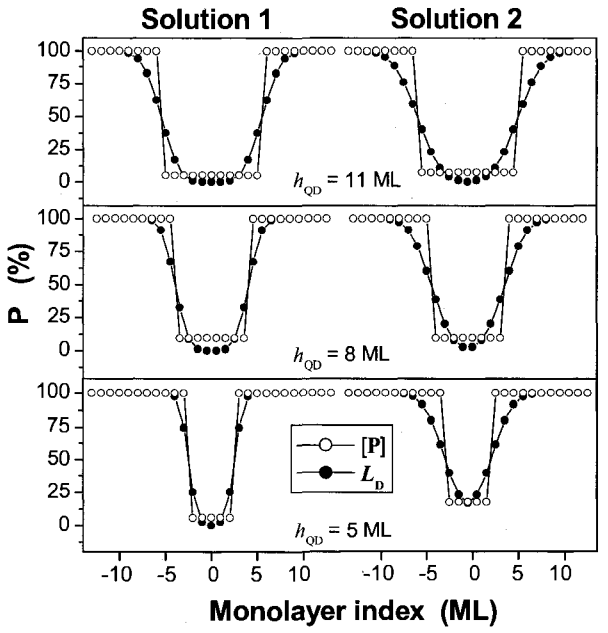



Figure 3.7 : P concentration profiles for various QD thicknesses in sample C evaluated from the solutions determined in the two calculation frameworks considered: (*i*) structures in which QDs are uniform alloys with P concentration [P] (open circles) and (*ii*) nominally pure InAs QDs bordered by graded interfaces characterized by a diffusion length $L_D$ (filled circle). As shown in Figure 3.3 and Figure 3.6, the first solution set is characterized by QDs having the same P composition independent of their size, while the second one shows a decreasing degree of intermixing with increasing $h_{QD}$.

Considering the above discussion, we now focus on determining which one of the two solutions (constant vs decreasing P content with increasing $h_{QD}$) provides the best description of our as-grown QD samples. This can be achieved by cross-referencing these solutions with structural analysis of the QDs using TEM imaging and BW simulations. Because Figure 3.7 shows that the P concentration profiles are similar in the two frameworks, such small differences in P content are not likely to be quantifiable in TEM, and we complete our investigation by considering only QD structures with a uniform [P] profile.

## V. Transmission electron microscopy investigation

In the previous section, the comparison between optical and calculated transition energies yielded two reasonable solutions sets of ($h_{QD}$ : [P]), one where [P] is relatively constant for all structures in a given sample and another for which [P] significantly decreases with increasing structure thickness. In this section, we exploit TEM investigations and BW simulations to determine which of these two solutions provides the best description of our as-grown QD samples. However, as for the case of PL simulations, the solutions determined from the correspondence between experimental and simulated TEM images are not unique. Fortunately, we are able to show that the combination of PL and TEM allow the unambiguous assignment of QD height and composition. In this regard, we make use of sample C which was the subject of a previous TEM characterization by Robertson *et al.* [26]. A typical plan-view TEM image of this sample is shown in Figure 3.8 (a). Line scans across the long axis of the observed QDs were performed to determine the experimental contrast ratios, defined as the difference in intensity between the background ($I_B$) and the minimum intensity of the QD ($I_{QD}$) normalized to the intensity of the background [26]. Examples of line scan across observed QDs are presented in Figure 3.8 (b). Data were collected for about 400 QDs from two different regions on the sample. A probability histogram of the experimental contrast revealed 7 distinct populations of QDs, in agreement with the number of QD families observed in PL spectra. The mean contrast value and standard deviation for each ensemble is shown with white bars in Figure 3.9 (b).

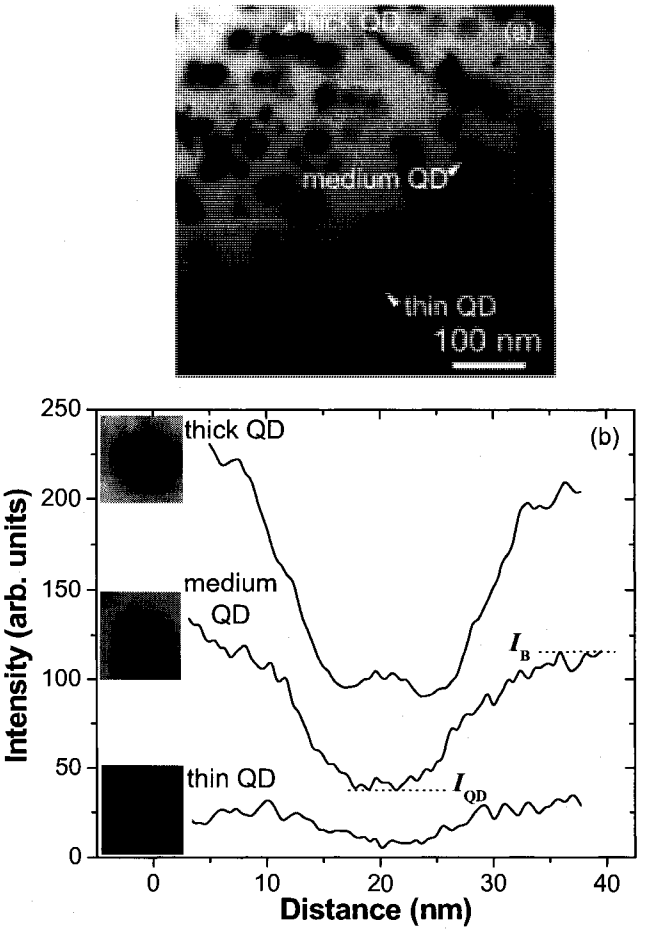



Figure 3.8 : (a) A plan-view, diffraction-contrast image of sample C near the [111] zone-axis orientation revealing the embedded QDs. The specimen increases in thickness from the top to the bottom of the image. (b) Examples of line scan profiles across observed QDs of different thicknesses. The lines from thick and thin QDs have been intentionally offset by 50 units for ease of visualization.

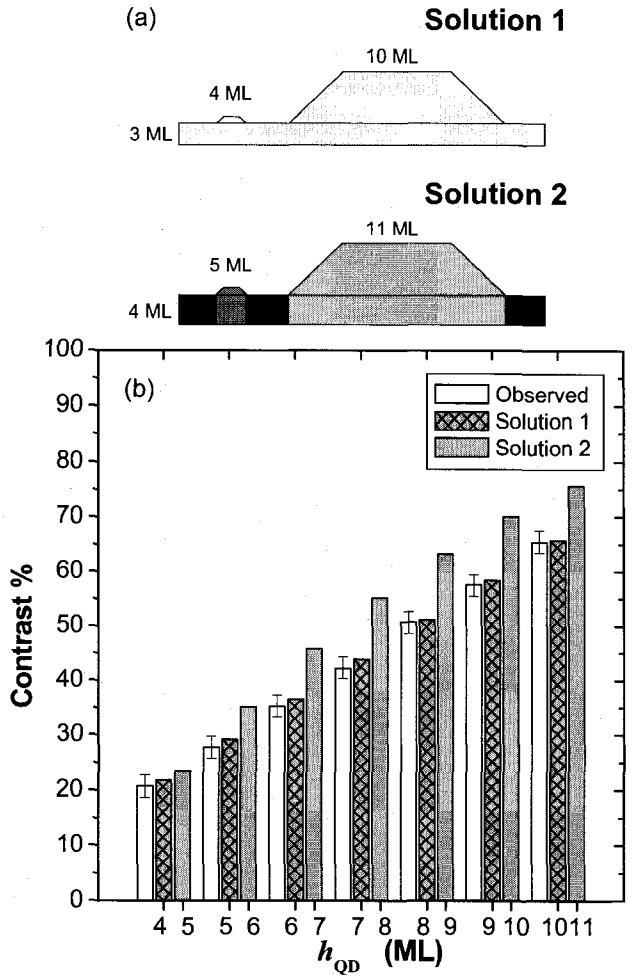



Figure 3.9 : (a) Schematic representation of the geometry of the InAs/InP QD system as implied by the two possible solutions obtained from analyzing PL and TB results of sample C. QDs that belong to the first and the last of the observed QD families are shown. Darker shades of grey correspond to larger P concentrations. (b) Comparison between the observed image contrast (white bars) with those predicted for (solution 1, gray bars and sparse pattern) WL and QDs of 3 ML and 4–10 ML with [P] = 6 % , and (solution 2, gray bars) WL and QDs of 4 ML and 5–11 ML with [P] varying from 23 % to 8.5 %.

From the PL-TB analysis presented, the two possible solution sets obtained for sample C are explicitly (1) WL and QDs with a thickness of 3 ML and 4–10 ML, respectively, with [P] = 6 %; and (2) WL and QDs with a thickness of 4 ML and 5–11 ML, respectively, with [P] varying from 23 to 8.5 %. Figure 3.9 (a) shows schematically these two solutions, where darker shades of grey correspond to larger P concentrations. These solutions were used as input data for the simulation of contrast in the TEM image based on the approach presented in Ref. [26]. The simulations were realized by modeling the elastic strain field using a finite-element method [10] that incorporates the effects of strain on the elastic constants of the QD [197], and by modeling the TEM contrast using the many-beam BW method [198]. These simulations were used to generate a sequence of contrast ratios as a function of $h_{QD}$ that were compared with experimental observations. The resulting sequences of theoretical and experimental contrast ratios are shown in Figure 3.9 (b). It can be seen that the contrast ratios computed using the first solution set, in which there is a fixed P composition of 6 % for all QD families, accurately reproduce the experimentally observed results. Additional simulations varying [P] allowed us to estimate an error of ± 2.6% on [P] determined via combined TEM and BW characterization. In contrast to the latter results, the simulated contrast ratios obtained using the second solution set describing QDs with decreasing P composition clearly lies outside the 95 % confidence intervals of the experimental results. We thus conclude that the scheme in which the degree of intermixing is the same for all QD families in a given sample provides a more realistic description of as-grown InAs/InP QDs. Thus, the QD height and P composition have been uniquely determined by using a combination of PL and TEM characterization, and the results indicate that P incorporation in the nominally pure InAs QDs is necessary to obtain a description of the sample which is compatible with all experimental data.

# VI. Discussion

## A. Intermixing mechanism

As stated in Sec. IV.A, several mechanisms could lead to a significant P incorporation into InAs structures during epitaxial growth, namely, bulk interdiffusion [18], surface As/P exchange [193], and strain-driven alloying [195]. Concerning bulk interdiffusion, Sallese *et al.* [18] have used PL combined with envelope function calculations to study interdiffusion in InAs/InP QDs submitted to post-growth thermal annealing. Assuming that interdiffusion is a thermally activated process, i.e., $D = D_0 \exp(-E_a/k_B T)$, where $E_a$ is the activation energy, $D_0$ is the pre-exponential factor and $k_B$ is the Boltzmann constant, the authors have found $D_0 = 16\ \mathrm{cm^2 s^{-1}}$ and $E_a = 3.8 \pm 0.2$ eV. Based on this work, we can estimate the corresponding $L_D$ for bulk interdiffusion during growth of the InP capping layer in our samples. For the growth of an InP capping layer at 500 °C for 1 h, we estimate a diffusion length of $L_D \sim 0.016$ ML. This value is 1 order of magnitude lower than those presented in Figure 3.4, thereby indicating that bulk interdiffusion cannot be the main physical process for significant P incorporation into the QDs.

A second mechanism leading to P incorporation is surface As/P exchange. Using X-ray photoelectron spectroscopy, Law *et al.* [193] have characterized the initial stages of InAs/InP heterojunction formation through surface As/P exchange. They have determined the $D_0$ and $E_a$ values for As diffusion into InP to be $(2.3 \pm 1.0) \times 10^{-7}\ \mathrm{cm^2 s^{-1}}$ and $(1.7 \pm 0.2)$ eV, respectively. Assuming similar values for P diffusion into InAs and considering that surface As/P exchange occurs during the gas purge and InAs deposition steps, i.e., for a total time of ~ 15 s, we estimate $L_D \sim 1.0$ ML. This latter value is of the same order as those obtained in Figure 3.4, suggesting that As/P exchange is a potential candidate to explain P incorporation.

Strain-driven alloying of the InAs layer during self-assembly could be another important source of P incorporation. Indeed, Brault *et al.* [195] have suggested that the chemical relaxation mode is non-negligible in the InAs/InP system since the positive enthalpy of mixing $\Delta H_m$ is small enough, so the system can relax part of its total energy by producing an interfacial alloy between the overlayer and the buffer layer prior to any change of the growth mode. Although not quantifiable due to lack of data in the literature, strain-driven alloying could also play a significant role in P incorporation in InAs structures in addition to As/P exchange.

The above discussion suggests that P incorporation in InAs strained layers could be a phenomenon common to all InAs growth methods involving the presence of phosphorous in the growth environment during InAs deposition. It is, therefore, of interest to extend our investigation to the analysis of PL spectra reported by other authors [16,18,19,199,200]. Using the PL-TB combination approach and assuming a constant [P] within the ensemble of QDs, we have determined the QD height and [P] composition related to the reported PL spectra and these results are presented in Table 3.2.

| Authors | Reported | This work | |
|---|---|---|---|
| | $h_{QD}$ (ML) | $h_{QD}$ (ML) | [P] (%) |
| Gustafson *et al.* [19] | 2 - 8 | 3 - 9 | 9 ± 4 |
| Folliot *et al.* [16] | 4 - 8 | 6 - 10 | 10 ± 1 |
| Sallese *et al.* [18] | 2 - 11 | 3 - 12 | 11 ± 2 |
| Michon *et al.* [199] | 4 -10 | 5 - 11 | 11 ± 2 |
| Sakuma *et al.* [200] | 3 - 10 | 4 - 11 | 6.1 ± 0.6 |
| This work | 4 - 13 | 4 - 13 | 9.6 ± 0.7 |

Table 3.2 : QD family assignment and [P] as determined using our approach from PL characteristics of Refs. [16,18,19,199,200]. In our calculations, the VBO was set to 0.35 eV.

The optical transition energies for each sample can be reproduced by our model of P incorporation, where the QD ensembles are characterized by [P] varying between 6 % and 11 %. Our analysis also leads to QD height assignments somewhat higher than previously reported. The slight variation in P content from sample to sample, in the same range as for the samples presented in this article, can probably be attributed to the variability in the specific growth conditions used for each experiment. As for the QD height, most of the QD family assignments reported by these authors were based on the pioneering work of Gustafson *et al.* [19] and Carlin *et al.* [23], in which the family attribution was achieved through theoretical calculations of the transition energy via EFA. However, Carlin *et al.* [23] did not consider P incorporation in their model. By doing so, our approach suggests an alternative QD family assignment shifted by either 1 or 2 ML. This work, thus, demonstrates that fast and precise characterization of the initial state of as-grown InAs/InP QDs ensembles for a wide variety of samples can be obtained from matching simple PL measurements and band structure calculations. The solutions obtained in this way are also in agreement with TEM analysis.

### B. Uncertainties on $h_{QD}$ and [P]

Several factors could result in errors in the QD heights and P compositions as determined from the combination of measured PL characteristics and TB calculations. The first factor is that the InAs/InP VBO is not precisely known, with the values quoted in the literature ranging from 0.3 to 0.4 eV [191]. In order to determine the error associated with the uncertainty in the value for the VBO, the analysis in Sec. IV.B was repeated for values from 0.3 to 0.4 eV. Figure 3.10 presents the calculated e1–hh1 transition energy for InP/InAs1-xPx/InP QDs as a function of [P], where the junctions between the experimental and theoretical transition energies are highlighted with open squares for a VBO of 0.35 eV. Error bars are added to these points in order to encompass the calculated transitions energies for a VBO ranging from 0.30 to 0.40 eV. It can be seen that the uncertainty due to the VBO does not alter the hQD values attributed to the optical transitions, but induces a noticeable uncertainty in [P] values. The error on [P] decreases

as a function of the structure thickness, reducing from ± 4 % to 0.7 % as hQD increases from 3 to 14 ML. Another source of uncertainty is strain relaxation occurring during the QD formation, which leads to a reduction of strain in the InAs QDs compared to that expected for a uniform-thickness InAs QW layer (3.1 %) [201]. However, previous results have shown that the dependence of the e1–hh1 transition energy on strain is relatively weak for thin QWs [161]. For example, for a 4 ML thick QW, a reduction of the strain down to 2.5 % lowers the transition energy by only 5 meV, resulting in an underestimation of the P concentration by at most 1 %. In comparison, the experimental error on the energy of the optical transitions, ± 5 meV, leads to an error on [P] of ± 0.6 %. This indicates that the main source of uncertainty on the P concentrations determined using the above procedure is due to an imprecise knowledge of the VBO.

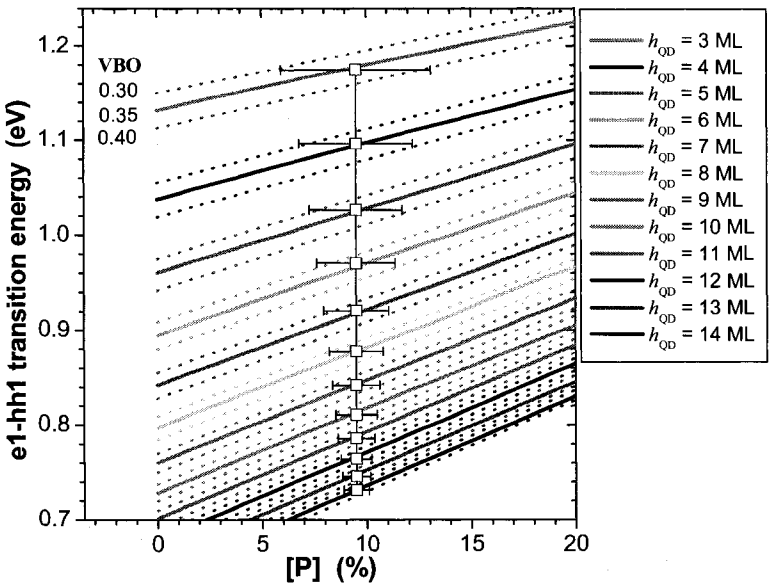



Figure 3.10 : Calculated e1–hh1 transition energy for $InP/InAs_{1-x}P_x/InP$ QDs of different thicknesses as a function of [P] and for values of the InAs/InP VBO of 0.30, 0.35, and 0.40 eV. The error bars show the uncertainty associated with the VBO in the determination of [P] from the optical transition energy.

## VII. Conclusion

In this work, we have determined the height and composition of self-assembled InAs/InP QDs by combining PL and TEM measurements with TB and BW simulations. The TB calculations were performed assuming InP/InAs1-xPx/InP QDs with either uniform P concentration with abrupt interfaces or a diffused P concentration profile. Both calculation frameworks were found to be equivalent in determining two possible solution sets of QD height and P composition, whereas the P concentration is either fixed or decreasing as a function of structure thickness. By cross-referencing these solutions with TEM analyses, it was found that the scheme in which the P concentration is fixed across all structures provided the most realistic description of as-grown InAs/InP QDs. Quantitatively, this implies that nominally pure InAs QDs have a P concentration of the order of 6 %–10 %, which could be explained by a combination of As/P exchange and strain-driven alloying. Therefore, by assuming a constant P concentration in all QDs of the same sample, one can determine the as-grown state of a sample from a simple PL experiment combined with TB calculations. This work, thus, provides a baseline for further growth and post-growth intermixing studies.

## Acknowledgments

The authors acknowledge the National Science and Engineering Research Council of Canada, the National Research Council of Canada, and the Canada Research Chair program for financial support. The authors also acknowledge Goef Aers for insightful discussions and Jacques Lefebvre for his implication in PL measurements.

Plusieurs points importants peuvent être déduits de l'article précédent. Tout d'abord, nous avons démontré qu'en supposant une concentration constante au sein des hétérostructures, il est possible de déterminer la taille et la composition des différentes familles de BQ à partir d'un simple spectre de PL et des résultats de calculs théoriques selon le modèle de liaisons fortes. Les résultats obtenus utilisant cette approche sont supportés par des analyses expérimentales et théoriques de MET. Ainsi, nous avons développé et validé une procédure simple permettant de déterminer les propriétés structurales des BQ InAs/InP après croissance. Cette méthode est particulièrement intéressante dû au fait qu'elle permet de sonder avec précision de faibles concentrations d'un élément de la matrice au sein de structures à géométrie complexe ; chose que les outils microscopiques actuellement disponibles comme la spectroscopie en dispersion d'énergie des rayons X (EDX) et la spectroscopie par perte d'énergie des électrons (EELS), ont de la difficulté à réaliser. En caractérisant différents échantillons à l'aide de cette nouvelle méthode, il a été conclu qu'en plus d'être significative ([P] de l'ordre de 6 à 10 %), l'interdiffusion est inhérente à la croissance des hétérostructures InAs/InP, vraisemblablement en raison de l'échange As/P et de la diffusion assistée par les contraintes. Ce résultat est d'une importance majeure puisque ces interactions peuvent survenir lors de l'épitaxie de d'autres systèmes de semi-conducteurs III-V.

Enfin, selon les résultats de l'article précédent, il n'en demeure pas moins que deux types de profils de concentration fournissent de manière équivalente une description raisonnable des spectres de PL, à savoir, (*i*) BQ $InAs_{1-x}P_x$ de concentration uniforme avec interfaces abruptes et (*ii*) BQ InAs nominalement pures avec interfaces diffuses caractérisées par une longueur de diffusion $L_D$. De ce fait, un choix s'impose pour établir les bases de l'analyse de l'interdiffusion post-croissance. Or, $L_D$ est telle que la concentration est significativement modifiée au centre des BQ et les deux descriptions sont essentiellement équivalentes. Pour cette raison et par simplicité, nous avons donc décidé de représenter les BQ telles que crues par des structures d'$InAs_{1-x}P_x$ de concentration uniforme avec interfaces abruptes.

## 3.3 Influence du recuit thermique conventionnel sur les propriétés d'émission optique des BQ

Le recuit thermique conventionnel effectué à l'aide de fours de hautes puissances à environnement contrôlé est à la base de toutes techniques d'interdiffusion spatialement sélective (à l'exception du recuit par laser) fournissant l'énergie nécessaire à la formation et à la migration des défauts dans la structure. Pour conclure qu'une technique d'interdiffusion est spatialement sélective, l'interdiffusion induite par celle-ci doit être significativement différente de celle induite par le recuit thermique simple. En d'autres termes, la température de recuit seuil ainsi que les décalages de l'émission doivent être significativement différents. Dans cette section, nous nous attardons à établir les bases de comparaison de l'interdiffusion stimulée en caractérisant l'évolution des propriétés de PL après recuit thermique conventionnel. Certains des résultats présentés ici ont fait l'objet d'une publication dans *Applied Physics Letters* (J. F. Girard, C. Dion, P. Desjardins, C. N. Allen, P. J. Poole et S. Raymond, *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 17, p. 3382, 2004). Nous ne présentons ici que l'essentiel.

La Figure 3.11 présente les spectres de PL mesurés à 7 K de spécimens provenant d'un échantillon de BQ InAs/InP (CBE 01-110) soumis à des recuits thermiques de 210 s conventionnels à différentes températures $T_a$. Les détails expérimentaux pour ces mesures sont décrits à la Ref. [202]. De manière générale, sous l'influence du recuit thermique, les spectres de PL affichent un décalage progressif vers le bleu tout en préservant leur largeur. Un décalage significatif est mesurable à partir d'une température de recuit seuil d'environ 700 °C. L'amplitude du décalage augmente avec la température de recuit, pouvant atteindre jusqu'à 100 meV après un recuit de 210 s à une température de 800 °C. Au-delà de cette température maximale, on note une dégradation de la surface de l'InP (formation de gouttelettes d'In visibles au microscope optique) suite à l'évaporation préférentielle du P [203].

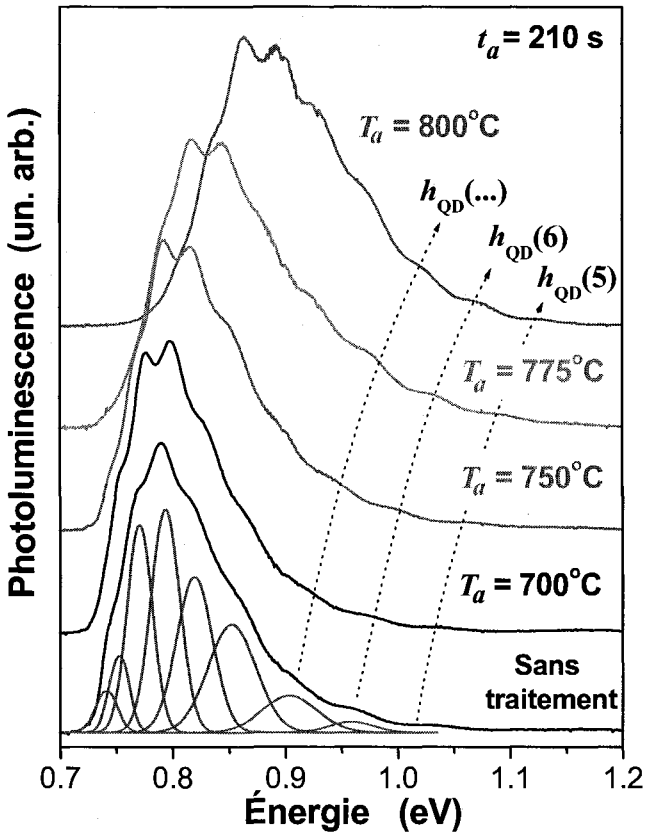



Figure 3.11 : Spectre de photoluminescence en fonction de la température de recuit. Les différents pics d'émission attribués aux diverses familles de BQ sont présentés pour le spectre de l'échantillon sans traitement.

On peut remarquer à la Figure 3.11 que les multiples pics correspondant aux différentes familles de BQ sont toujours visibles après le traitement, permettant ainsi de caractériser quantitativement l'évolution du spectre en fonction des paramètres de recuit. Afin d'extraire la position en énergie et la largeur à mi-hauteur (FWHM) des différents pics d'émission, nous avons effectué un lissage des spectres en assumant que l'émission de chaque famille de BQ suit une distribution gaussienne. Les positions et FWHM des pics d'émission provenant de l'échantillon tel que crû ont été déterminées à partir de la méthode décrite à la section 3.2. Les résultats de cette procédure sur le spectre de l'échantillon CBE 00-110 sont illustrés à la Figure 3.11. Ces conditions initiales ont

ensuite été utilisées pour initialiser le lissage des spectres des échantillons recuits. Après avoir appliqué un décalage uniforme à tous les pics, les positions et FWHM des gaussiennes ont été ajustées afin que leur convolution reproduise adéquatement les spectres expérimentaux. Dans cette procédure, les incertitudes associées à la position et à la FWHM des pics sont respectivement de 5 et 10 meV. La Figure 3.12 résume les résultats extraits des spectres présentés à la Figure 3.11. La Figure 3.12 (a) met en évidence que les pics associés aux différentes familles de BQ décalent en parallèle, donc à des taux similaires en fonction de la température de recuit. D'un autre côté, la Figure 3.12 (b) démontre que les FWHM ne changent pas de manière significative en fonction de la température de recuit, mis à part celle de la famille de 5 ML qui réduit considérablement. Dans ce dernier cas, les résultats suggèrent une dissolution des structures au sein de la couche de mouillage et une perte des niveaux d'énergie liés.

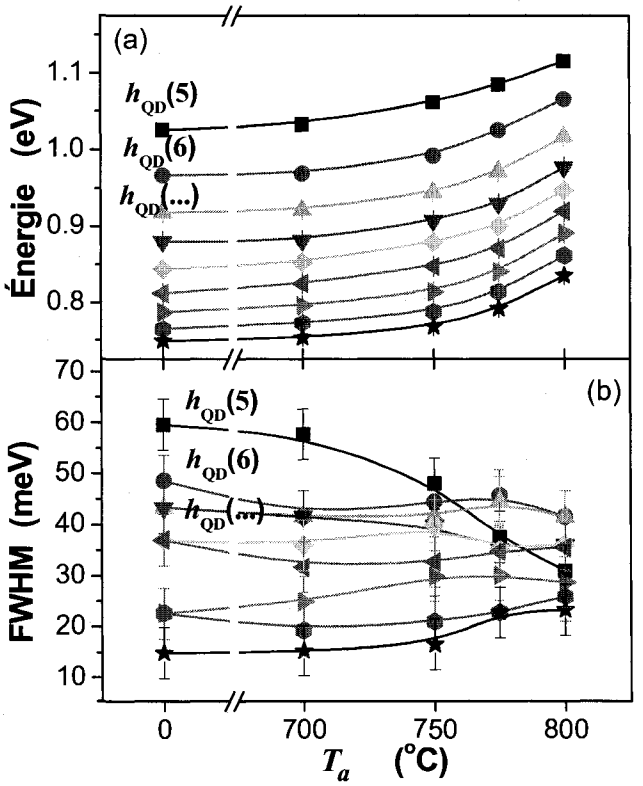



Figure 3.12 : Évolution de (a) la position en énergie et (b) FWHM des pics attribués à chaque famille de BQ en fonction de la température de recuit.

## 3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons établi les bases de l'interdiffusion lors de la croissance et du recuit thermique conventionnel des BQ InAs/InP. Nous avons développé une procédure permettant de déterminer la taille et la composition chimique des BQ à partir d'un simple spectre de PL. Bénéficiant de cette procédure, nous avons démontré que nous pouvons représenter les BQ telles que crues par des structures d'$InAs_{1-x}P_x$ de concentration uniforme avec interfaces abruptes. Ensuite, nous avons mis en lumière les caractéristiques de PL des BQ InAs/InP après recuit thermique conventionnel. Ce traitement induit un décalage progressif de l'émission optique tout en préservant la largeur de bande. Nous avons trouvé un seuil de température nécessaire à l'interdiffusion autour de 700 °C avec un maximum de décalage d'une centaine de meV après recuit à 800 °C. Dans les chapitres suivants, nous mettrons à profit ces résultats pour comparer et mieux comprendre l'interdiffusion stimulée via les défauts de croissance et par implantation ionique.

# CHAPITRE 4

## Interdiffusion assistée par les défauts de croissance

### *4.1 Introduction*

Les bases de l'interdiffusion lors de la croissance et du recuit thermique conventionnel étant exposées, nous nous attardons maintenant à l'étude de l'interdiffusion stimulée dans le système de BQ InAs/InP. Nous abordons dans ce chapitre la technique d'interdiffusion assistée par les défauts de croissance résultant de l'épitaxie à basse température. Dans un premier temps, afin de démontrer l'applicabilité de cette technique pour l'ajustement spatialement sélectif de l'émission des BQ InAs/InP, nous procédons à une étude paramétrique de l'évolution du spectre de PL. Ensuite, nous combinons caractérisation expérimentale et analyse théorique des propriétés d'émission avec des modèles cinétiques afin d'extraire les paramètres physiques gouvernant la dynamique d'interdiffusion dans ce système.

## 4.2 Ajustement des propriétés d'émission optique

Dans cette section, nous démontrons l'applicabilité de la technique d'interdiffusion par les défauts de croissance pour l'ajustement spatialement sélectif des propriétés d'émission optique des BQ InAs/InP. Plus spécifiquement, nous décrivons l'évolution des propriétés de PL des hétérostructures en fonction des divers paramètres expérimentaux reliés à cette technique d'interdiffusion, à savoir, la température de recuit, le temps de recuit, ainsi que l'épaisseur de la couche crue à basse température. Ces travaux ont fait l'objet d'un article intitulé « *Tuning of the electronic properties of self-assembled InAs/InP(001) quantum dots using grown-in defect mediated intermixing* » qui a été publié dans la revue *Applied Physics Letters*. Le contenu de cet article est présenté dans les pages qui suivent.

# ARTICLE 2

## Tuning of the electronic properties of self-assembled InAs/InP(001) quantum dots using grown-in defect mediated intermixing

C. Dion,[a)] P.J. Poole and S. Raymond

*Institute for Microstructural Sciences, National Research Council, Ottawa, Ontario, Canada, K1A 0R6*

P. Desjardins

*Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP), Département de génie physique, École Polytechnique de Montréal, Montréal, Québec, Canada, H3C 3A7*

F. Schiettekatte

*Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP), Département de physique, Université de Montréal, Montréal, Québec, Canada, H3C 3J7*

[a)] Also at : *Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP), Département de génie physique, École Polytechnique de Montréal, Montréal, Québec, Canada, H3C 3A7*

Article publié dans

*Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 13, p. 131905, 2006

Soumis le 6 juin 2006, accepté le 5 août 2006, publié le 25 septembre 2006

## Résumé

Dans cet article, nous étudions l'influence du recuit thermique rapide sur les spectres de photoluminescence (PL) de structures à base de boîtes quantiques InAs/InP(001) contenant une couche épaisse (760 nm) d'InP crue à basse température. Une telle couche contient une quantité significative de défauts de croissance stimulant l'interdiffusion lors de recuits thermiques subséquents. Un décalage significatif du spectre de PL est mesurable à partir d'une température de recuit seuil de 600 °C, alors qu'un décalage de 270 meV peut être obtenu après recuit à 750 °C pendant 300 s. La gravure graduelle de la couche d'InP crue à basse température permet de réduire progressivement le décalage du spectre de PL en fonction du recuit, un résultat prometteur pour l'ajustement spatialement sélectif des propriétés d'émission des BQ InAs/InP.



## Abstract

This paper examines the influence of rapid thermal annealing on the photoluminescence spectra of self-assembled InAs/InP(001) quantum dots capped with 760 nm InP deposited at a reduced temperature. This capping layer contained a large concentration of point defects that can promote interdiffusion upon annealing. The onset temperature for measurable blueshift in the emission spectra was found to be ~ 600 °C whereas shifts of 270 meV were obtained after annealing at 750 °C for 300 s. Gradual etching of the InP capping layer enabled to progressively quench energy shifts upon annealing, a promising result for spatially selective emission tuning.

Broadband light sources operating in the 1.5 μm range are acknowledged as being key components for future generations of optically based communication networks [8] and biological imaging systems [204]. Because of their intrinsic distribution in size and composition, self-assembled InAs quantum dots (QDs) grown on InP are characterized by a naturally broad emission around 1.5 μm, therefore making this materials system very promising for such applications. In this respect, InAs/InP QDs could be either used as the active element in tunable lasers [15] or as the superluminescent diode materials in optical coherence tomography [205]. Despite the prospective characteristics of InAs/InP QDs, the achievement of wider laser tuning range and higher imaging resolution still requires further broadening of the QD emission. This can be realized through spatially selective band gap tuning where different regions of the QD-based device emit at different wavelengths.

Band gap tuning can be achieved after epitaxial growth through atomic interdiffusion, or intermixing, at the QD/barrier interface. This modifies the confinement profile and alters the QD energy levels, thereby inducing a shift of the emission spectra. Thermally induced intermixing has proven to be a generic approach for the adjustment of the electronic properties of QD structures [202]. Furthermore, spatial selectivity can be achieved through the localized creation or inclusion in the structure of point defects, which enhance intermixing during subsequent rapid thermal annealing (RTA). Examples of such defect mediated intermixing techniques include dielectric capping (or impurity-free vacancy disordering) [92], ion implantation [152,165] and grown-in defects (GID) [129-131,166]. In the GID mediated intermixing, nonequilibrium concentrations of point defects are introduced into epitaxial layers during growth at reduced temperatures. While this technique has so far been limited to the band gap engineering of InGaAs/InP and InGaAsP/InP quantum wells (QWs) [130,131,166], we examine in this *Letter* its potential in lower-dimensionality systems. More specifically, we investigate the influence of rapid thermal annealing on the photoluminescence (PL) spectra of self-assembled InAs QDs grown on InP(001) and capped with a thick InP layer deposited at low

temperature (LT–InP). We demonstrate that the GID mediated intermixing technique is a very promising approach for the spatially selective adjustment of the electronic properties of InAs/InP QDs by providing large and controllable blueshifts in the PL emission spectra.

The samples were grown on semi-insulating Fe-doped InP(001) substrates by chemical beam epitaxy from trimethylindium, arsine, and phosphine. The sample structure (CBE 01-042) consisted of a 120-nm-thick InP buffer layer, 2.2 monolayers (MLs) of InAs followed by a 35 s growth interruption to allow QD formation, and a 40–nm-thick InP capping layer, all grown at 505 °C. The temperature was then ramped down to 450 °C for the growth of a LT-InP layer with a thickness of 760 nm. Optimal conditions were then reestablished for the growth of a 33-nm-thick InGaAs cap. From cross-sectional transmission electron microscopy, this procedure resulted in 1 to 3-nm-high QD structures on a 0.3-nm-thick wetting layer (WL). Plan-view analysis on similar samples revealed a mean in-plane QD diameter of 30 nm with a rms deviation of 12 nm, and a QD density of approximately $10^{10}$ QDs $cm^{-2}$. A reference sample (CBE 00-110), which consisted in the same 2.2 MLs InAs QD layer but this time capped with 120 nm InP grown at the standard temperature (ST) of 515 °C, was also prepared. RTA was carried out in a VLSI grade $N_2$ atmosphere using an A.G. Associates Heatpulse 410 system with thermocouple temperature control. During RTA, GID and reference samples were, respectively, surrounded with sacrificial GaAs and InP pieces to minimize As and P desorption. PL measurements were performed on each as-grown sample and following each anneal using the 760 nm line of a Ti-Sapphire laser as the excitation source. Spectra were acquired using a double grating spectrometer and a cooled Ge detector, the sample temperature being maintained at 77 K. The incident light power density was kept at 200 W $cm^{-2}$ over a 50-μm-diameter spot. This proved to be sufficiently low to prevent any distortion of the spectra by excess carrier population in the QDs.

Spatially selective emission tuning experiments were also carried out in GID samples by removing fractions of the LT-InP layer in specific areas defined by photolithography. For these experiments, the upper InGaAs cap layer was first removed in the unmasked region by selective wet chemical etching using $C_6H_8O_7$:$H_20_2$ (3:1). The samples were then dipped in a HCl:$H_3PO_4$ (1:9) solution for various times to progressively etch the InP layer. The resulting LT-InP layer thickness was measured to a precision of ±10 nm using stylus profilometry.

Figure 4.1 shows the normalized PL spectra from as-grown and annealed GID samples as a function of the annealing temperature $T_a$ for an annealing time $t_a = 60$ s (Figure 4.1 (a)) and as a function of $t_a$ for $T_a = 750$ °C (Figure 4.1 (b)). The as-grown spectra are characterized by a broad 145-meV-wide emission peak centered near 875 meV, the WL emission being undetected. The distinctive peaks in the PL spectra can be attributed to the ground state emission of QD families having the same thickness in terms of an integer number of monolayers [17]. Upon annealing, Figure 4.1 (a) and Figure 4.1 (b) reveal that the overall QD emission spectra exhibit a blueshift whose magnitude increases with $t_a$ and $T_a$. In Figure 4.1 (a), a progressive blueshift of the emission spectra up to 210 meV can be observed. Individual QD family peaks remain visible after annealing wheras no significant PL broadening is apparent. One thus concludes that all QD families are shifting at comparable rates as in InAs/InP QDs subjected to RTA alone [202]. However, as the degree of intermixing intensifies with increasing $t_a$ at $T_a = 750$ °C, Figure 4.1 (b) reveals a significant departure from this behavior. Indeed, when the emission energy approaches that predicted for the WL (~ 1100 meV in the InAs/InP system [25]), the blueshift tends to saturate and the PL spectra become much narrower with less resolvable QD family peaks. This suggests that the smaller QD families progressively dissolve into the WL to form a thin highly disordered QW. Although not explicitly shown in Figure 4.1, we note that the PL emission intensity from annealed samples is typically 50 % higher than for as-grown materials. This points out that GID meditated intermixing did not cause any degradation

of the optical quality of the samples even for the largest shifts observed and indicates that GID in as-grown samples act as nonradiative recombination centers.

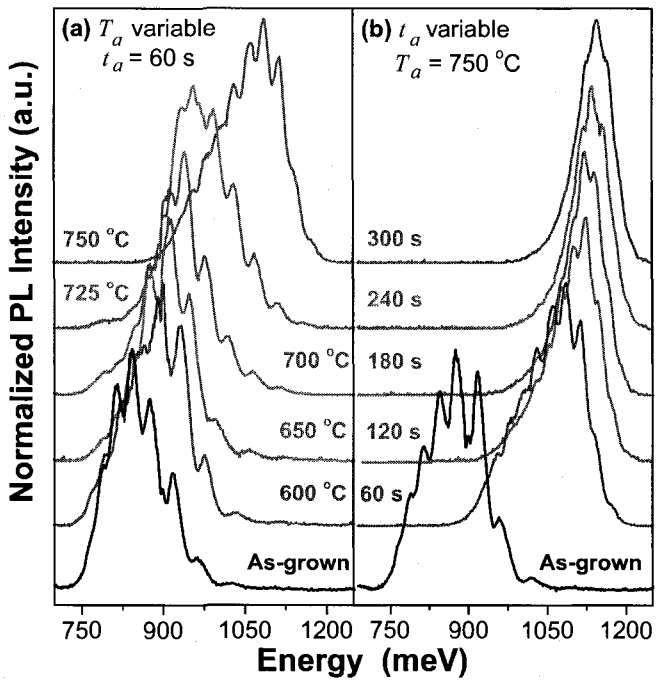



Figure 4.1 : PL spectra from as-grown and annealed GID samples (a) as a function of annealing temperature $T_a$ for an annealing time $t_a$ = 60 s and (b) as a function of $t_a$ for $T_a$ = 750 °C.

Figure 4.2 presents the cumulative PL shifts as a function of the $T_a$ for annealed In/As QDs capped with LT-InP. For comparison, the results obtained using a ST-InP capping layer are also shown. The shifts were obtained by comparing the peak position of the overall emission band with that of the as-grown material. For LT-InP, the *cumulative* PL shifts increase monotonically with $T_a$. However, the *incremental* PL shift is largest during the first 60 s anneal and decreases thereafter. Figure 4.2 further shows that PL emission from the reference sample remains stable up to ~ 725 °C whereas measurable PL shifts are obtained in the LT-InP samples at $T_a$ as low as 600 °C. From an application standpoint, this result suggests the possibility of achieving spatially selective emission

tuning using LT-InP layers. For example, at $T_a = 725°C$, one obtains PL shifts of 250 meV for LT-InP but only 20 meV for ST-InP.

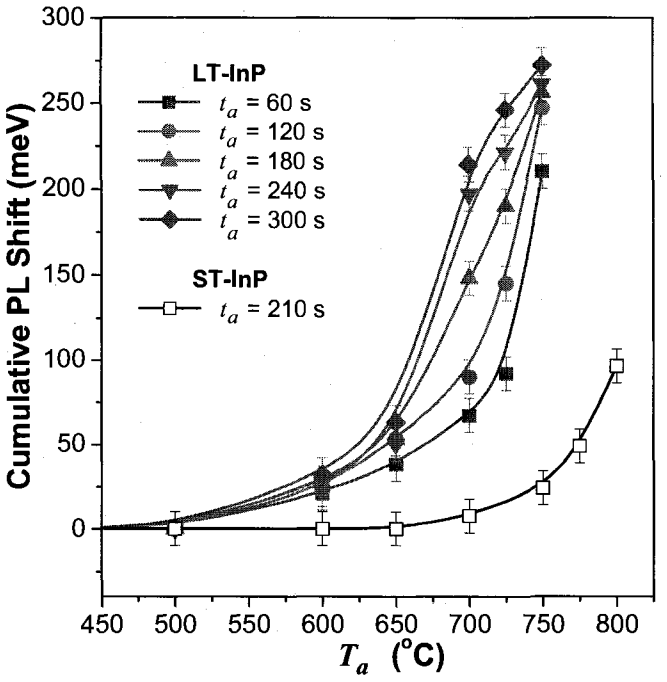



Figure 4.2 : Cumulative PL shift as a function of $T_a$ for LT-InP (solid symbols) and reference ST-InP (open squares) samples.

In order to demonstrate the potential of GID-induded intermixing for spatially selective emission tuning, we present in Figure 4.3 the cumulative PL shifts obtained as a function of the remaining thickness of the LT-InP capping layer ($d_{\mathrm{LT\,InP}}$) following the etching procedure described above. For instance, a large difference in PL shift, 220 meV, is measured between an unetched sample and one with the LT-InP layer completely removed after annealing under the same conditions ($T_a = 725°C$, $t_a = 120$ s). We also note that while a 60 s anneal on a sample with $d_{\mathrm{LT\,InP}} = 180$ nm leads to a shift of 100 meV, further annealing has no measurable effect. In samples with thicker LT-InP capping layers, the PL shift increases systematically with $d_{\mathrm{LT\,InP}}$, this effect being largest during the first 60 s anneal. These results therefore provide strong evidence that an excellent

control of the magnitude of the blueshifts in InAs/InP QD structures can be achieved by selecting the appropriate LT-InP layer thickness.

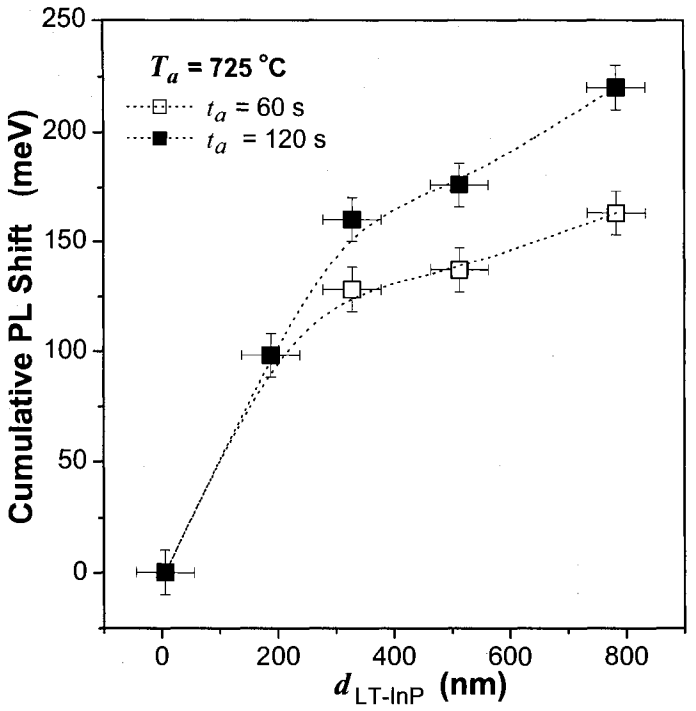



Figure 4.3 : Cumulative PL shift as a function of the thickness of the LT-InP capping layer following anneals at $T_a$ = 725 °C for $t_a$ = 60 s (open squares) and $t_a$ = 120 s (solid squares).

Our overall set of results clearly demonstrates that the introduction of a LT-InP layer leads to an enhancement of the PL blueshift and a reduction of the $T_a$ threshold for intermixing down to ~ 600°C in InAs/InP QD structures. These results are qualitatively similar to those reported for InGaAs/InP and InGaAsP/InP QW systems and can be attributed to the presence of a nonequilibrium concentration of point defects in the LT-InP capping layer [130,131]. Indeed, these previous studies have indicated that LT-InP contains excess P atoms occupying antisite defects. Upon annealing, these defects dissociate to form P interstitials and In vacancies. The highly mobile interstitials subsequently diffuse to the active region to enhance the intermixing process at the

QD/barrier interface. As intermixing proceeds, these defects become annihilated or trapped at various sinks such as the free surface, interfaces and the substrate. As a consequence, their effect on promoting intermixing gradually decreases, thereby explaining the reduction of the *incremental* PL shift observed in Figure 4.2 and Figure 4.3. Although not explicitly shown here, our experiments revealed that the PL shifts from samples in which the InGaAs cap was etched off before annealing were systematically larger (by about 70 meV) than those with the InGaAs cap left intact. We attribute this behavior to the fact that InP is less stable than InGaAs towards degradation during the RTA treatment. This can result in the generation of additional defects at the free InP surface which can move towards the active region upon annealing and promote intermixing. It is therefore of prime importance to account for all sources of defects when exploiting intermixing for spatially selective emission tuning.

In summary, we have investigated the influence of rapid thermal annealing on the PL properties from InAs/InP QD structures containing a LT-InP capping layer. While no significant PL shift was obtained below $T_a$ = 725 °C in the ST-InP based structure, the temperature threshold for observable PL shift in LT-InP samples is ~ 600 °C. Shifts of 270 meV were obtained after annealing at 750 °C for 300 s. This enhancement of intermixing in GID samples can be attributed to the presence of a nonequilibrium concentration of point defects in the LT-InP capping layer. This interpretation was further confirmed by the progressive etching of the LT-InP cap, which led to the gradual quenching of the PL shift. This clearly demonstrates the strong potential of the GID mediated intermixing technique for the spatially selective band gap tuning of InAs/InP QDs for the fabrication of broadband light sources.

The authors acknowledge the National Science and Engineering Research Council of Canada, the National Research Council of Canada, and the Canada Research Chair program for financial support. The authors would also like to thank Andrew Bezinger for his help with the etching and Dr. Geof Aers for useful discussions.

Les résultats de l'article précédent démontrent clairement le potentiel de la technique d'interdiffusion via les défauts de croissance pour l'ajustement spatialement sélectif des propriétés d'émission optique des BQ InAs/InP. Comparativement au recuit conventionnel, l'introduction d'une couche d'InP crue à basse température à l'intérieur de la structure de BQ InAs/InP réduit de 100 °C la température de recuit seuil à la mesure d'un décalage significatif et augmente de près de 200 meV le décalage maximal du spectre de PL. De plus, la gravure graduelle de la couche d'InP permet d'ajuster l'émission des BQ à 77 K sur une plage allant de 850 à 1150 meV (1460 à 1078 nm).

Un point additionnel important est la similitude de l'évolution des spectres de PL après recuit conventionnel (Figure 3.11) et après interdiffusion stimulée par les défauts de croissance (Figure 4.1). Dans les deux cas, le décalage du spectre de PL est progressif et la largeur de l'émission ainsi que les pics attribués aux différentes familles de BQ sont généralement préservés. Le fait que ces différents pics d'émission soient toujours visibles permet non seulement une analyse exhaustive de l'évolution de la PL, mais également une analyse quantitative de l'interdiffusion dans les différentes structures. Cet aspect est traité en détails à la prochaine section.

## 4.3 Dynamique d'interdiffusion

Dans le cadre de la fabrication de dispositifs optoélectroniques de pointe à base de BQ InAs/InP, il est primordial de parfaitement contrôler la dynamique d'interdiffusion dans ce système. Ce contrôle nécessite, d'une part, l'identification des différents processus atomistiques mis en jeu, et d'autre part, la connaissance des paramètres physiques décrivant ces différents processus. Dans cette section, nous effectuons une étude détaillée de la dynamique de l'interdiffusion induite par recuit conventionnel et stimulée via les défauts de croissance en combinant analyse expérimentale et théorique des spectres de PL avec un modèle cinétique de diffusion. Ce travail, qui a été publié dans le *Journal of Applied Physics*, est présenté dans ce qui suit.

# ARTICLE 3

## Effects of grown-in defects on interdiffusion dynamics in InAs/InP(001) quantum dots subjected to rapid thermal annealing

C. Dion and P. Desjardins

*Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP), Département de génie physique, École Polytechnique de Montréal, Montréal, Québec, Canada, H3C 3A7*

N. Shtinkov

*Department of Physics, University of Ottawa, Ottawa, Ontario, Canada, K1N 6N5*

F. Schiettekatte

*Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP), Département de physique, Université de Montréal, Montréal, Québec, Canada, H3C 3J7*

P. J. Poole and S. Raymond

*Institute for Microstructural Sciences, National Research Council, Ottawa, Ontario, Canada, K1A 0R6*

Article publié dans

*Journal of Applied Physics*, vol. 103, no. 8, p. 083526, 2008

Soumis le 25 octobre 2007, accepté le 21 février 2008, publié le 22 avril 2008

## Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié la dynamique d'interdiffusion dans le système de boîtes quantique InAs/InP(001). Deux types de structures ont été mises en comparaison : l'une recouverte d'une couche épitaxiale d'InP crue à température standard, l'autre recouverte d'une couche crue à basse température contenant des défauts de croissance. Ces structures ont été soumises à des recuits thermiques rapides pour une gamme de températures allant de 600 à 775 °C. L'interdiffusion atomique au sein des structures a été quantifiée à l'aide de mesures de photoluminescence en conjonction avec les prédictions d'un modèle de liaisons fortes. En assumant une diffusion Fickienne, nous avons déterminé les longueurs d'interdiffusion ($L_I$) en fonction des conditions de recuit par la comparaison des énergies de transitions optiques mesurées et celle calculées pour des puits quantiques InP/$InAs_{1-x}P_x$/InP diffusés. Les valeurs de $L_I$ ont ensuite été analysées au moyen d'un modèle d'interdiffusion à une dimension incluant à la fois le transport des interstitiels de P générés dans la couche épitaxiale d'InP vers la région active d'InAs et la substitution des éléments V à l'interface InAs/InP. Les résultats de cette analyse montrent que ces deux processus sont caractérisés par un coefficient de diffusion $D^{(i)}$ tel que $D^{(i)} = D_0^{(i)} \exp\left(-E_a^{(i)}/k_B T_a\right)$. Pour le transport des interstitiels dans l'InP, l'énergie d'activation et le préfacteur sont évalués à $E_a^{(\text{P-InP})} = 2.7 \pm 0.3$ eV et $D_0^{(\text{P-InP})} = 10^{(3.6 \pm 0.9)}$ cm$^2$s$^{-1}$, indépendamment des conditions de croissance de la couche d'InP. Dans le cas du processus de substitution As/P, l'énergie d'activation est $E_a^{(\text{P-As})} = 2.3 \pm 0.2$ eV. Quant au préfacteur $(c_0/n_0)\ D_0^{(\text{P-As})}$ , il varie entre $10^{-5}$ et $10^{-4}$ cm$^2$s$^{-1}$ selon la taille des BQ et la concentration de défauts de croissance ($c_0/n_0$).

## Abstract

This work investigates the interdiffusion dynamics in self-assembled InAs/InP(001) quantum dots (QDs) subjected to rapid thermal annealing in the 600–775 °C temperature range. We compare two QDs samples capped with InP grown at either optimal or reduced temperature to induce grown-in defects. Atomic interdiffusion is assessed using photoluminescence measurements in conjunction with tight-binding calculations. Assuming Fickian diffusion, the interdiffusion lengths $L_I$ are determined as a function of annealing conditions from the comparison of the measured optical transition energies with those calculated for InP/$InAs_{1-x}P_x$/InP quantum wells with graded interfaces. $L_I$ values are then analyzed using a one-dimensional interdiffusion model that accounts for both the transport of nonequilibrium concentrations of P interstitials from the InP capping layer to the InAs active region and the P-As substitution in the QD vicinity. It is demonstrated that each process is characterized by a diffusion coefficient $D^{(i)}$ given by $D^{(i)} = D_0^{(i)} \exp\left(-E_a^{(i)}/k_B T_a\right)$. The activation energy and pre-exponential factor for P interstitials diffusion in the InP matrix are $E_a^{(\text{P-InP})} = 2.7 \pm 0.3$ eV and $D_0^{(\text{P-InP})} = 10^{(3.6 \pm 0.9)}$ cm$^2$s$^{-1}$, independent of the InP growth conditions. For the P-As substitution process, $E_a^{(\text{P-As})} = 2.3 \pm 0.2$ eV and $(c_0/n_0)\ D_0^{(\text{P-As})} \sim 10^{-5}$–$10^{-4}$ cm$^2$s$^{-1}$ which depends on QD height and concentration of grown-in defects ($c_0/n_0$).

# I. Introduction

The expansion of optical communication networks motivates the development of materials suitable for laser sources and optical amplifiers in the infrared spectrum, which corresponds to the minimum absorption windows of glass fibers. Infrared materials and devices are also useful in a wide range of other fields, including atmospheric pollution control [206], information processing and photodetection [207], and biomedical applications [204]. Because of their emission around 1.5 μm and their zero-dimensionality, InAs/InP quantum dots (QDs) are attractive materials for all above mentioned applications. However, the use of these nanostructures in practical devices relies on achieving precise control of their emission wavelength, which remains a challenge.

To overcome this issue, different band gap tuning techniques have been proposed : optimization of growth parameters [41,46,48,208] introduction of interface layers [55,57], and post-growth intermixing [92,202,209-213]. Intermixing is a thermally activated process which consists in atomic interdiffusion at the interface of materials with different alloy compositions. This process can be judiciously used to tune the emission properties of quantum heterostructures as it modifies their band gap and confinement profile, thus their corresponding energy levels [202]. The topic of locally enhanced interdiffusion has been receiving much attention since it can be used to finely tune the optoelectronic properties of heterostructures in specific regions of the sample for monolithic integration of planar waveguides [214] and optoelectronic components [215]. Enhanced intermixing during thermal treatment can be achieved through the localized creation or inclusion of point defects in the structure using, for example, dielectric capping [92], ion implantation [209-212] or growth at reduced temperatures to introduce grown-in defects (GID) [213]. Despite the success stories of these intermixing techniques, most of the work reported in the literature have been essentially parametrical, demonstrating, for example, that a particular treatment can produce a certain amount of

emission energy shift after annealing at a given temperature. Concerning GID-mediated-intermixing, extended optical studies have been undertaken for $In_xGa_{1-x}As$ quantum *wells* (QWs) in GaAs by Khreis *et al.* [125] and in InP by Haysom *et al.* [166]. They have demonstrated that the nonequilibrium concentration of GID – which is larger than the native defects concentration in thermal equilibrium – must be explicitly considered in analyzing and modeling intermixing experiments.

Despite its prime importance to better control the optoelectronic properties of materials for technological applications, the interdiffusion dynamics in InAs/InP QDs remains poorly documented, even though these structures provide a remarkable system for fundamental studies. Indeed, since self-assembled QDs are statistically distributed in size, a single sample can supply a variety of structure thicknesses grown under the same conditions, thereby allowing a systematic investigation of interdiffusion as a function of structure size by eliminating effects due to variations in templates or growth conditions. In this context, we have undertaken a study of the interdiffusion dynamics in InAs/InP QDs capped with an InP layer containing GID and subjected to rapid thermal annealing (RTA).

We have recently demonstrated by using a combination of photoluminescence (PL) experiments and tight-binding (TB) calculations that atomic intermixing occurring *during* the growth of InAs/InP QDs by chemical beam epitaxy (CBE) leads to the formation of alloyed QDs of relatively uniform composition [163]. For samples grown at ~ 500 °C, we have found that a composition of $InAs_{0.9}P_{0.1}$ provides the best description of measured transition energies. In the present article, we apply a similar procedure to investigate interfacial intermixing caused by *post-deposition annealing*. Using Fick diffusion formalism, we determine the diffusion length of intermixing $L_I$ for annealed, intermixed QD structures. Inspired by the work of Khreis *et al.* [125] and Haysom *et al.* [166] on QWs, we analyze our data using a one-dimensional interdiffusion model taking into account the transport of P interstitials from the InP capping layer to the

InAs active region and the P-As substitution at the QD vicinity. We demonstrate that intermixing in both sets of samples, i.e., those covered by an InP cap layer grown under optimal conditions as well as those in which the InP cap layer was grown at a reduced temperature to introduce GID, can be described using this model, provided that nonequilibrium concentrations of P interstitials are considered. We determine diffusion coefficients and activation energies associated to both P interstitials diffusion in InP and P-As substitution processes.

## II. Experimental details

### A. Experimental procedure

The samples were grown on semi-insulating Fe-doped InP(001) substrates by CBE from trimethylindium, arsine, and phosphine. The GID sample (CBE 01–042) consisted of a 120-nm-thick InP buffer layer, 2.2 ML (monolayer) of InAs, which are followed by a 35 s growth interruption to allow QD formation, and a 40-nm-thick InP capping layer, which are all grown at 505 °C. The temperature was then ramped down to 450 °C for the growth of a 760-nm-thick InP layer. By doing so, a significant concentration of point defects was introduced in the epitaxial layer. Optimal conditions were then re-established for the growth of a 33-nm-thick InGaAs cap. The InGaAs layer was deposited in order to compensate for the low thermal stability of low-temperature grown InP (LT-InP) and to avoid excessive surface degradation. For comparison with the GID sample, a standard (ST) sample (CBE 06-188) was used. This sample consisted of a 125-nm-thick InP buffer layer, 2.9 MLs InAs QD layer which are followed by a 25 s growth interruption, and a 32-nm-thick InP capping layer, which are all grown at 515 °C. The temperature was then lowered to 500 °C for the growth of a 773-nm-thick InP layer. The samples were cleaved into pieces of approximately 5×5 $mm^2$ which were each subjected to anneals at constant annealing temperature ($T_a$) in the 600-775 °C range for incremental annealing times ($t_a$) of 60 s up to 300 s. RTA was carried out in a VLSI grade

$N_2$ atmosphere using an A.G. Associates Heatpulse 410 system with thermocouple temperature control. During annealing, GID and ST samples were, respectively, surrounded with sacrificial GaAs and InP pieces to minimize As or P desorption.

PL measurements were performed at 77 K on as-grown samples and following each anneal using the 760 nm line of a Ti-Sapphire laser as the excitation source. The incident light power density was kept constant at 200 W $cm^{-2}$, with the beam spot being 50 μm in diameter. This excitation power density proved to be sufficiently low to prevent any distortion of the spectra by excess carrier population in the QDs. The spectra were acquired using a double grating spectrometer and a cooled Ge detector. The resolution of the acquisition system was about 4 meV.

## B. Photoluminescence results

Figure 4.4 (a) and Figure 4.4 (b) show typical examples of normalized PL spectra from the as-grown and annealed ST and GID samples. The as-grown spectra are characterized by a wide emission band centered around 850 meV. Upon annealing, the overall QD emission spectra exhibit blueshifts, the magnitudes of which increase with $T_a$. Blueshifts of up to 120 and 210 meV can be obtained for ST and GID samples, respectively. In all spectra, well-defined peaks are observed, which correspond to the fundamental electron–heavy-hole transitions (e1–hh1) of QDs families with the same thickness in terms of an integer number of monolayers [17].

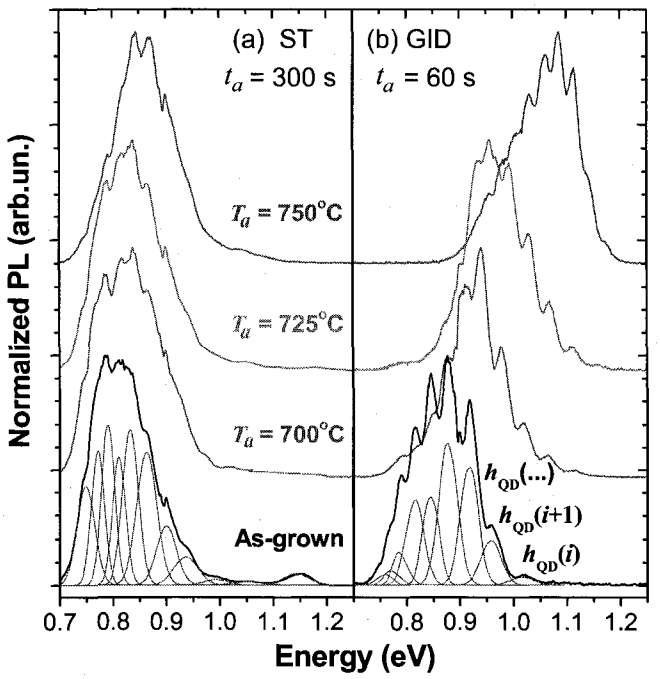



Figure 4.4 : PL spectra at 77 K from as-grown and annealed (a) ST and (b) GID samples as a function of annealing temperature $T_a$ and time $t_a$.

The transition energies attributed to each QD family were extracted from every spectrum by using a multiparameter fit assuming a single Gaussian emission peak per QD family. As a starting point, the initial peak positions for the as-grown samples were estimated based on previous works [17,18,163,200] while the full width at half maximum (FWHM) values were constrained to increase with increasing emission energy since interface roughness causes larger relative changes to the confinement emission energy in thinner QDs [16]. Examples of this fitting procedure are illustrated in Figure 4.4 for as-grown samples where the peaks are labeled in terms of QD height ($h_{QD}$) with incremental step of 1 ML. The peak energies obtained for the as-grown samples were then used to initialize the fit of the spectra from annealed samples. A uniform shift was first applied to all transitions energies and then individual peak positions and FWHMs were fitted to obtain the best match to each spectrum. Overall, this procedure allows the determination of the peak positions with less that 5 meV uncertainty. Figure 4.5 summarizes the results extracted from spectra such as those presented in Figure 4.4.

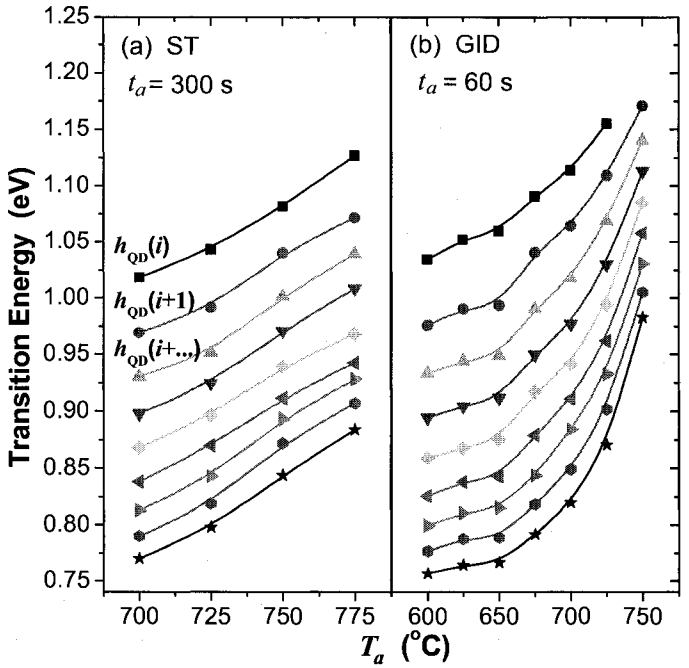



Figure 4.5 Evolution of the transition energy of the QD family peaks as a function of annealing temperature $T_a$ for the (a) ST and (b) GID samples. The different symbols show the evolution of each QD family.

The extracted optical transition energies were then compared to theoretical calculations for all of the samples, firstly to determine the initial state of as-grown QDs, and secondly to characterize the final P concentration profile of the intermixed QDs. In the following we present more details of the PL analysis using the TB model.

## III. Photoluminescence analysis using tight binding calculations

Before investigating the influence of post-growth intermixing on the PL spectra, we must first analyze the emission characteristics from the as-grown samples. Through a combination of PL measurement and TB calculations, we have demonstrated in a previous work that significant intermixing takes place during the formation of InAs/InP QDs, leading to a blueshift of the emission spectra with respect to that expected from nominally pure InAs/InP QDs [163]. For the CBE samples investigated, the observed PL transitions were attributed to a 3-ML-thick wetting layer and 4 to 14-ML-thick QDs, with all structures having essentially the same P concentration, ranging from 6 % to 10 % depending on the sample growth conditions. This conclusion was confirmed by Bloch-wave simulation of contrasts in plan-view transmission electron microscopy images. We have further argued that interdiffusion resulting from the high-temperature growth of the capping layers is negligible and that P incorporation in nominally pure InAs likely results from a combination of As/P exchange on the growth surface and strain-driven alloying, which lead to the formation of alloyed QDs of relatively uniform composition.

As in Ref. [163], we have used PL measurements and TB calculations to determine $h_{QD}$ values and P concentration of the as-grown ST and GID samples investigated in this study. In these calculations, as grown InAs/InP QDs are modeled by strained InP/$InAs_{1-x}P_x$/InP QWs of uniform P concentration and abrupt interfaces. As argued by various authors, the QW approximation is acceptable since the Coulomb and lateral confinement energies nearly cancel each other due to the small aspect ratio of these structures [16,216]. Details of the calculations as well as a discussion of the TB parameterization can be found in Ref. [161]. The fundamental electron e1–hh1 transition energies are calculated using the semi-empirical $sp^3d^5s^*$ nearest-neighbors TB model, the virtual crystal approximation, and the surface Green's function matching method. As is usual in TB calculations, the heterojunction band offset was taken into account by adding a constant value to the diagonal TB parameters. The unstrained valence band

offset (VBO) between InAs and InP was set to 0.35 eV, which is reasonable with respect to several results reported in the literature for the InAs/InP heterojunction [161,191]. The biaxial strain resulting from coherent growth on a substrate with a different lattice constant is evaluated by the macroscopic elasticity theory by using a linear approximation for the parameters of the $InAs_{1-x}P_x$ alloys. To allow a direct comparison between the experimental measurements realized at 77 K and those calculated at 0 K, a correction of the Bose-Einstein type of – 3.5 meV was applied to the calculated values [192]. Similarly to the samples investigated in Ref. [163], we have found that the optical transitions from both the as-grown ST and GID samples presented in Figure 4.4 arise from 5- to 13-ML-thick QDs with essentially the same P composition of [P] = (9.5 ± 0.7) % .

By knowing the $h_{QD}$ values and the P concentration of as-grown ST and GID samples, post-growth intermixing effects can now be determined. We suppose that these effects result in the formation of graded interfaces. Under Fick's diffusion formalism, by assuming a time-dependent (strain- and concentration-independent) interdiffusion coefficient $D_I$ and an initial rectangular concentration profile using the as-grown QDs conditions determined above, the solution of the P concentration profile ($c_P$) as a function of position $z$ (with respect to the center of the QD) and time $t$ can be written as [68]

$$c_P(z,t) = \frac{[P]}{2}\left[\operatorname{erfc}\left(\frac{z + h_{QD}/2}{L_I}\right) + \operatorname{erfc}\left(\frac{h_{QD}/2 - z}{L_I}\right)\right] \tag{4.1}$$

where $L_I$ is the total interdiffusion length that depends on the interdiffusion coefficient $D_I$ according to [125]

$$L_I^2 = 4\int_0^{t_a} D_I(t)dt . \tag{4.2}$$

The profile given by Eq. (4.1) was used as an input structure in the TB calculation model to determine transition energies as a function of $L_I$.

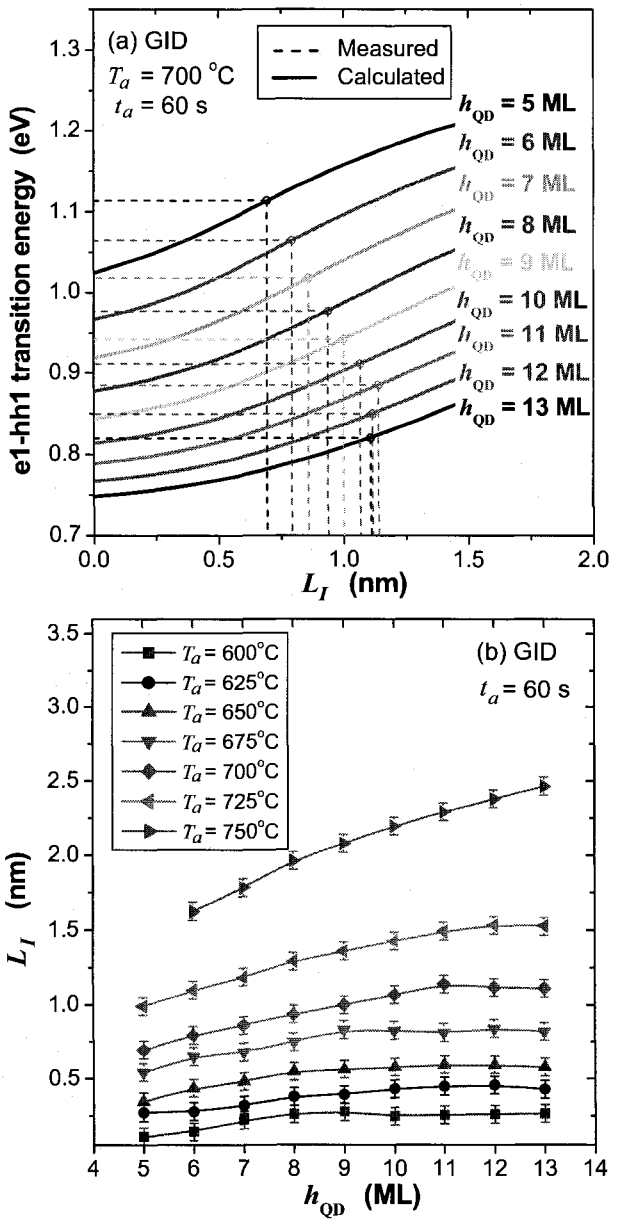



Figure 4.6 (a) Calculated e1–hh1 transition energies for various $InAs_{0.905}P_{0.095}$ QD thicknesses as a function of the interdiffusion length $L_I$. The values of $L_I$ associated with each QD family are determined from the intersection between the calculated and measured optical transitions. Case shown: GID sample annealed at $T_a = 700$ °C for $t_a = 60$ s. (b) $L_I$ determined for each QD family for a GID sample annealed at various annealing temperatures for $t_a = 60$ s.

Figure 4.6 presents the e1–hh1 transition energies of interdiffused InP/$InAs_{0.905}P_{0.095}$/InP QDs as a function of $L_I$ and $h_{QD}$. For comparison with calculated results, the measured peak energies from each QD family were traced with horizontal solid lines and superimposed to the calculated transitions. From the intersections between the measured and calculated values, the interdiffusion length $L_I$ was determined for each QD family and annealing conditions. This procedure is exemplified in Figure 4.6 (a) by using the optical transition energies for a GID sample annealed at $T_a = 700$ °C for $t_a = 60$ s. From the uncertainties on optical transition energies, the error on $L_I$ was estimated to be ± 0.06 nm.

The interdiffusion lengths $L_I$ were determined for each QD family and annealing conditions for both the ST and GID samples. As an example, Figure 4.6 (b) presents typical $L_I$ results determined for each QD family within the GID sample annealed at various temperatures for $t_a = 60$ s. This ensemble of data will be used in the next section to determine the interdiffusion coefficients, which provides insight into the interdiffusion dynamics.

## IV. Interdiffusion model and analysis

While a macroscopic treatment of diffusion through Fick's laws allows the determination of concentration profiles as a function of diffusion lengths, a microscopic approach is necessary to gain a fundamental understanding of the physical mechanisms driving the diffusion dynamics at the atomic scale. From an atomistic point of view, intermixing is governed by the transport of point defects, allowing the transition of atoms between adjacent sites. In the case of LT-InP, it has been established that these epitaxial layers have a P-rich stoichiometry with a large quantity of $P_{In}$ antisite defects [117,217]. Upon annealing, these defects are expected to rapidly dissociate and release excess P interstitials [122,123]. These P interstitials diffuse from the LT-InP layer throughout the structure likely via interstitial or kick-out mechanisms [166]. Finally, P interstitials can

cause a composition change in the QDs via the kick-out mechanism with As atoms, producing at the same time As-interstitials which undergo subsequent exchanges with lattice P atoms. Frenkel interstitial-vacancy pairs can also be created in the structure upon high-temperature annealing, provided that atoms have enough energy to overcome the barrier required to escape from their site. This produces a uniform concentration of point defects in the structure. In contrast to the GID-mediated intermixing for which the transport of defects from the LT-InP layer to the active region plays an important role, the intermixing dynamics resulting from Frenkel pair defects is solely governed by the P-As substitution process because those defects are in thermal equilibrium [68].

Assuming that interdiffusion dynamics is governed by P interstitial diffusion and P-As substitution, one can express the interdiffusion coefficient $D_I$ as the product of a P-As substitution coefficient $D^{(\text{P-As})}$ and the fraction of interstitial sites occupied at the QDs boundary layer [68,125]. This fraction is simply the concentration of interstitials, $c_{\text{int}}$, that is normalized to the total number of interstitial sites available, $n_0$ [68]. The interdiffusion coefficient can thus be written as $D_I = \left(c_{\text{int}}/n_0\right) D^{(\text{P-As})}$. It is common to suppose that $c_{\text{int}}/n_0$ is constant for a given annealing temperature [68,80,134,218-220] This implicitly assumes that Frenkel pairs are the dominant source of defects for intermixing. However, when the contribution of localized sources of defects such as GID becomes important, Khreis *et al.* [125] and Haysom *et al.* [166] showed that the time dependence of $c_{\text{int}}$ resulting from the transport of defects must be considered. In order to determine which framework is the most appropriate for the samples investigated in the present work, we explore in the following both approaches - equilibrium and nonequilibrium concentration of defects - in our analysis of the $L_I$ values determined in Sec. III.

## A. Equilibrium concentration of point defects

Let us first consider the case where defects responsible for intermixing are in thermal equilibrium. In such a case, the concentration of defects at the InAs/InP interface is independent of annealing time so that Eq. (4.2) reduces to

$$L_I^2 = 4\left(c_{\text{int}} / n_0\right) D^{(\text{P-As})} t_a \tag{4.3}$$

By assuming that P-As substitution is a thermally activated process, $D^{(\text{P-As})}$ depends on annealing temperature according to an Arrhenius relationship $D^{(\text{P-As})} = D_0^{(\text{P-As})} \exp\left(-E_a^{(\text{P-As})} / k_B T_a\right)$, where $E_a^{(\text{P-As})}$ and $D_0^{(\text{P-As})}$ are the activation energy and pre-exponential factor of the substitution process, and $k_B$ is Boltzmann constant. According to Eq. (4.3), plots of $L_I^2$ versus $t_a$ should generate straight lines passing through the origin with slopes equal to $4(c_{\text{int}}/n_0)\ D^{(\text{P-As})}$ [218]. Figure 4.7 (a) and Figure 4.7 (b) present typical $L_I^2$ as of function of $t_a$ for the ST and GID samples. While both graphs do show within uncertainties the expected linear variation for each $T_a$, they also indicate $T_a$–dependent, non-zero intercepts.

Non-zero intercepts in intermixing investigations are normally attributed to the ramp and fall phases of the annealing cycles [80,218,219]. When a single sample is subjected to series of anneals of incremental, equal-time steps, the effect of the ramp and fall phases is identical for each anneal. This leads to a translation of $L_I^2$ versus $t_a$ lines towards higher $L_I^2$ values, keeping the slope unchanged but giving a positive intercept [80]. By acknowledging this effect, we have performed least-squares analysis fits by using a general linear equation to extract the slopes providing $(c_{\text{int}}/n_0)\ D^{(\text{P-As})}$ values.

Arrhenius plots of $(c_{\text{int}}/n_0)\ D^{(\text{P-As})}$ for different QD heights in the ST and GID samples are presented in Figure 4.7 (c). First, it can be seen that for a given sample, QD families present distinctive curves that are parallel to each other, with $(c_{\text{int}}/n_0)\ D^{(\text{P-As})}$ increasing with QD height. Secondly, it can be observed that the curves between the two sample sets are also parallel to each other. The latter two behaviors suggest that QD families in both ST and GID samples are characterized by similar diffusion dynamics, hence similar activation energies.

Figure 4.7 (c) further shows that the QD families for both types of samples display convex Arrhenius relationships. As evidenced with bold lines, one can clearly distinguish a low temperature regime for which $(c_{\text{int}}/n_0)\ D^{(\text{P-As})}$ exponentially decreases with increasing $1/T_a$. Least-squares fit in this regime reveal that both ST and GID samples are characterized by $E_a^{(\text{P-As})} = 2.9 \pm 0.5$ eV, with $D_0^{(\text{P-As})}$ being about $10^{-2}$ for ST and $10^{-1}$ $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ for GID. However, as the temperature increases, $(c_{\text{int}}/n_0)\ D^{(\text{P-As})}$ shows an increasing departure from the Arrhenius trend.

The deviations presented in Figure 4.7 (c) are likely to result from a depletion of $c_{\text{int}}$ at the QD vicinity. This could have been predicted in the case of GID samples as the concentration of interstitials is likely to spatially and temporally vary [125,166]. However, the presence of deviations from the Arrhenius relation for the ST sample is in contradiction with the dominance of equilibrium defects generally assumed in such samples. In the light of these results, we conclude that intermixing in both ST and GID samples is governed by nonequilibrium concentrations of defects. Therefore, to precisely determine the parameters describing the intermixing process in such samples, in the next section, we develop a one-dimensional intermixing model allowing for the transport of interstitials from the InP cap layer to the InAs active region.

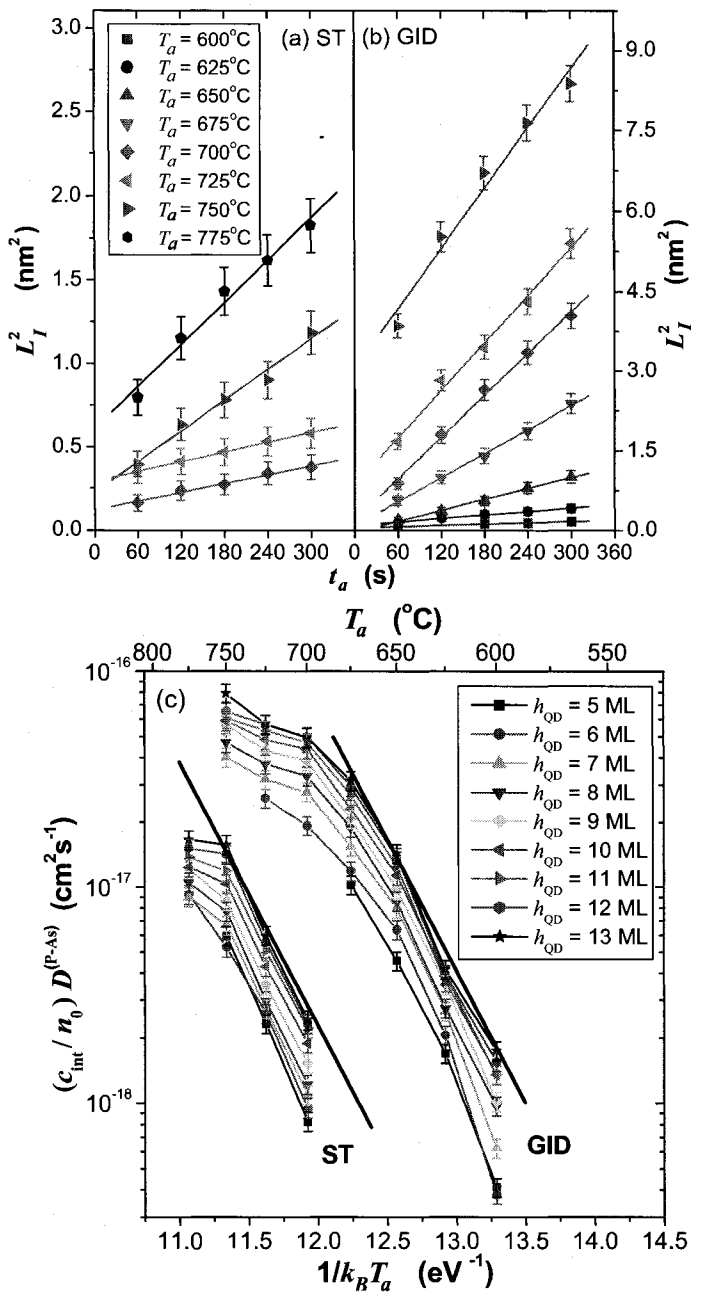



Figure 4.7 Square of the diffusion lengths extracted from the combined PL-TB procedure as a function of annealing time for different annealing temperatures for $h_{QD}$ = 8 ML in the (a) ST and (b) GID samples. The straight lines are the results of linear fits. (c) Arrhenius plot of the interdiffusion coefficient for $T_a$ between 600 and 775 °C for different quantum dot families in ST and GID samples. Lines are guides to the eyes.

## B. Nonequilibrium concentration of points defects

In the following, we now consider the case where the concentration of interstitials at the QDs boundary depends on the annealing time. We assume that P interstitials are essentially emanating from the InP capping layer grown at reduced temperature. This is supported by the fact that the nonequilibrium concentration of GID in the LT-InP layer is significantly larger than the concentration of native defects in thermal equilibrium [125]. In this context, we consider that, initially, the interstitials are uniformly distributed throughout the LT-InP layer of thickness $d$ such that

$$c_{\text{int}}(z,0) = \begin{Bmatrix} c_0 & 0 < z < d \\ 0 & z < 0 \end{Bmatrix}. \tag{4.4}$$

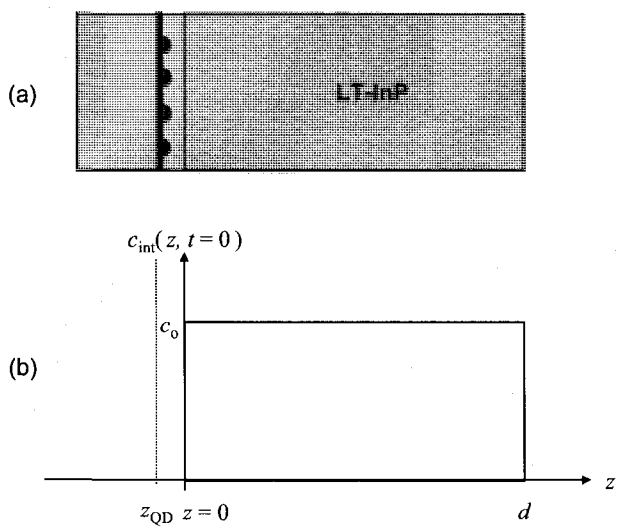



Figure 4.8 Schematic illustrations of (a) the geometry of the sample and (b) the initial defect concentration profile.

Schematic illustrations of the sample geometry and initial defect concentration profile are shown in Figure 4.8. For the ST sample, the QD position $z_{QD}$ and LT-InP layer thickness $d$ are, respectively, – 32 and 773 nm. For the GID sample, $z_{QD}$ = - 40 nm and $d$ = 760 nm. Using the local-source solution of Fick's diffusion equations and the method of

superposition (see the Appendix) with initial conditions given in Eq. (4.4), the concentration of interstitial defects at position $z$ and time $t$ is

$$c_{\text{int}}(z,t) = \frac{c_0}{2}\left[\text{erf}\left(\frac{d-z}{\sqrt{4D^{(\text{P-InP})}t}}\right) - \text{erf}\left(\frac{-z}{\sqrt{4D^{(\text{P-InP})}t}}\right)\right] \tag{4.5}$$

where $D^{(\text{P-InP})}$ is the diffusion coefficient associated with the transport of P interstitials in the InP matrix. By using Eq. (4.2) and knowing $c_{\text{int}}(z,t)$, the interdiffusion length can be written as

$$L_I^2 = 4D^{(\text{P-As})}\left(c_0/n_0\right)t_a \left\{ \begin{array}{l} a^2\left[\left(-1+\dfrac{\exp\left(-a^2\right)}{a\sqrt{\pi}}\right)+\left(1+\dfrac{1}{2a^2}\right)\text{erf}\left(a\right)\right] \\ -b^2\left[\left(-1+\dfrac{\exp\left(-b^2\right)}{b\sqrt{\pi}}\right)+\left(1+\dfrac{1}{2b^2}\right)\text{erf}\left(b\right)\right] \end{array} \right\} \tag{4.6}$$

where $a = d - z_{\text{QD}}/L_{\text{P-InP}}$ and $b = -z_{\text{QD}}/L_{\text{P-InP}}$ with $L_{\text{P-InP}} = \sqrt{4D^{(\text{P-InP})}t_a}$ being the diffusion length associated with the transport of defects. Both P-As substitution and interstitial diffusion can be related to Arrhenius relationships, $D^{(i)} = D_0^{(i)}\exp\left(-E_a^{(i)}/k_B T_a\right)$, where $E_a^{(i)}$ and $D_0^{(i)}$ are the activation energy and pre-exponential factor of process $i$, where $i$ = P-InP for interstitial diffusion or $i$ = P-As for P-As substitution.

When $|z_{\text{QD}}| << L_{\text{P-InP}} << d$, meaning that the QD layer is relatively close to the source of defects and that the InP capping layer is an interstitial reservoir far from depletion, Eq. (4.6) reduces to $L_I^2 = 2\left(c_0/n_0\right)D^{(\text{P-As})}t_a$. In that case, intermixing is solely governed by the P-As substitution process, similarly to Eq. (4.3), which is derived for defects in thermal equilibrium. On the other hand, when $L_{\text{P-InP}} \sim d$, meaning that interstitials easily diffuse out of the source that gradually become exhausted, intermixing depends on two thermally activated processes. Consequently, deviations from the linear dependence of $L_I^2$ with $t_a$ arise. To better illustrate the implications of Eq. (4.6), presents

normalized diffusion lengths squared as a function of time for several values of $D^{(\text{P-InP})}$. Noticeable nonlinearities of $L_I^2$ with time can be observed as $D^{(\text{P-InP})}$ increases. For long annealing times ($t_a > 100$ s), all curves appear roughly linear with their slope decreasing considerably with increasing $D^{(\text{P-InP})}$. This latter behavior clearly demonstrates that, as the transport of defects throughout the structure becomes important with respect to the dimensions of the system, the value of $D^{(\text{P-As})}$ determined via a simple linear fit of $L_I^2$ vs $t_a$ is considerably underestimated. This is consistent with the appearance of a convex Arrhenius plot because $D^{(\text{P-InP})}$ is believed to increase with $T_a$.

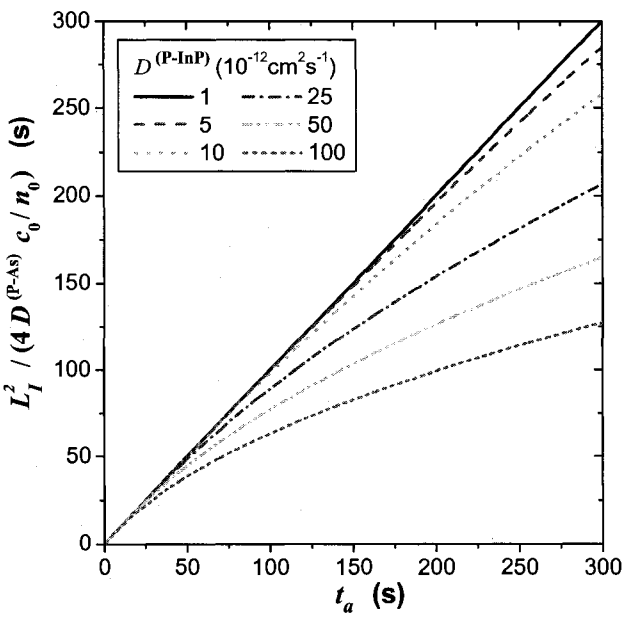



Figure 4.9 Normalized diffusion length squared as a function of time for $z_{QD} = 0$ and $d = 800$ nm.

Based on Eq. (4.6), we have reanalyzed the values of $L_I^2$ determined in Sec. III to extract $(c_0/n_0)\ D^{(\text{P-As})}$ and $D^{(\text{P-InP})}$ as a function of $T_a$ and $h_{\text{QD}}$. We shall note that in order to get a satisfactory match to the experimental data, it was necessary to include effects of the annealing ramp and fall phases in the form of non-zero intercepts. This was achieved by introducing in Eq. (4.6) an additional fitting parameter $L_{I\text{-}0}^2$ that was constrained to be the same for every $h_{\text{QD}}$ in a given sample and to increase with increasing $T_a$. For instance, $L_{I\text{-}0}^2$ could take values between 0.05 to 1.5 nm$^2$. To illustrate the good agreement between the $L_I^2$ data and the model, example of fits are presented in Figure 4.10 for $h_{\text{QD}}$ = 8 ML in (a) ST and (b) GID samples.

The results of the fitting operation in Figure 4.10 (a) and Figure 4.10 (b) are presented in the Arrhenius plot of Figure 4.10 (c). In contrast with the results presented in Figure 4.7 (c), the diffusion coefficients related to the P-As substitution and the interstitial diffusion now follow an Arrhenius relationship for the entire temperature range investigated. By using a least squares fit to each set of data, the P interstitial diffusion in InP and the P-As substitution processes are found to be characterized by activation energies of $2.3 \pm 0.2$ and $2.7 \pm 0.3$ eV, respectively. Figure 4.10 (c) further shows that ST and GID samples present $D_0^{(\text{P-InP})} \sim 10^4$ cm$^2$s$^{-1}$. The $(c_0/n_0)\ D_0^{(\text{P-As})}$ values are found to be $\sim 10^{-5}$ cm$^2$s$^{-1}$ for the ST sample and $\sim 10^{-4}$ cm$^2$s$^{-1}$ for the GID. This difference can be probably explained by variations in the initial concentration of defects, $c_0$. As a matter of fact, one expects the value of $c_0$ to be higher in the GID samples than in the ST samples as a result of the lower growth temperature (450 vs. 500 °C). Assuming that $D_0^{(\text{P-As})}$ is similar for both the samples yields a factor 10 variation in $c_0$ between the two samples. We shall note, however, that because of lower melting point [39], InP is less stable than InGaAs towards degradation during the RTA treatment. Therefore, variation in the concentration of defects $c_0$ may not only be related to the InP growth temperature, but also to the composition of the topmost capping layer. As a final remark,

we also note that the activation energies and pre-exponential factors presented above appear reasonable as they are of the same order as those reported by other authors for In(Ga)As/In(Ga)AsP/InP QWs, which vary between 2.5 and 3.8 eV and $10^{-5}$ and 23 $cm^2s^{-1}$, respectively [220,221].

The results of the fitting operation in Figure 4.10 (a) and Figure 4.10 (b) are presented in the Arrhenius plot of Figure 4.10 (c). In contrast with the results presented in Figure 4.7 (c), the diffusion coefficients related to the P-As substitution and the interstitial diffusion now follow an Arrhenius relationship for the entire temperature range investigated. By using a least squares fit to each set of data, the P interstitial diffusion in InP and the P-As substitution processes are found to be characterized by activation energies of $2.3 \pm 0.2$ and $2.7 \pm 0.3$ eV, respectively. Figure 4.10 (c) further shows that ST and GID samples present $D_0^{(\text{P-InP})} \sim 10^4$ $cm^2s^{-1}$. The $(c_0/n_0)$ $D_0^{(\text{P-As})}$ values are found to be $\sim 10^{-5}$ $cm^2s^{-1}$ for the ST sample and $\sim 10^{-4}$ $cm^2s^{-1}$ for the GID. This difference can be probably explained by variations in the initial concentration of defects, $c_0$. As a matter of fact, one expects the value of $c_0$ to be higher in the GID samples than in the ST samples as a result of the lower growth temperature (450 vs. 500 °C). Assuming that $D_0^{(\text{P-As})}$ is similar for both the samples yields a factor 10 variation in $c_0$ between the two samples. We shall note, however, that because of lower melting point [39], InP is less stable than InGaAs towards degradation during the RTA treatment. Therefore, variation in the concentration of defects $c_0$ may not only be related to the InP growth temperature, but also to the composition of the topmost capping layer. As a final remark, we also note that the activation energies and pre-exponential factors presented above appear reasonable as they are of the same order as those reported by other authors for In(Ga)As/In(Ga)AsP/InP QWs, which vary between 2.5 and 3.8 eV and $10^{-5}$ and 23 $cm^2s^{-1}$, respectively [220,221].

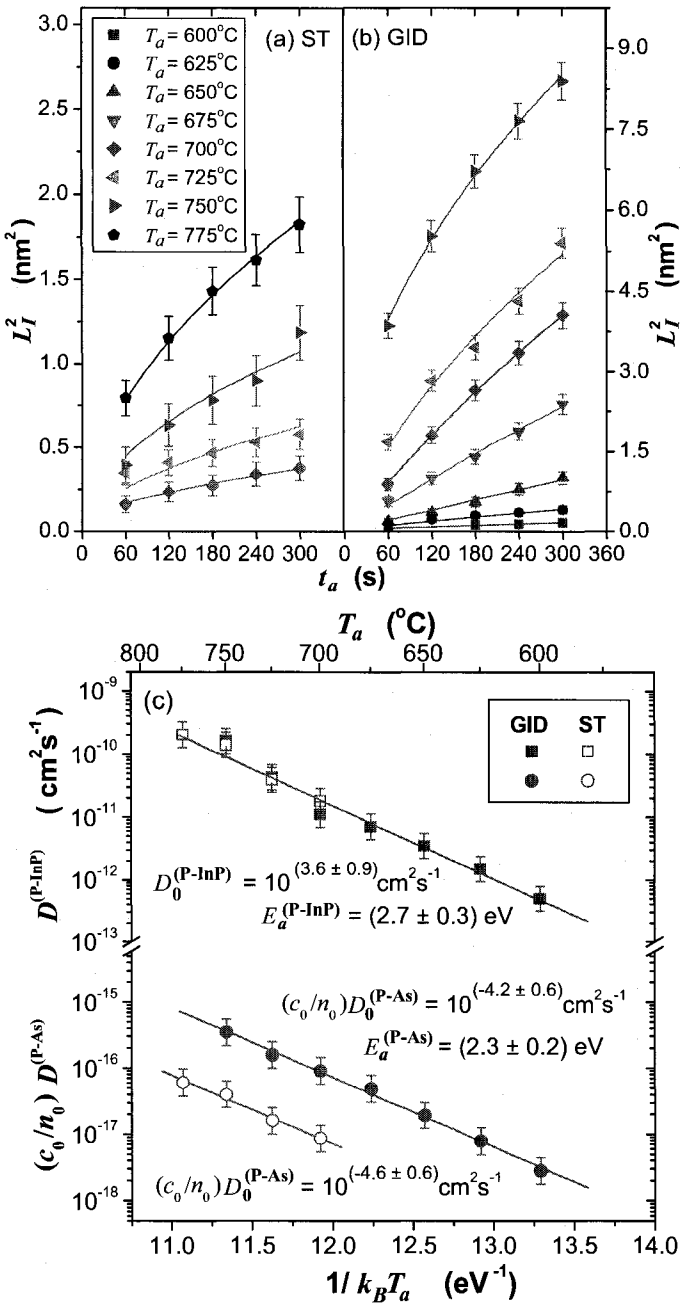



Figure 4.10 Square of diffusion lengths extracted from the combined PL-TB procedure as a function of annealing time for different annealing temperature for $h_{QD}$ = 8 ML in the (a) ST and (b) GID samples. Lines are the results of the fitting procedure using Eq. (4.6). (c) Arrhenius plot of diffusion coefficients associated with the P-As substitution and defect transport for $h_{QD}$ = 8 ML in ST and GID samples. Straight lines are the results of linear fits.

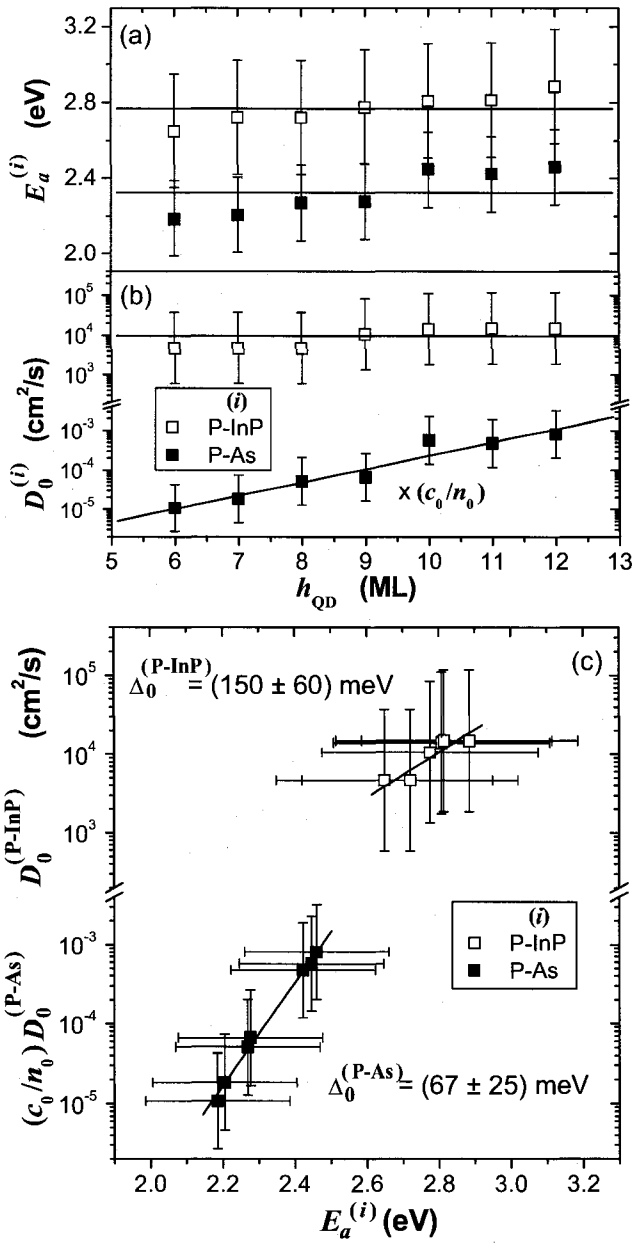



Figure 4.11 (a) Activation energies and (b) pre-exponential factors associated with interstitial transport in InP and P-As substitution processes as determined for the various QD families in GID sample. (c) Meyer-Neldel plot of the pre-exponential factor versus the activation energy, from the data presented in (a) and (b).

The pre-exponential factors and activation energies associated with defect transport and P-As substitution processes determined from the Arrhenius plot are presented in Figure 4.11 (a) and Figure 4.11 (b) as a function of the QD height for the GID sample. Values of $E_a^{(\text{P-InP})}$, $E_a^{(\text{P-As})}$, and $D_0^{(\text{P-InP})}$ are fairly constant (within the error bars) but do show a tendency to increase with $h_{\text{QD}}$. In contrast, $(c_0/n_0)\,D_0^{(\text{P-As})}$ clearly increases from ~ $10^{-5}$ to $10^{-3}$ $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ with $h_{\text{QD}}$.

We shall discuss the possible phenomena at the origin of this behavior. First, based on Eq. (4.6), considering that $E_a^{(\text{P-As})}$ is the same for all QD families and that $c_0$ is constant for a given sample, $D_0^{(\text{P-As})}$ must increase with $h_{\text{QD}}$. This increase in the pre-exponential factors can possibly be attributed to compressive strain accumulation around the QDs, producing a local enhancement of the concentration of mobile interstitials [157]. Indeed, it has been demonstrated that interstitial diffusivity increases with hydrostatic pressure [73]. Accordingly, the strain in the InP capping layer due to the presence of QD creates an accelerating field for interstitial diffusion. Because the extend of the strain field in InP is roughly proportional of the QD height [222,223], defects traveling from top to bottom would be subjected to the accelerating strain field of taller QDs before that of thinner dots. A larger number of defects would therefore reach the surroundings of taller structures which enhances the rate of intermixing. On the other hand, P-concentration-dependent $D^{(\text{P-As})}$ could produce a decrease in the pre-exponential factor with decreasing $h_{\text{QD}}$. However, we expect the latter effect to be negligible since we were successful in describing the time and annealing temperature dependence of $L_I$ in the InAs/InP system without taking this phenomenon into account. Finally, the evolution of the prefactor and the activation energy could also be related to the Meyer-Neldel (MN) or compensation law [224]. This phenomena as been observed in a wide range of thermally activated processes, particularly for those involving activation energies which are large compared with the energies of excitations, normally infrared vibrations or phonons, and with the temperature of the system. In these conditions, a large number of excitations must occur

for the process to take place so that multiexcitation entropy effects must be taken into account. Using the usual formulation of the MN law, $D_0 = D_{00}\exp\left(E_a/\Delta_0\right)$ in which $\Delta_0$ is the MN energy, in Figure 4.11 (c), we plot the values of $D_0^{(\text{P-As})}$ and $D_0^{(\text{P-InP})}$ as a function of $E_a^{(\text{P-As})}$. Despite large uncertainties, the MN seems to be obeyed for both $D_0^{(\text{P-As})}$ and $D_0^{(\text{P-InP})}$, with $\Delta_0$ being in the usually reported 25 – 200 meV range [224].

In the previous sections, intermixing was studied as a function of annealing time and temperature for a constant source of defects. In order to further validate the importance of defect transport in the interdiffusion dynamics, we have carried out extended analysis on another series of samples for which the LT-InP capping layer thicknesses are varied. More precisely, we have re-examined the PL transition energies from InAs/InP QDs following anneals at $T_a$ = 725 °C for $t_a$ = 60 and 120 s reported in Ref. [213] as a function of the thickness of the LT-InP capping layer. PL measurements were analyzed using the approach described in Sec.III to extract the experimental values of $L_I$, the. Theoretical $L_I^2$ were evaluated from Eq. (4.6) for different $D^{(\text{P-InP})}$ values, using $(c_0/n_0)$ $D^{(\text{P-As})}$ value of $2 \times 10^{-16}$ cm$^2$s$^{-1}$ as shown in Figure 4.10 (c), for GID sample at $T_a$ = 725 °C.

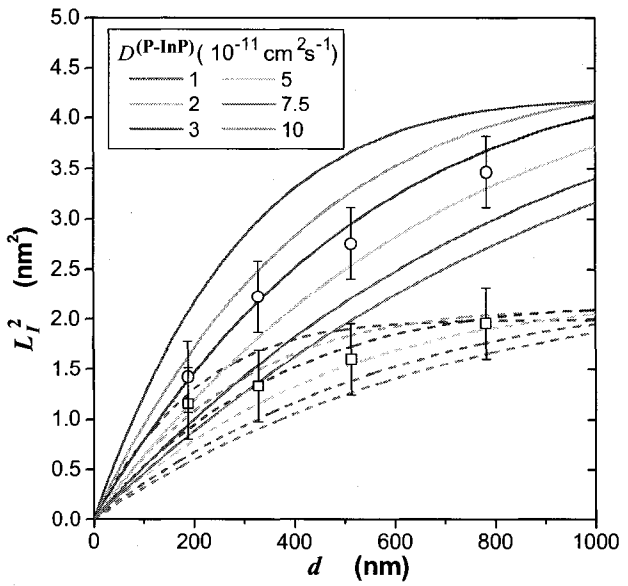



Figure 4.12 Square of the diffusion length obtained from PL transition energies from InAs/InP QDs following anneals at $T_a$ = 725 °C for $t_a$ = 60 s (open squares) and $t_a$ = 120 s (open circles) reported in Ref. [213] . Results from Eq. (4.6), using $D^{(P\text{-}As)} = 10^{-16}$ cm$^2$s$^{-1}$, are also presented for comparison.

Figure 4.12 presents the theoretical and experimental $L_I^2$ values determined as a function of d. First, Figure 4.12 shows that for given $L_{P\text{-}InP}$, i.e. a given $t_a$ and $D^{(P\text{-}InP)}$, $L_I^2$ values increase monotonically with d and reach a plateau, when $d >> L_{P\text{-}InP}$. One can see the excellent agreement between experimental and theoretical results for ~ 3 × $10^{-11}$ cm$^2$s$^{-1}$, which corroborates with the obtained diffusion coefficient in Figure 4.10 (c). In addition, this value corresponds to the defect diffusion coefficient determined by Haysom et al. from their intermixing study in InGaAs/InP QWs, which is ~ $10^{-11}$ cm$^2$s$^{-1}$ [166]. This provides additional evidence for the importance of considering transport of nonequilibrium concentration of defects from a localized source.

# V. Conclusion

In conclusion, we have investigated the interdiffusion process of InAs/InP QDs capped with an InP layer containing GID and subjected to RTA. PL analysis and TB calculations were jointly used to extract the interdiffusion lengths of intermixed structures over a wide range of annealing times and temperatures. When considering a constant concentration of defects in the QD vicinity for the analysis of the interdiffusion lengths, the P-As substitution process was found to be characterized by an apparent convex Arrhenius relation of $(c_{\text{int}}/n_0)\, D^{(\text{P-As})}$, suggesting that $c_{\text{int}}$ is not constant as commonly assumed. The time dependence of the defect concentration in the intermixing model can be accounted for by considering that the InP capping layer acts as a source of highly mobile P interstitial, which promote intermixing in the QD region. Under this model, standard linear Arrhenius relationships were obtained for both P interstitials diffusion and the P-As substitution. The activation energy and pre-exponential factor for P interstitials diffusion in InP were found to be $E_a^{(\text{P-InP})} = 2.7 \pm 0.3$ eV and $D_0^{(\text{P-InP})} = 10^{(3.6 \pm 0.9)}$ cm$^2$s$^{-1}$. For P-As substitution process, $E_a^{(\text{P-As})} = 2.3 \pm 0.2$ eV while $(c_0/n_0)\, D_0^{(\text{P-As})}$ values ranged from $10^{-5}$ and $10^{-4}$ cm$^2$s$^{-1}$, depending on QD height and defect concentration. Moreover, ST and GID samples were found to be described by similar $D^{(\text{P-InP})}$ and $E_a^{(\text{P-As})}$ values. From the results of this work, we conclude that in both ST and GID InAs/InP QDs sample, intermixing is governed by the concentration of nonequilibrium P interstitials in the InP capping layer. The primary difference between the different samples resides essentially in the concentration of defects, $c_0$, which is a strong function of the growth conditions.

## Acknowledgments

The authors acknowledge the National Science and Engineering Research Council of Canada, the National Research Council of Canada, and the Canada Research Chair program for financial support. The authors also acknowledge Professor Arthur Yelon for insightful discussions.

## APPENDIX – Determination of the concentration profile

We assume that the defects promoting interdiffusion originate only from the InP capping layer grown at reduced temperature. Thus, the initial distribution of defects can be represented by a uniform distribution of line sources following

$$c_{\text{int}}(z,0) = \begin{cases} c_0 & 0 < z < d \\ 0 & z < 0 \end{cases} \quad , \tag{4.7}$$

where $d$ is the thickness of the capping layer. A schematic is presented in Figure 4.13.

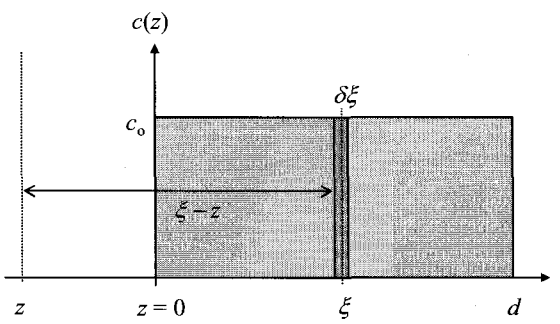



Figure 4.13 Initial defect concentration profile used in the determination of the solution of the one-dimensional diffusion problem.

To determine the defect concentration profile during anneal, we use the local-source solution of the diffusion equation to build up the solution for the finite initial distribution by superposition. The amount of diffusing material contributed by each source can be written as $c_0 dz$. Now, let us consider the contribution at an arbitrary position $z$ from a source at some other position $\xi$. The distance between these locations is

$\xi - z$; thus the diffusion concentration profile related to this source can be written as

$$c_{\xi}(z,t) = \frac{c_0 d\xi}{\sqrt{4\pi D^{(\text{P-InP})} t}} \exp\left( -\left( \frac{\xi - z}{\sqrt{4D^{(\text{P-InP})} t}} \right)^2 \right), \tag{4.8}$$

where $D^{(\text{P-InP})}$ is the diffusion coefficient associated with the transport of defects. The general solution corresponding to the conditions given by Eq. (4.7) is the integral over all planar sources, such as

$$c(z,t) = \frac{c_0}{\sqrt{4\pi D^{(\text{P-InP})} t}} \int_0^d \exp\left( -\left( \frac{\xi - z}{\sqrt{4D^{(\text{P-InP})} t}} \right)^2 \right) d\xi . \tag{4.9}$$

By transferring the integration variable using $u = (\xi - z)/\sqrt{4D^{(\text{P-InP})} t}$ we find,

$$c_{\text{int}}(z,t) = \frac{c_0 \sqrt{4D^{(\text{P-InP})} t}}{\sqrt{4\pi D^{(\text{P-InP})} t}} \int_{-z/\sqrt{4D^{(\text{P-InP})} t}}^{d-z/\sqrt{4D^{(\text{P-InP})} t}} \exp\left(-u^2\right) du . \tag{4.10}$$

Using the relationship $\int_{\alpha}^{\beta} \exp\left(-u^2\right) du = \sqrt{\pi}/2\left[ erf(\beta) - erf(\alpha) \right]$, Eq. (4.10) becomes

$$c_{\text{int}}(z,t) = \frac{c_0}{2} \left[ erf\left( \frac{d - z}{\sqrt{4D^{(\text{P-InP})} t}} \right) - erf\left( \frac{-z}{\sqrt{4D^{(\text{P-InP})} t}} \right) \right], \tag{4.11}$$

which is the resulting concentration profile for the finite initial distribution assumed above. The time integrated concentration can be solved analytically, which gives

$$\int_0^{t_a} c_{\text{int}}(z,t) dt = c_o t_a \left\{ \begin{array}{l} a^2 \left[ \left( -1 + \frac{\exp\left(-a^2\right)}{a\sqrt{\pi}} \right) + \left( 1 + \frac{1}{2a^2} \right) \text{erf}(a) \right] \\ -b^2 \left[ \left( -1 + \frac{\exp\left(-b^2\right)}{b\sqrt{\pi}} \right) + \left( 1 + \frac{1}{2b^2} \right) \text{erf}(b) \right] \end{array} \right\} \tag{4.12}$$

where, $a = d - z/\sqrt{4D^{(\text{P-InP})} t_a}$ and $b = -z/\sqrt{4D^{(\text{P-InP})} t_a}$ .

L'article précédent met en évidence que l'étude macroscopique de l'interdiffusion, soit la détermination de coefficients de diffusion et d'énergies d'activation, dépend fortement de nos hypothèses sur les mécanismes de diffusion à l'échelle microscopique. En effet, en supposant que la concentration des défauts gouvernant la diffusion est constante, tel que dans le cas de défauts à l'équilibre thermodynamique, le processus de substitution As/P est caractérisé par un coefficient de diffusion suivant une relation d'Arrhénius convexe. Ce type de relation est habituellement associé au fait que le processus caractérisé dépend de d'autres processus dont l'importance est fonction de la température. L'interdiffusion dans le système de BQ InAs/InP sous l'influence du recuit thermique conventionnel n'est donc pas régie par la concentration de défauts à l'équilibre thermodynamique, tel que largement assumé dans la littérature (notamment par Sallese *et coll.* [18] dont les travaux ont été présentés à la section 2.4), mais plutôt par les défauts de croissance. En déconvoluant le processus d'interdiffusion en fonction du transport des défauts et de la substitution As/P à l'hétérojonction InAs/InP, nous avons démontré que chacun de ces processus est caractérisé par un coefficient de diffusion suivant une relation d'Arrhénius. Ces observations s'appliquent à la fois aux échantillons crus dans des conditions standard et à ceux crus à température réduite. De plus, ces deux types d'échantillons sont caractérisés par les même valeurs de $D^{(\text{P-InP})}$ et $E_a^{(\text{P-As})}$. Par conséquent, nous pouvons conclure que l'interdiffusion induite par recuit conventionnel et l'interdiffusion stimulée par les défauts de croissance sont régies par les mêmes processus de diffusion, à savoir le transport des interstitiels de P générés par les couches épitaxiales d'InP et la substitution des atomes As et P à l'hétérojonction. La différence entre les échantillons réside essentiellement dans la concentration des défauts dans la couche d'InP, laquelle dépend des conditions de croissance.

Enfin, étant donnée la similitude de la PL des BQ interdiffusées via les défauts provenant de couches épitaxiales et de couches diélectriques (voir Figure 2.24 et Refs. [100,160]), nous pouvons spéculer que l'interdiffusion est gouvernée par le même mécanisme atomique fondamental. En se référant à nos travaux, Barik *et coll.* [100] en sont récemment venus à la même conclusion. Ils proposent même que la diffusion préférentielle des atomes dans le diélectrique observée à la Figure 2.26 produit des interstitiels du groupe V. En somme, nos travaux permettent non seulement de mieux comprendre spécifiquement l'interdiffusion assistée par les défauts de croissance, mais d'obtenir des éléments de réponse quant aux mécanismes de diffusion dans les autres systèmes.

## 4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons démontré que l'interdiffusion stimulée par les défauts de croissance présents dans une couche épitaxiale d'InP crue à basse température est une technique viable pour l'ajustement spatialement sélectif des propriétés d'émission optique des BQ InAs/InP. La gravure sélective de la couche d'InP contenant les défauts de croissance permet d'obtenir des régions où l'émission diffère de 270 meV en énergie. Plus important encore, ce traitement permet de préserver les caractéristiques générales des spectres, soient leur largeur et la résolution des pics associés aux différentes familles de BQ. Cette dernière caractéristique a été mise à profit afin de quantifier l'interdiffusion dans les BQ InAs/InP. À l'aide de modèles cinétiques de diffusion, nous avons déterminé les coefficients de diffusion et énergies d'activation des processus de transport des interstitiels de P dans l'InP et de substitution As/P à l'hétérojonction InAs/InP. Les résultats de cette analyse quantitative nous ont également permis de conclure que l'interdiffusion induite par recuit conventionnel dans les échantillons standard et l'interdiffusion stimulée par les défauts de croissance sont toutes deux régies par le même mécanisme atomique fondamental, vraisemblablement le transport des interstitiels de P.

# CHAPITRE 5

## Interdiffusion assistée par implantation ionique

### *5.1 Introduction*

Après avoir examiné l'influence des défauts de croissance sur l'interdiffusion dans le système de BQ InAs/InP, nous étudions maintenant la diffusion stimulée par les dommages créés par bombardement ionique. De manière analogue au chapitre précédent, nous démontrons tout d'abord l'applicabilité de cette technique pour l'ajustement spatialement sélectif des propriétés d'émission optique des BQ InAs/InP en effectuant une étude paramétrique de l'évolution du spectre de PL en fonction des paramètres d'opération. Ensuite, nous présentons les résultats de diverses expériences et analyses entreprises dans le but de mieux comprendre le mécanisme atomique fondamental gouvernant l'interdiffusion dans ce système.

## 5.2 Ajustement des propriétés d'émission optique

Dans cette section, nous exposons l'évolution des propriétés de PL des BQ InAs/InP en fonction des paramètres principaux reliés à la technique d'interdiffusion induite par les dommages créés par implantation ionique, à savoir, la température de recuit et la fluence d'implantation. Ce travail a été présenté dans un article intitulé « *Drastic ion-implantation-induced intermixing during annealing of self-assembled InAs/InP(001) quantum dots* » qui a été publié dans le journal *Nanotechnology*. Le contenu de cet article est présenté dans les pages qui suivent.

# ARTICLE 4

## Drastic ion-implantation-induced intermixing during annealing of self-assembled InAs/InP(001) quantum dots

C. Dion and P. Desjardins

*Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP), Département de génie physique, École Polytechnique de Montréal, Montréal, Québec, Canada, H3C 3A7*

M. Chicoine and F. Schiettekatte

*Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP), Département de physique, Université de Montréal, Montréal, Québec, Canada, H3C 3J7*

P.J. Poole and S. Raymond

*Institute for Microstructural Sciences, National Research Council, Ottawa, Ontario, Canada, K1A 0R6*

Article publié dans

*Nanotechnology*, vol. 18, no. 1, p. 15404, 2007

Soumis le 8 septembre 2006, accepté le 2 novembre 2006, publié le 10 janvier 2007

## Résumé

Ce travail étudie l'influence du bombardement ionique suivi du recuit thermique rapide sur les spectres de photoluminescence (PL) de boîtes quantiques (BQ) InAs/InP(001). Après traitement, les spectres de PL suivent une évolution atypique caractérisée par une augmentation de la largueur spectrale et la naissance d'un pic de haute énergie analogue à celui d'un puits quantique diffus d'InAsP. De manière générale, le spectre présente un décalage vers le bleu dont l'amplitude augmente avec la température et la fluence jusqu'à ~ 325 meV. La température de recuit seuil pour l'obtention d'un décalage du spectre de PL mesurable est de 400 °C, ce qui est considérablement plus faible que 725 °C dans le cas des structures non implantées, démontrant ainsi le potentiel de cette technique pour l'ajustement spatialement sélectif des propriétés d'émission optique des BQ InAs/InP.

## Abstract

This work examines the influence of post-growth phosphorus implantation followed by rapid thermal annealing on the photoluminescence (PL) emission from self-assembled InAs/InP(001) quantum dots (QDs). Upon annealing, the spectra reveal an atypical evolution, showing an increase of the emission bandwidth and the rise of a InAsP quantum-well-like peak. The overall emission exhibit a blueshift whose magnitude increases with annealing temperature and fluence up to ~ 325 meV. The temperature threshold for detectable PL shift, 400 °C, is considerably lower than the 725 °C value for unimplanted samples, thereby demonstrating the potential of ion-implantation-induced intermixing for spatially selective band gap tuning of InAs/InP QDs.

# I. Introduction

Because of their promising high characteristic temperature and low threshold current density, lasers based on InAs/InP(001) quantum dots (QDs) are attractive building blocks for the next generation of optical networks operating in the 1.5 μm range [8]. As the development of these technologies requires the integration of lasers with various emission wavelengths on a single chip, spatially selective band gap tuning of QD structures is becoming a critical issue. Band gap tuning can be achieved after epitaxial growth through atomic interdiffusion, or intermixing, at the QD/barrier interface. This modifies the confinement profile and alters the QD energy levels, thereby inducing a shift of the emission spectra. The simplest way to implement band gap tuning consists of subjecting the sample to rapid thermal annealing (RTA). However, thermal intermixing does not provide the ability to address a specific region of the sample for monolithic integration. To this end spatially selective intermixing (SSI), involving either localized heating or sectional creation/suppression of point defects in the structure to enhance/inhibit intermixing, is required. Examples of SSI techniques include laser irradiation [92,95], dielectric capping (often referred as impurity-free vacancy disordering) [92,146], grown-in defects (GID) [154,225], and ion implantation. This latter technique has successfully been used for the band gap modification of quantum wells (QWs) in various semiconductor systems (see for examples [107,226]). Its use in lower-dimensionality systems has so far been limited to In(Ga)As/(Al)GaAs QDs [150,152,153,227] and InAs/InP quantum sticks [165]. For InAs/InP QDs, recent work by Barik *et al.* [210] have shown that proton implantation is promising for tuning the QD emission properties. However, intermixing studies in InAs/InP QDs are still in their infancy and more work is clearly required for better control and understanding of the ion-implantation-induced intermixing dynamics.

In this paper we examine the influence of low-energy phosphorus implantation followed by RTA on the photoluminescence (PL) spectra of InAs/InP(001) QDs grown by metalorganic vapor phase epitaxy (MOVPE) and chemical beam epitaxy (CBE). After ion-implantation-induced intermixing, drastic modifications of the PL spectra are observed in samples grown using both techniques. Important PL shift and bandwidth broadening are achieved in implanted samples subjected to RTA, a very promising result for SSI in InAs/InP QD-based structures.

## II. Experimental details

Self-assembled InAs QDs were grown using MOVPE and CBE. MOVPE samples (MOVPE QD64) were grown on Fe-doped InP(001) misoriented by 2° towards [110]. Pd-purified $H_2$ was used as the carrier gas with trimethylindium (TMIn), tertiarybutylphosphine (TBP), and tertiarybutylarsine (TBAs) as precursors. Following the deposition of a 200-nm-thick InP buffer layer at 600 °C, the temperature was lowered to 500 °C under a TBP/$H_2$ ambient. Then, 3.5 monolayers (ML) of InAs were deposited followed by a 60 s growth interruption under a TBAs/$H_2$ ambient to allow QD formation. A 5-nm-thick InP layer was then deposited in order to freeze the evolution of the InAs layer morphology. Finally, the temperature was increased to 600 °C and a 200-nm-thick InP capping layer was deposited. CBE samples (CBE 02-169) were grown on Fe-doped InP(001) using TMIn, arsine, and phosphine without carrier gas. These samples consisted in 190-nm-thick InP buffer layer, 2.2 ML of InAs followed by a 60 s growth interruption, and a 150-nm-thick InP cap layer, all grown at 495 °C.

The as-grown samples were cleaved into pieces of approximately 5×5 $mm^2$. Except for one piece used as a reference sample, each piece was implanted using 30 keV $P^-$ ions to avoid introducing foreign atoms into the structure, with fluences $\Phi$ ranging from $10^{11}$ to $10^{14}$ $cm^{-2}$. The ion energy was chosen based on SRIM 2000 simulations [105] in order to locate the implantation damage in the top 120 nm of the InP

capping layer. Implantations were performed at 7° off the <001> direction to minimize channeling effects, and at a substrate temperature of 200 °C to avoid surface amorphization [228]. Each piece was then subjected to a series of 60 s anneal, where the annealing temperature ($T_a$) was progressively increased from 400 to 600 °C by 50 °C intervals. RTAs were performed on InP proximity capped samples using an A.G. Associates Heatpulse 410 system in a VLSI grade nitrogen atmosphere.

The interdiffusion process was analyzed by PL spectroscopy realized at 77 K. Measurements on the MOVPE samples were carried out using the 632.8 nm line of a HeNe laser and acquired with a Fourier transform infrared spectrometer with a thermoelectrically cooled InGaAs detector. For the CBE samples, the 532 nm emission of a Nd:$YVO_4$ laser was used as the excitation source while a double grating spectrometer with $LN_2$-cooled Ge detector was used for signal collection. The resolution of these systems was comparable, correspondingly of 4 meV and 3 meV. In both cases, the probe spot was about 50 μm in diameter, resulting in excitation power densities of 20 and 50 $Wcm^{-2}$ for MOVPE and CBE samples, respectively. These power densities were sufficiently low to prevent any distortion of the spectra by excess carrier population in the QDs.

## III. Results and discussion

Figure 5.1 presents PL spectra from CBE and MOVPE QDs as a function of $T_a$ for both unimplanted and implanted samples. Figure 5.1 (a) and Figure 5.1 (b) demonstrate that for both growth techniques, the as-grown samples are characterized by a broad emission peak centered at around 850 meV arising from the electron–heavy-hole transition of an ensemble of QDs. The CBE PL spectra shown in Figure 5.1 (a) are the superposition of up to nine inhomogeneously broadened peaks which are attributed to QD families having the same thickness in terms of an integer number of MLs [20,202]. Variations in interface roughness, strain field, lateral size, and composition contribute to

the inhomogeneous broadening of the emission line of a given family. For the MOVPE samples, Figure 5.1 (b) shows that individual island families cannot be resolved due to a higher inhomogeneous broadening. The low-intensity peak observed at 1230 meV in the MOVPE sample is attributed to the wetting layer (WL) emission [181]. This peak is not observed in the CBE sample, which is consistent with a higher QD density and/or a better carrier transfer from WL to QD [229]. Figure 5.1 (a) and Figure 5.1 (b) further show that successive 60 s anneals in the 400 to 600°C temperature range performed on unimplanted samples results in negligible changes in the PL emission, in agreement with previous studies that revealed a $T_a$ threshold of about 725 °C for significant PL shift in InAs/InP-based quantum structures [18,92,202].

Figure 5.1 (c) and Figure 5.1 (d) reveal that for $\Phi = 10^{12}$ cm$^{-2}$ no significant changes in the shape and wavelength peak from the PL spectra of the as-implanted samples can be observed, thereby suggesting that no intermixing occurred during that processing step. However, upon annealing significant changes arise in the PL spectra. For both types of sample the global maximum of the QD emission spectra shifts monotonically with $T_a$ while the overall emission bandwidth progressively increases. For example, the full-width at half-maximum of the PL spectra displayed in Figure 5.1 (d) increases by 70 and 140 meV after RTA treatments at 400 and 450 °C, respectively. For the CBE sample, one further notes that QD family peaks can no longer be resolved [202]. Next, PL spectra reveal the gradual emergence of a high-energy peak centered at 1020 and 1130 meV, respectively, for CBE and MOVPE samples annealed at 550 and 500 °C. Finally, after annealing at 600 °C, the spectra progressively transform into a much narrower peak with an energy approaching that of the WL (~ 1100 meV for the CBE-grown sample [25]).

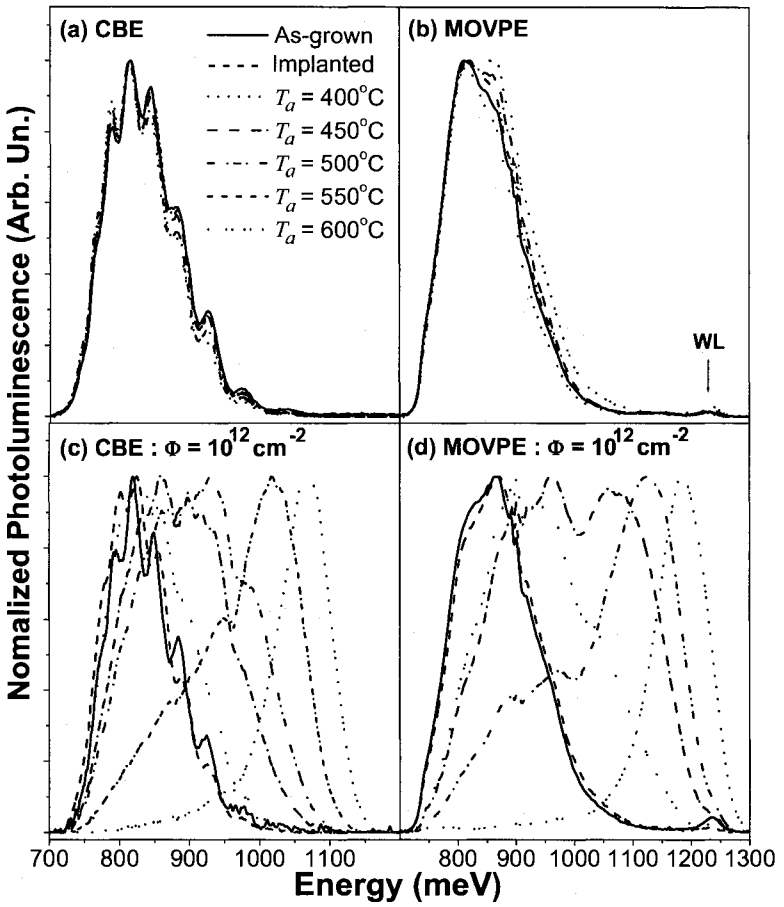



Figure 5.1 : PL spectra from as-grown and annealed samples as a function of annealing temperature $T_a$ from 400 to 600 °C : (a) CBE, unimplanted; (b) MOVPE, unimplanted; (c) CBE, $\Phi = 10^{12}$ cm$^{-2}$;(d) MOVPE, $\Phi = 10^{12}$ cm$^{-2}$

Figure 5.2 shows the influence of $T_a$ and ion fluence on the PL shift determined by comparing the global maximum peak position of PL spectra in as-grown and treated samples. The PL emission from unimplanted samples is seen to remain stable up to approximately 725 °C [202]. In contrast, ion implantation reduces by ~ 300°C the $T_a$ required to induce a PL shift. This reduction is much more pronounced than that reported in the widely studied InGaAs/InP QW structures where ion implantation led to a decrease in threshold temperatures for intermixing by only 50 °C [111]. The maximum shifts obtained following the 600 °C anneal are 250 and 325 meV for the CBE and MOVPE

samples, respectively. The larger PL shifts achieved in the MOVPE samples are likely due to an *in situ* annealing resulting from the higher temperature used during growth of the InP capping layer. Such *in situ* annealing was recently shown to reduce QD thermal stability, and give hence higher PL shifts [157]. Figure 5.2 further indicates that PL shifts increase sharply with fluences between $10^{11}$ and $10^{12}$ $cm^{-2}$ and tend to saturate thereafter. One should note that these fluences are two orders of magnitude smaller than those required for implantation-induced intermixing in InP-based QW structures [111].

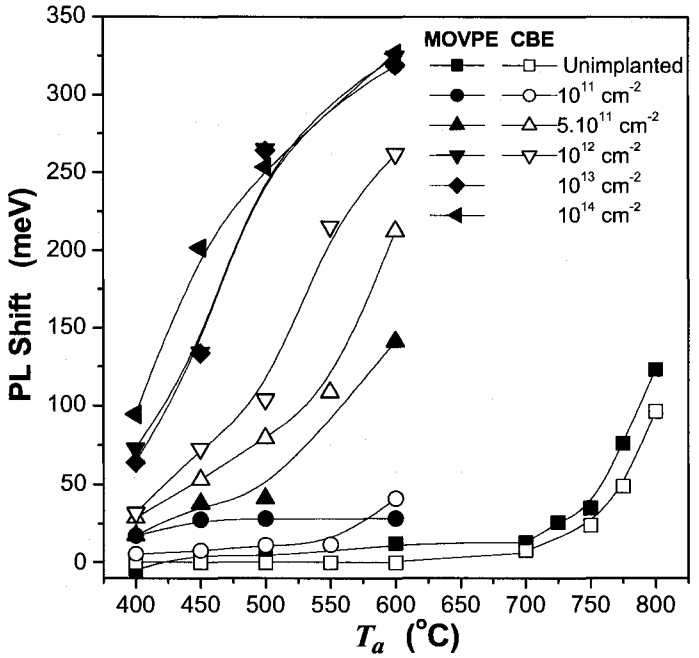



Figure 5.2 : PL shift as a function of $T_a$ for unimplanted and implanted samples (fluence ranging from $10^{11}$ to $10^{14}$ $cm^{-2}$).

The evolution of the PL peak intensity ratio as a function of $T_a$ and fluence is shown in Figure 5.3. First, this figure reveals that unimplanted CBE samples exhibit a higher increase in PL signal intensity upon annealing than MOVPE structures. Recalling that point defects act as non-radiative recombination centers and that their annihilation under annealing produces an increase in PL intensity, our results provide evidence that CBE layers contained a more important concentration of as-grown defects. This is a

reasonable conclusion since MOVPE samples were grown at higher temperature. Figure 5.3 further shows that PL intensity immediately after $P^-$ implantation is significantly reduced for both types of samples, therefore confirming the formation of implantation defects in the capping layer. For implanted samples, the evolution of the PL intensity upon annealing is thus a combined effect of grown-in defects annihilation and implantation damage recovery. In the case of MOVPE samples, the signal progressively increases upon annealing to about 80 % of the as-grown intensity for fluences of $10^{13}$ cm$^{-2}$ and below. By sharp contrast, for fluence of $10^{14}$ cm$^{-2}$, only 20 % of the signal is recovered, probably because of important implantation damage accumulation in the InP capping layer. For CBE samples implanted with fluences below $10^{12}$ cm$^{-2}$, the PL intensity reaches about 80 % of that of as-grown samples. Because of the noticeable contribution of grown-in defect annihilation on the evolution of the PL intensity for such samples, one can deduce from Figure 5.3 that less than 50 % of the implantation damage was recovered upon annealing. This is lower than in the MOVPE samples, which may suggest that grown-in defects impede implantation damage recovery.

Our results clearly demonstrate that implantation of heavy ions in InP is a promising technique for emission tuning of self-assembled InAs/InP(001) QDs. More specifically, important PL shifts can be obtained in implanted samples at $T_a$ well below the onset for intermixing in unimplanted samples. This is attributed to the presence of highly mobile implantation-induced defects that provoke a substantial surge of group V intermixing during annealing [107,111]. Generally, these defects are known to degrade device performances and reliability. However, the results displayed in Figure 5.3 show that the use of low implantation fluences allows a respectable recovery of the optical efficiency after annealing. We also point out that despite the fact that CBE and MOVPE samples were grown under different conditions, have different InAs coverage (2.2 and 3.5 ML) and that the implantation damage is located at slightly different distances from the QD layer due to different cap thickness (150 and 200 nm), our results show that both structures behave similarly upon ion-implantation-induced intermixing.

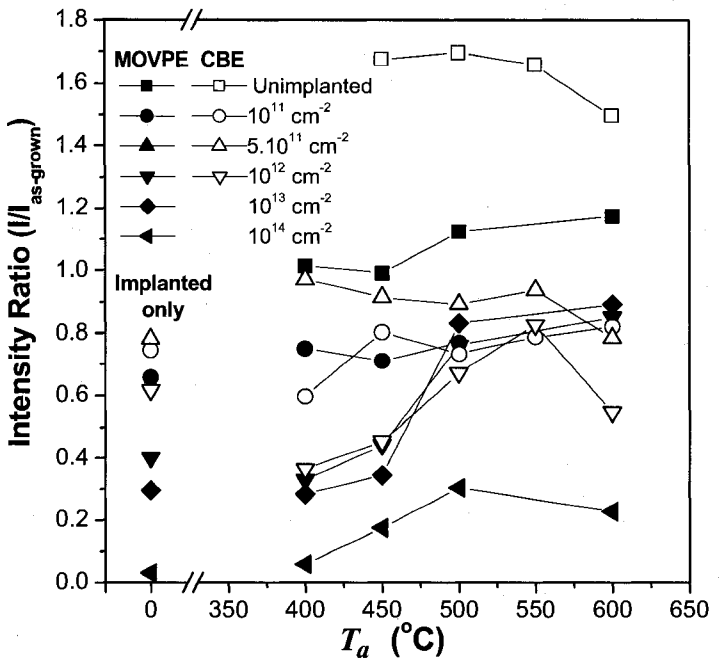



Figure 5.3 : PL peak intensity normalized to that of the as-grown sample as a function of $T_a$ for reference samples as well as QD structures implanted with fluences between $10^{11}$ and $10^{14}$ $cm^{-2}$.

One must however be careful in the physical interpretation of the PL spectra after such treatment. In fact, the peculiar evolution of the PL characteristics shown in Figure 5.1 indicates a significant bandwidth broadening resulting from an augmentation in QDs inhomogeneity. Furthermore, as the amount of intermixing is increased, a progressive rise of a high-energy shoulder that slowly transforms into a much narrower peak similar to QW emission is observed. This suggests that islands tend to dissolve within the WL to form a non-uniform InAsP QW. This is in sharp contrast with other results achieved using other intermixing techniques [202,213]. Indeed, for GID and RTA treatments, the PL evolution is interpreted in terms of QD families shifting at similar rates for given annealing conditions as they retain their structural integrity.

## IV. Conclusion

In summary, we have found that damage produced by phosphorus implantation in the capping layer dramatically increases interdiffusion in InAs/InP(001) QDs, as evidenced by both the temperature threshold for PL shift of 400 °C and the large PL shifts of 325 meV obtained after annealing at 600 °C. Since no significant PL shifts could be obtained below 725 °C in the case of unimplanted samples, this clearly demonstrates the potential of ion-implantation-induced intermixing for spatially selective band gap tuning in monolithic integration. Implanted samples further exhibit a unique evolution of their PL spectra under annealing through the appearance of an InAsP QW-like peak and significant bandwidth broadening, a key finding towards our understanding of the interdiffusion dynamics in InAs/InP QDs.

## Acknowledgements

The authors acknowledge financial support from the Canada Research Chair program, the Natural Science and Engineering Research Council of Canada, the Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies, and NanoQuébec.

Les résultats de l'article précédent démontrent clairement que l'interdiffusion induite par les dommages créés par implantation ionique à basse énergie est appropriée pour l'ajustement spatialement sélectif des propriétés d'émission optique des BQ InAs/InP. En effet, l'introduction de dommages dans la couche d'encapsulation d'InP réduit de près de 300 °C la température de recuit seuil à la mesure d'une modification significative de la PL et augmente de plus de 200 meV le décalage maximal du spectre de PL par rapport au recuit thermique simple.

D'un point de vue technologique, un point important à noter est l'augmentation significative de la bande spectrale de l'émission des BQ InAs/InP après traitement d'implantation et de recuit. Cette caractéristique pourrait s'avérer particulièrement avantageuse pour la fabrication de sources d'émission à large bande et lasers ultra-accordables à base de ces structures. Cependant, l'élargissement des spectres de PL des BQ InAs/InP après interdiffusion assistée par implantation ionique est plutôt atypique lorsque comparée aux modifications engendrées par l'interdiffusion induite par les défauts de croissance illustrées au chapitre 4. En effet, dans le dernier cas, les spectres de PL présentent un décalage vers le bleu progressif, alors que la largeur à mi-hauteur ainsi que la résolution des pics attribués aux différentes familles de BQ sont préservés. Cette différence majeure entre les deux techniques suggère fortement que la nature des défauts régissant l'interdiffusion dans les structures est différente. Cette hypothèse persiste sachant que la température seuil de décalage pour l'interdiffusion induite par les défauts de croissance (~ 600°C) et par implantation ionique (~ 450°C) diffère considérablement. Alors que les défauts de croissance dans l'InP sont reconnus pour libérer des interstitiels de P [130,166], les défauts émanant des dommages créés par implantation ionique peuvent à la fois être des interstitiels et des lacunes [105]. Les résultats présentés dans l'article précédent, lorsque mis en comparaison avec les résultats obtenus au chapitre précédent, suggèrent donc que la diffusion au sein des structures implantées se produit via les lacunes. À la prochaine section, nous nous attardons particulièrement à la vérification de cette hypothèse.

## 5.3 Dynamique d'interdiffusion

L'objectif principal de cette sous-section consiste à l'identification et à la caractérisation du mécanisme atomique fondamental de l'interdiffusion stimulée par les dommages créés par implantation ionique dans les BQ InAs/InP. Nous analysons en détails l'évolution des spectres de PL et de la morphologie des BQ interdiffusées, en comparant directement les résultats obtenus pour des BQ soumises à l'interdiffusion stimulée par les défauts de croissance et les dommages créés par implantation ionique. Puisque les contraintes influencent différemment la diffusion des défauts ponctuels selon leur nature, nous avons spécialement conçus une expérience permettant de distinguer les effets des lacunes et des interstitiels sur l'interdiffusion des BQ InAs/InP assistée par implantation ionique. Enfin, en utilisant des échantillons ayant différentes épaisseurs de couches d'encapsulation, nous avons estimé le coefficient de diffusion de ces défauts dans l'InP. Les résultats de ces études font partie d'un article qui a été récemment accepté pour publication dans *Journal of Applied Physics*. Cet article est repris intégralement dans les pages qui suivent.

# ARTICLE 5

## Vacancy-mediated intermixing in InAs/InP(001) quantum dots subjected to ion implantation damage

C. Dion and P. Desjardins

*Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP), Département de génie physique, École Polytechnique de Montréal, Montréal, Québec, Canada, H3C 3A7*

F. Schiettekatte and M. Chicoine

*Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP), Département de physique, Université de Montréal, Montréal, Québec, Canada, H3C 3J7*

M. D. Robertson

*Department of Physics, Acadia University, Wolfville, NS, Canada, B4P 2R6*

N. Shtinkov

*Department of Physics, University of Ottawa, Ottawa, Ontario, Canada, K1N 6N5*

P. J. Poole, X. Wu and S. Raymond

*Institute for Microstructural Sciences, National Research Council, Ottawa, Ontario, Canada, K1A 0R6*

Article accepté pour publication dans

*Journal of Applied Physics*

Soumis le 30 avril 2008, accepté le 24 juin 2008

## Résumé

Nous avons étudié l'influence des défauts émanant des dommages créés par implantation de phosphore dans l'InP sur l'interdiffusion de boîtes quantiques (BQ) auto-assemblées InAs/InP(001). Les spectres de photoluminescence (PL) des échantillons tels que crus résultent de la superposition de pics distincts attribuables à l'émission d'ensemble de BQ de même hauteur pouvant varier entre 4 et 13 monocouches. Les spectres de PL présentent un décalage vers le bleu jusqu'à 270 meV et une augmentation de la largeur spectrale après implantation de $5 \times 10^{11}$-$10^{14}$ $cm^{-2}$ et recuit dans une gamme de température entre 450 et 600 °C. La déconvolution des spectres de PL des échantillons implantés et recuits révèle que l'élargissement de la bande spectrale résulte de la coexistence de BQ intactes et largement diffusées, indiquant que l'interdiffusion occasionnée par le procédé d'implantation est non uniforme spatialement. Afin d'identifier le mécanisme atomique fondamental à l'origine de ces modifications, nous avons effectué des études similaires sur des structures dont la couche encapsulante est composée de multicouches de puits quantiques (PQ) $In_{0.75}Ga_{0.25}As$/InP sous contraintes. Ces dernières sont utilisées afin de piéger les lacunes émergeant de la région implantée, tout en laissant traverser les interstitiels. Après traitement d'implantation et de recuit, les BQ à l'intérieur des échantillons recouverts de PQ présentent un décalage uniforme de leur spectre de PL, ce qui est caractéristique d'une interdiffusion régie par le transport des interstitiels. Ce résultat démontre non seulement que les lacunes ont été piégées dans les régions sous contraintes, mais qu'elles sont les principaux agents de diffusion dans les structures recouvertes d'InP. L'imagerie des structures interdiffusées par microscopie électronique à balayage à transmission (STEM) révèle des modifications substantielles de la morphologie des BQ. Alors que les BQ telles que crues possèdent une forme pyramidale tronquée, les structures interdiffusées via les lacunes se transforment en lentille biconvexe. En se basant sur des résultats de calculs atomistiques des contraintes dans les BQ InAs/InP, les changements morphologiques des structures peuvent être attribués au piégeage des lacunes au sein des BQ. Il est suggéré que ce mécanisme soit

également responsable de l'interdiffusion drastique des BQ à relativement basse température de recuit.

## Abstract

We have investigated the influence of defects emanating from phosphorus implantation damage in the InP capping layer on post-growth, thermally-induced intermixing in self-assembled InAs/InP(001) quantum dots (QDs). Photoluminescence (PL) spectra from as-grown samples could be described as the superposition of separate PL peaks where each peak corresponded to emission from an ensemble of QDs with a particular height ranging from 4-13 monolayers. Blueshift of up to 270 meV and significant bandwidth broadening were observed in the PL spectra after ion implantation with a fluence of $5 \times 10^{11}$-$10^{14}$ $cm^{-2}$ and subsequent annealing at temperatures ranging from 450 °C to 600 °C. From the analysis of the evolution of the QD peaks upon intermixing, which revealed the co-existence of intact QD PL and a broad PL feature related to heavily intermixed QDs, it was suggested that the bandwidth broadening resulted from spatial inhomogeneity in the compositional intermixing. In order to better understand the mechanism responsible for the ion-implantation-induced intermixing, samples capped with a stack of compressively strained $In_{0.75}Ga_{0.25}As$/InP quantum wells (QWs) were prepared to trap vacancies released by the implantation damage, while not inhibiting the effect of the interstitials. Both blueshift and bandwidth broadening were suppressed in samples containing the strained InGaAs QWs whereas the evolution of the PL spectra from the QDs behave as expected for interstitial mediated intermixing. The vacancies were thus believed to be trapped in the QWs and indicated that intermixing in ion implanted InP capped samples is mediated by vacancies. The shape of the QDs changed from a truncated pyramid in the as-grown state to a double convex lens structure after intermixing as confirmed by cross-sectional scanning transmission electron microscopy imaging. Furthermore, the change in shape and compositional intermixing of the QDs were attributed to vacancy trapping in the vicinity of the QDs as based on atomistic strain calculations.

# I. Introduction

Considerable attention has been given to self-assembled InAs/InP quantum dots (QDs) as active elements in tunable lasers for use in the next generation of optical networks and biological imaging systems operating in the 1.5 μm wavelength range [15,24,230]. The integration of QDs into modern optoelectronic devices is dependent upon being able to precisely control their emission wavelength which can be achieved by post-growth band gap tuning via thermally-induced interdiffusion of atoms at the QD/barrier interface. This modifies the confinement potential and hence the energy levels of the heterostructure. The compositional intermixing process is facilitated by the motion of point defects that are either native or intentionally incorporated into specific regions of the sample, for example, by low-temperature growth of the capping layer (grown-in defects (GID)) [166], dielectric capping [231], or high- (low-) energy ion implantation above [228] (through [107]) the emitting layer.

In ion-implanted heterostructures, both interstitial and vacancy mediated processes can stimulate compositional intermixing. Given that the evolution of the photoluminescence (PL) characteristics with annealing time and temperature are similar for dielectric capping, grown-in defects, and low-energy ion implantation (LEII), it was assumed by several authors that the dominant defects responsible for intermixing in InGaAs/InP quantum wells (QWs) were P interstitials [166,232]. In InAs/InP QDs, intermixing using conventional annealing [202], laser annealing [92], dielectric capping [92,100,160], and grown-in defects [213] generally results in a progressive blueshift of the overall QD emission spectra with no significant peak broadening. In sharp contrast, intermixing stimulated by the creation of defects in the capping layer using ion implantation yields significant bandwidth broadening of the emission spectra [165,211]. Furthermore, the temperature threshold required to induce intermixing in ion implanted samples is significantly reduced (~ 400 °C) as compared to the other techniques mentioned above (~ 600–725 °C range). These latter results suggest that the dominant

defect responsible for intermixing in ion-implanted InAs/InP QDs is different than P interstitials, possibly vacancies which are also created as a result of the ion implantation damage.

In this work, we used PL spectroscopy and cross-sectional scanning transmission electron microscopy (STEM) to investigate ion-implantation-induced intermixing in InAs/InP QDs. Two series of experiments were performed to elucidate the underlying mechanism. In the first set of experiments, the influence of the annealing temperature, the distance between implantation damage in the InP capping layer and the InAs QDs, and the P implantation fluence on QDs PL characteristics were examined. It is shown that the ion-implantation-induced intermixing process is spatially inhomogeneous and characterized by the presence of relatively intact as well as extensively intermixed areas. In order to discriminate the effects of interstitials and vacancies on the intermixing dynamics, a second set of experiments were performed on samples capped with compressively-strained InGaAs/InP quantum wells (QWs) which are known to trap vacancies emanating from the implanted region [85,233]. From these results, we show that intermixing in ion-implanted, InP-capped InAs/InP QDs is dominated by the motion of vacancies. In addition, as confirmed using STEM imaging and atomic strain calculations, vacancy trapping also occurs in the compressively-strained InAs/InP QDs, which is believed to be the main mechanism responsible for the ion-implantation-induced intermixing observed at relatively low temperature annealing.

## II. Experimental details

All samples were grown on semi-insulating Fe-doped InP(001) substrates by chemical beam epitaxy from trimethylindium, arsine, and phosphine. The sample used for (CBE 05-041) ion-implantation-induced intermixing experiments consisted of a 128 nm thick InP buffer layer, ~ 2.2 monolayers (MLs) of InAs followed by a 25 s growth interruption, and a 30 nm-thick InP capping layer, all grown at 515 °C. The temperature

was then ramped down to 500 °C for the growth of a 790 nm thick InP layer. We have also examined intermixing in a sample (CBE 01-042) containing GID [213,234]. This sample consisted of a 120 nm thick InP buffer layer, ~ 2.2 MLs of InAs followed by a 35 s growth interruption to allow QD formation, and a 40 nm thick InP capping layer, all grown at 505 °C. The temperature was then ramped down to 450 °C for the growth of a 760 nm thick InP layer which contained a large quantity of GID as compared to samples grown at the standard temperature of ~ 500 °C. Optimal growth conditions were then used for the growth of a 33 nm thick InGaAs capping layer. More precisely, GID in low-temperature grown InP are related to a P-rich stoichiometry with a large quantity of $P_{In}$ antisite defects [117,217], which upon annealing result in an excess of P interstitials that promote interdiffusion [122,123].

The samples used for the experiments on vacancy trapping in compressively-strained QWs are shown schematically in Figure 5.4 (a) and Figure 5.4 (b). The sample represented in Figure 5.4 (a) (CBE 06-188) consisted in a 125 nm thick InP buffer layer, ~ 2.9 MLs InAs QD layer followed by a 25 s growth interruption, and a 32 nm thick InP capping layer, all grown at 515 °C. The temperature was then ramped down to 500 °C for the growth of a 773 nm thick InP layer so that the total InP capping layer thickness was 805 nm. The sample (CBE 06-187) shown in Figure 5.4 (b) was similar to that just described, except that a 6 period stack of 5 nm thick $In_{0.75}Ga_{0.25}As$ QWs with 75 nm InP spacers was inserted in the InP capping layer, 200 nm away from both the surface and the QD plane. The indium concentration and QW thickness were chosen to produce 1.5 % of compressive strain while avoiding the creation of dislocations in the heterostructure [235].

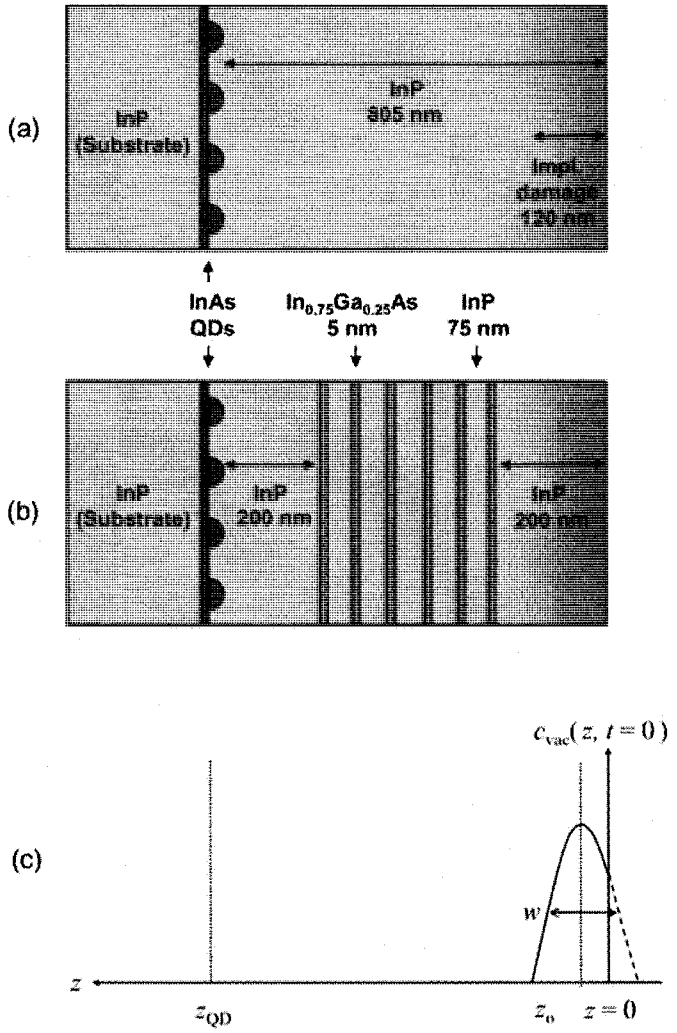



Figure 5.4 : Schematic illustrations of the (a) InP and (b) QW capped samples, and (c) initial defect concentration profile, $c_{vac}$ $(z, t = 0)$, as a function of position $z$, $z_{QD}$ and $z_0$ are respectively the QD position and the center position of the distribution relative to the surface.

Samples were implanted with phosphorus ions to avoid introducing additional chemical impurities. Implantations were performed at 7° off the (001) direction to minimize channeling effects. The substrate temperature was maintained at 200 °C to prevent surface amorphisation [228] and the implantation fluence, Φ, ranged from

$5 \times 10^{11}$ to $10^{14}$ cm$^{-2}$. Based on SRIM 2000 simulations [105], the energy of P ions was set to 30 keV to confine implantation damage to the first 120 nm below the top surface (see Figure 5.4 (c)). In order to examine the influence of the distance between the implanted region and the InAs QDs on the intermixing dynamics, pieces of the sample containing compressively-strained InGaAs/InP QWs were chemically etched before ion implantation so that only 200 nm of InP remained on top of the QDs layer. The InGaAs QWs were removed using a $C_6H_8O_7$:$H_2O_2$ (3:1) solution, while a HCl:$H_3PO_4$ (1:3) solution was used for the etching of the InP.

Samples were subjected to rapid thermal annealing (RTA) using an A.G. Associates Heatpulse 410 system in a VLSI grade nitrogen atmosphere. In order to prevent excessive loss of group V atoms during annealing, all samples were proximity capped with InP substrates, except for the GID samples which were covered with GaAs. The thermal annealing was performed at temperatures, $T_a$, in the 450 – 750 °C range for times, $t_a$, of either 120 or 300 s.

Low temperature (77 K) PL measurements were conducted using the 532 nm line of a Nd:$YVO_4$ laser as the excitation source, except for the GID samples which were probed using the 760 nm line of a Ti-Sapphire so that the InGaAs capping layer could be penetrated. In both cases, the incident light power density was kept constant at 50 W cm$^{-2}$ over a 50 μm diameter beam spot that probed approximately $10^5$ QDs. The spectra were acquired using a double grating spectrometer and a liquid nitrogen cooled germanium detector. The resolution of the acquisition system was about 4 meV. In order to properly observe the QD emission in the samples containing the InGaAs QWs, the QWs were etched away prior to PL measurement. While the as-grown structures were etched using the solutions described above, intermixed InGaAsP QWs had to be removed using a $H_2SO_4$:$H_2O_2$: $H_2O$ (1:1:10) solution due to the highly selective nature of the $C_6H_8O_7$:$H_2O_2$ (3:1) solution used for InGaAs etching.

Structural investigations of the samples were performed using cross-sectional high angle annular dark field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM). The samples were prepared by low-angle polishing using an Allied High Tech Products Inc. MultiPrep$^{TM}$ system followed by low-angle argon ion milling using a Fischione Model 1010 ion mill. Details of the specimen preparation have been previously published [26,183]. HAADF-STEM imaging was performed at 200 kV using a JEOL JEM-2100F STEM equipped with a Gatan ADF detector (5–11 mm active diameter). The inner detector angle of the ADF detector was set to 51 mrad.

## III. Experimental results

### A. Ion-implantation-induced intermixing

PL spectra from as-grown and intermixed InAs/InP QDs subjected to P implantation ($\Phi = 10^{14}$ cm$^{-2}$) and annealing at various temperatures are presented in Figure 5.5 (a). In order to better highlight the specific effects of ion-implantation-induced intermixing, the PL spectra are compared to those obtained for GID-mediated intermixing (see Figure 5.5 (b)). In both sets of experiments, the as-grown samples are characterized by a broad emission, centered near 850 meV, arising from the superposition of up to ten inhomogeneously broadened peaks. These peaks correspond to the fundamental electron–heavy-hole transitions (e1–hh1) of ensembles, or families, of QDs each having the same thickness ($h_{QD}$) in terms of an integer number of MLs [17,163]. The low-intensity peak observed at 1160 meV in Figure 5.5 (a) can be attributed to the emission from the wetting layer (WL) [25]. The relative intensities of the QD peaks and the WL are indicators of the island thickness distribution and QDs density, which can vary slightly from one sample to another depending on the growth conditions [41]. For instance, the appearance of a WL peak in the GID sample can probably be attributed to a lower density of QDs. As discussed in Ref. [163], tight-binding calculations were combined with PL results in order to determine the height and P concentration of each

QD family in their as-grown state. We have found that the optical transitions from both as-grown LEII and GID samples presented in Figure 5.5 arise from 5 to 13 ML thick QDs with an average P composition of [P] = 9.3 ± 0.7 %. This indicates that both samples are structurally similar, a necessary condition for comparison of their properties after different intermixing treatments.

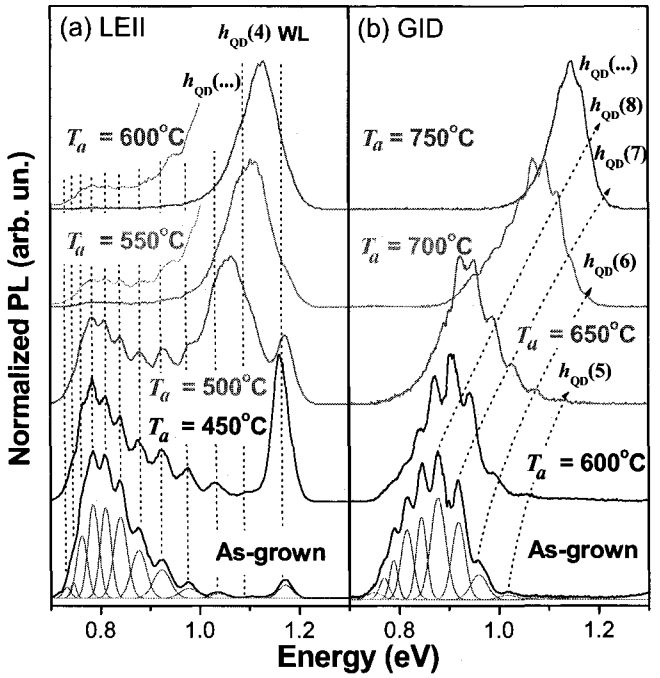



Figure 5.5 : (a) PL spectra at 77 K from as-grown and annealed GID samples as a function of temperature $T_a$ for time $t_a$ = 300 s. (b) PL spectra at 77 K from as-grown and annealed LEII samples with a fluence of $\Phi = 10^{14}$ cm$^{-2}$ as a function of $T_a$ for $t_a$ = 300 s. A typical example of the peak fitting operation is illustrated for the as-grown samples. Dashed lines illustrate the evolution of the various QD emission peaks, where the numeral in $h_{QD}(i)$ refers to the QD ensemble thickness in terms of an integer number of MLs. Fines lines in (a) are magnifications of the spectra in that energy range.

Despite their similarities in the as-grown state, the LEII and GID samples display very different PL behavior after annealing. As shown in Figure 5.5 (b), the overall QD emission spectra from the GID samples exhibit a progressive blueshift without bandwidth broadening. No significant change in the overall peak shape and width is observed for $T_a$ up to 700 °C. After annealing at 750 °C, the maximum intensity of the PL spectrum is located at ~ 1.1 eV and the peak becomes narrower with less resolved subpeaks. This results suggest that the thinner QDs progressively dissolve into the WL to form a highly disordered QW [213]. In contrast, as shown in Figure 5.5 (a), no progressive blueshift of the PL spectra is observed from LEII samples upon annealing; however, at comparatively much lower annealing temperatures, a high energy peak emerges over the original QD emission spectrum. In addition, substantial bandwidth broadening of the PL spectra is observed. After annealing at 600 °C, the PL spectrum becomes dominated by a wide emission peak located at ~ 1.1 eV that can be attributed to the emission from heavily intermixed QDs. The sudden rise of this high-energy peak, without going through intermediate energy values, suggests that QDs experienced significant and rapid compositional interdiffusion [211].

In order to quantify the evolution of the PL spectra due to intermixing, all spectra presented in Figure 5.5 were analyzed using a multiparameter fit assuming a single Gaussian curve per QD family peak. As a starting point, the initial peak positions for the as-grown samples were estimated based on previous work [163]. The full widths at half-maximum (FWHM) of the peaks – which are related to inhomogeneous broadening within a given family due to small variations in lateral size, composition, electronic environment, or from roughness in the thickness[17] – were constrained to increase with emission energy since interfacial roughness is expected to cause larger relative changes to the confinement emission energy in thinner QDs [16]. The results of this fitting procedure are illustrated in Figure 5.5 (a) and Figure 5.5 (b) for the as-grown state where the peaks are labeled in terms of $h_{QD}$. The peak energies obtained for the as-grown samples were then used to initialize the fit of the spectra from annealed samples. In order to quantify

the progressive blueshift of individual QD family peaks in the GID samples (Figure 5.5 (b)), a uniform shift was first applied to all as-grown transition energies and individual peak positions and FWHM were then fit to obtain the best match to each spectrum. For the LEII samples, no progressive blueshift of the QD peaks is observed upon annealing in Figure 5.5 (a). In this case, the evolution of PL spectra is explained by changes in the relative intensities of the individual peaks. Indeed, as indicated by the dotted line in Figure 5.5 (a), the QD peaks appear to remain at their initial energies. A significant reduction in the PL intensity of the low-energy peaks associated with thicker QDs is accompanied by the sudden rise of a broad, high-energy PL peak with energy corresponding to that of thinner QDs and heavily intermixed QDs. In such samples, the best fits were obtained by keeping the QD peak position energies constant while allowing variations in their amplitude and FWHM. The fitting procedures for the LEII and GID samples were not interchangeable since some QD peaks from the annealed GID samples were found to be located at intermediate energy values, between the two as-grown states. Similarly, it was not possible to attribute the sudden rise of the high-energy peak in PL spectra from annealed LEII samples to a progressive energy shift. In all cases, the fitting procedure allows the determination of the peak energy and FHWM within ± 5 meV.

The results of the fitting procedure (peak position and FWHM of each QD peak) are presented in Figure 5.6 (a) and Figure 5.6 (b) for the GID samples. In Figure 5.6 (a), the peaks attributed to different QD ensembles shift at similar rates with annealing, as observed in previous publications [213,234]. No evidence of peak broadening with annealing can be seen in Figure 5.6 (b) where the FWHM remains comparable, within uncertainty, to that in the as-grown state. Consequently, the combination of similar energy shifts and fairly constant FWHM for all QD ensembles results in a relatively constant overall emission bandwidth upon intermixing. Hence, all QDs underwent a similar degree of intermixing meaning that intermixing in the GID samples was relatively spatially uniform.

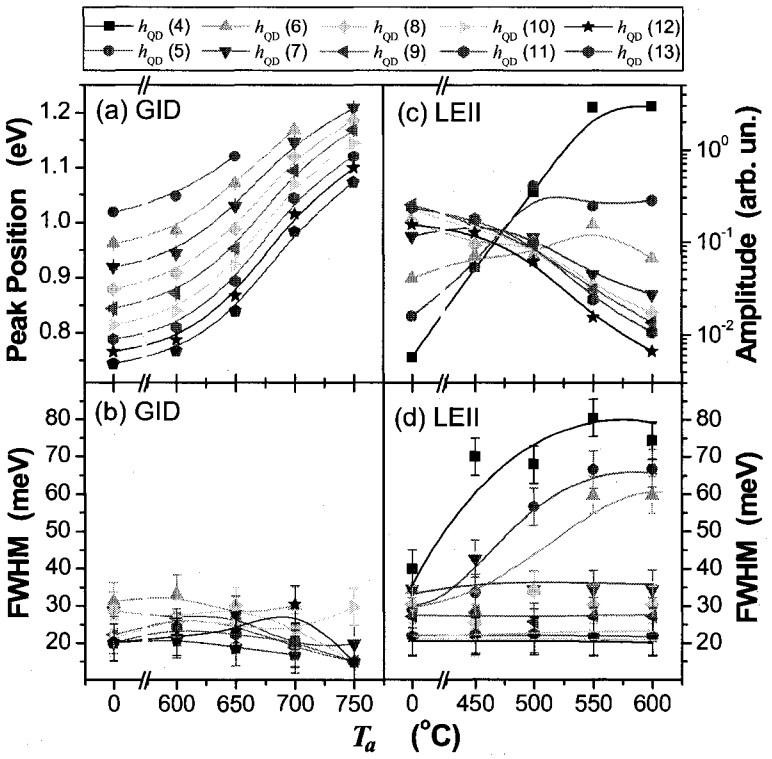



Figure 5.6 : Evolution of the QD emission peaks as a function of annealing temperature $T_a$. In (a) and (b) are the evolution of the peak position and FWHM, respectively, for GID samples. In (c) and (d) are presented the evolution of the peak amplitude and FWHM, respectively, for LEII samples. The symbols correspond to the various QD ensembles with differing thickness.

The amplitude and FWHM of each peak in the PL spectra are presented in Figure 5.6 (c) and Figure 5.6 (d) as a function of annealing temperature for LEII samples. The amplitude (Figure 5.6 (c)) of the emission peaks attributed to QD ensembles with 4, 5 and 6 ML in thickness increase by up to two orders of magnitude after annealing. Since the sudden appearance of a higher density of small QDs is physically unlikely and that the energies associated with heavily intermixed structures of all size in the 0.95-1.15 eV range are similar to that for 4–6 ML thick as-grown QDs, an increase in the population of heavily intermixed structures is believed to have occurred. In addition, the FWHM of these peaks increase from 40 meV in the as-grown state to 80 meV after annealing at

600 °C. This is consistent with the fact that emission in that energy range arises from a heavily disordered system composed of QDs of different sizes and compositions. On the other hand, the emission peaks from QD ensembles of more than 7 ML decrease in amplitude by one order of magnitude, while their FWHM remains constant. This indicates that these emission peaks arise from intact QDs, where many of the QDs previously emitting of this region of the spectrum have now heavily intermixed and contribute to the emission of the broad spectral feature in the region 0.95 – 1.15 eV. Altogether, the above results demonstrate that the PL spectra origin from a superposition of multiple emission peaks from both as-grown and heavily intermixed structures. The coexistence of non-intermixed and heavily intermixed QDs within the probed region (about 50 μm in diameter) suggests that intermixing is spatially non-uniform throughout the sample.

The peculiar PL progression with annealing temperature observed in Figure 5.5 (a) is a general behavior in all of the LEII samples investigated, independent of the P implantation fluence and of the distance between the implanted zone and the InAs QDs. This effect is illustrated in PL spectra obtained from samples capped with (a) 200 nm and (b) 805 nm thick InP as a function of implantation fluence for $T_a = 575$ °C as shown in Figure 5.7. Similar to the PL spectra shown Figure 5.5, ion-implantation-induced intermixing leads to a reduction in the relative intensity of the low energy peaks associated with thicker QDs together with an increase in the relative intensity of the high energy peaks attributed to the thinner and heavily intermixed QDs. This leads to an apparent overall blueshift with significant bandwidth broadening. Comparing the results between the samples with 200 nm and 805 nm InP caps reveals that the ion fluences required to achieve similar PL characteristics differ by about one order of magnitude. As will be discussed in Sec. IV, this important result provides insights into the transport dynamics of defects, from their creation location in the InP capping layer to the active InAs QD region.

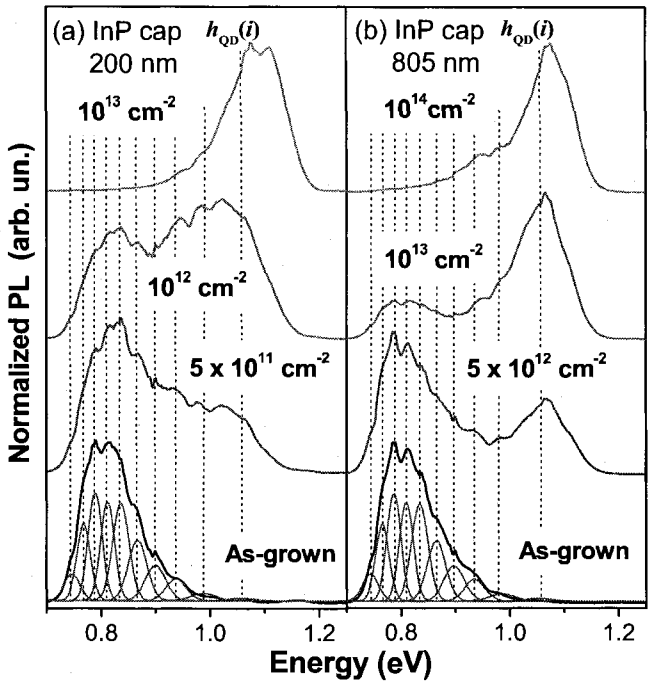



Figure 5.7 : PL spectra at 77 K from intermixed QD samples capped with (a) 200-nm- and (b) 805-nm-thick InP as a function of implantation fluence $\Phi$ for annealing temperature $T_a$ = 575 °C and time $t_a$ = 120 °C. PL spectra at 77 K from as-grown QDs are also shown for comparison. Results of the peak fitting operation are illustrated for as-grown samples. Dashed vertical lines indicate the peak position of the various QD ensembles.

The results presented in Figure 5.5 (a) and Figure 5.7, together with other published data (see, for example, refs. [165,211]), indicate that the observed overall PL evolution is common to all ion-implanted InAs/InP QDs even though the changes in the relative intensities between the low and high energy peaks are a strong function of annealing and implantation conditions. This behavior is significantly different from that obtained using other intermixing techniques such as GID as shown in Figure 5.5 (b). Since the motion of P interstitials had been previously proposed to explain GID-induced intermixing [213], it is reasonable to formulate the hypothesis that the ion-implantation-induced intermixing originates from the presence of vacancies which were also released from the implanted region of the sample.

## B. Vacancy trapping in compressively-strained InGaAs/InP QWs

The samples shown schematically in Figure 5.4 (a) and Figure 5.4 (b) were used to discriminate the effects of vacancies and interstitials on intermixing. In Figure 5.4 (b), the compressively-strained InGaAs/InP QWs were used to trap vacancies, while not inhibiting the effects of the interstitials [85,233]. Indeed, in a system containing a non-uniform stress field, diffusing particles experience a force in the direction that reduces their interaction energy with the stress field [68,71]. As vacancies in a host crystal create local tensile stresses, the system favors the propagation of these defects towards the compressively strained regions of the sample. Furthermore, because it requires more energy for vacancies to return to the lattice matched regions, these defects are likely to be trapped within the compressively strained layers [85]. On the other hand, interstitials cause local compressive stresses and hence these defects will diffuse away from the compressively strained regions [85].

The evolution of the QDs PL characteristics from samples with and without the compressively-strained InGaAs/InP QWs after implantation with $10^{14}$ P cm$^{-2}$ and 120 s anneals at $T_a$ ranging from 575 to 725 °C are compared in Figure 5.8 (a). Implanted, InP-capped samples are characterized by pronounced intermixing as the QD emission evolves to essentially become a high energy peak centered at about 1.1 eV, similar to the results presented in Figure 5.5 (a) and Figure 5.7. In sharp contrast, the PL spectra from the sample comprising the strained QWs exhibit a slower progressive blueshift of up to 110 meV after annealing at 725 °C with no significant change in the overall peak shape and width. No significant blueshift was measured in an unimplanted reference sample annealed under the same conditions as highlighted by the dotted spectra in Figure 5.8 (a).

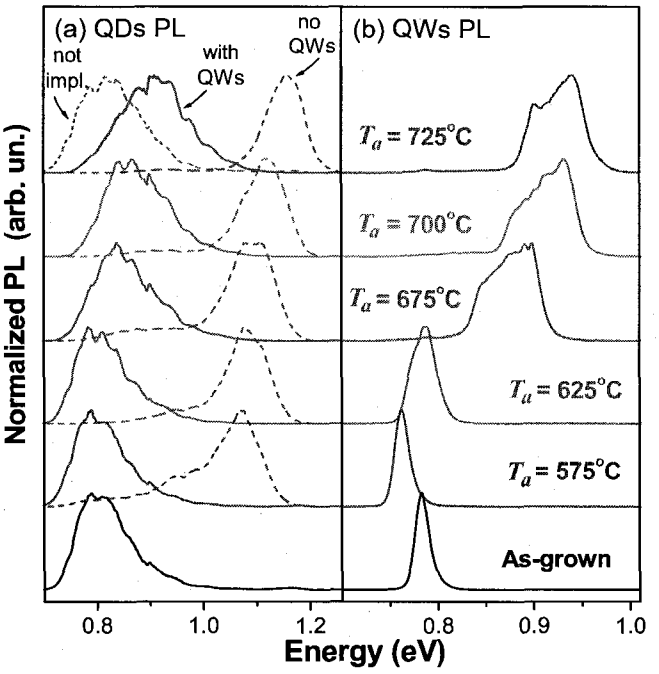



Figure 5.8 : (a) PL spectra at 77 K from as-grown and intermixed ($\Phi = 10^{14}$ cm$^{-2}$; $T_a$ = 575–725 °C, $t_a$ = 120 s) QDs in samples capped with pure InP (dashed lines) and a stack of compressively-strained $In_{0.75}Ga_{0.25}As$/InP QWs (solid lines). PL spectrum at 77 K from an unimplanted InP capped sample (dotted line) annealed at $T_a$ = 725 °C for $t_a$ = 120 s is also shown for comparison. (b) PL spectra at 77 K from as-grown and intermixed ($\Phi = 10^{14}$ cm$^{-2}$; $T_a$ = 575–725 °C, $t_a$ = 120 s) $In_{0.75}Ga_{0.25}As$ QWs, prior to wet chemical etching.

Comparing the results in Figure 5.8 (a) with those in Figure 5.5 (b) reveals that the PL evolution from implanted and annealed QW-capped samples is similar to that observed in samples containing GIDs, in which intermixing is known to be mediated by the motion of interstitials [213]. Since drastic intermixing is suppressed in the presence of the compressive QWs, we attribute the origin of the significant and peculiar intermixing observed in implanted and annealed InP-capped samples to the motion of vacancies created by the ion-induced damage.

As mentioned in Section II, the QDs PL spectra presented in Figure 5.8 (a) from samples capped with a stack of compressively-strained QWs were obtained after carefully etching away the QWs after ion implantation and annealing in order to eliminate emission from the QWs. Nevertheless, the QW emission characteristics from unetched samples presented in Figure 5.8 (b) provide insights into the intermixing dynamics within the strained QW stack. Spectra from as-grown InGaAs QWs are characterized by a single emission peak centered around 780 meV corresponding to the e1–hh1 transition [236]. Although not explicitly shown here, QW PL peaks from unimplanted samples experience no significant shift for $T_a$ below 750 °C [131,237]. On the other hand, QW PL spectra from implanted and annealed samples exhibit a redshift of about 20 meV after 120 s anneals at $T_a$ below 575 °C and a blueshift up to about 160 meV for $T_a = 725$ °C. Similar PL characteristics were observed by Nie *et al.* [238] from InGaAsP/InP QWs subjected to ion implantation by plasma immersion and rapid thermal annealing. These authors, together with Micallef *et al.* [239], have shown theoretically that both red- and blueshifts can be attributed to interdiffusion at the InGaAsP/InP interfaces with the sign of the emission shift depending upon the predominance of either group III (redshift) or group V (blueshift) atomic interdiffusion. In addition, the PL spectra displayed in Figure 5.8 (b) show significant bandwidth broadening, suggesting that the numerous QWs undergo different degrees of intermixing. This observation is consistent with the fact that defects promoting intermixing are emanating from the implanted region on the top surface and that their concentration decreases for QWs located deeper into the structure. This is also in agreement with vacancy trapping in the compressively-strained QWs as the structures located nearer to the surface can be expected to trap the largest number of vacancies.

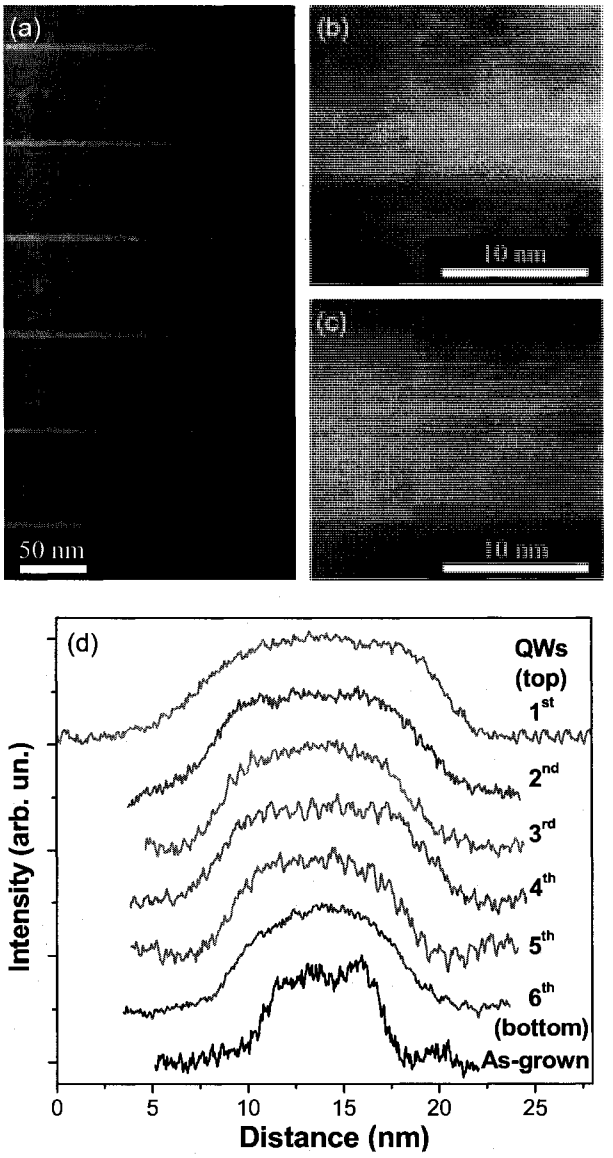



Figure 5.9 : (a) Cross-section HAADF-STEM images of the as-grown QW stack. Higher magnification images of the first QW relative to the surface (b) prior to treatment and (c) after intermixing ($\Phi = 10^{14}$ cm$^{-2}$; $T_a = 725$ °C, $t_a = 120$ s). (d) Line scan profiles across the intermixed QWs ($\Phi = 10^{14}$ cm$^{-2}$; $T_a = 725$ °C, $t_a = 120$ s). A typical profile of an as-grown QW is also shown as a reference.

As PL results are only indirect evidence of intermixing, STEM investigations were used to confirm that the various QWs exhibit progressively decreasing degrees of intermixing as vacancy diffusion progresses deeper into the sample. A typical cross-sectional image of the entire QW stack is shown in Figure 3.8 (a) while Figure 3.8 (b) and (c) are higher magnification images of the first QW (relative to the top surface) in the as-grown state and after intermixing ($\Phi = 10^{14}$ cm$^{-2}$, $T_a = 725$ °C, $t_a = 120$ s). Line scan profiles of the image intensity from every QW after intermixing, averaged over five measurements from different locations in the high magnification images, are presented in Fig. 6 (d). In addition, a typical profile from an as-grown QW is shown for comparison. The degree of compositional intermixing is largest for QW closer to the surface thereby corroborating the PL results which showed that the QWs undergo different degrees of intermixing based on their location.

In summary, through the use of a specially designed structure containing compressively strained InGaAs QWs in the InP capping layer to trap vacancies, we have demonstrated that vacancies are the main agent driving compositional intermixing in ion implanted InP-capped InAs/InP QDs. This conclusion has major consequences on the understanding of vacancy mediated intermixing within InAs/InP QDs. Indeed, since InAs/InP QDs are compressively strained structures, they should also attract vacancies into their vicinity. This latter point is addressed in the next subsection.

## C. Vacancy trapping in compressively-strained InAs/InP QDs

In order to examine the possibility of vacancy trapping in compressively strained InAs/InP QD structures, we have investigated the evolution of QD shapes with the degree of intermixing using STEM. The results for the LEII and GID samples were compared to highlight the specific effects of ion-implantation-induced intermixing. Samples exhibiting maximum and intermediate changes in PL in Figure 5.5, i.e., GID samples annealed at $T_a = 750$ and 600 °C for $t_a = 300$ s, and LEII samples with fluence $\Phi = 10^{14}$ cm$^{-2}$ annealed at $T_a = 600$ and 500 °C for $t_a = 300$ s, were selected for these measurements.

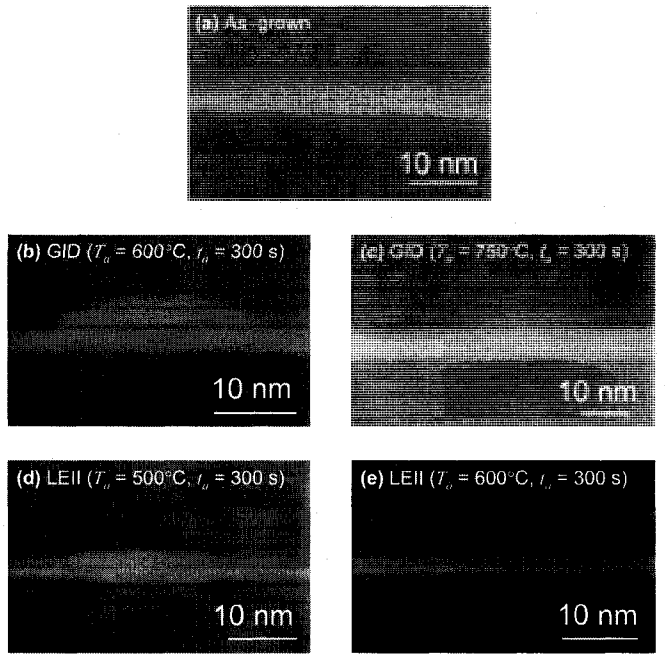



Figure 5.10 : (a) Cross-section HAADF-STEM images ([110] zone axis) of a typical as-grown QD. Images of typical structures in GID samples after annealing for $t_a = 300$ s at (b) $T_a = 600$ °C and (c) $T_a = 750$ °C. Images of typical structures in LEII samples with a fluence of $\Phi = 10^{14}$ cm$^{-2}$ after annealing for $t_a = 300$ s at (d) $T_a = 500$ °C and (e) $T_a = 600$ °C.

Typical QD shapes for the various processing conditions are presented in Figure 5.10 for (a) as-grown, (b-c) annealed GID, and (d-e) annealed LEII samples. The as-grown InAs/InP QDs (Figure 5.10 (a)) are truncated pyramids with flat top and bottom surfaces and 25° side angles, corresponding to (113) facets, in agreement with previous reports [26,28,240]. Substantial modifications in the QD shape are observed in samples showing intermediate PL changes. For interstitial-mediated intermixing in GID samples the flat top becomes spherical transforming the truncated pyramid QD into a dome-like structure as shown in Figure 5.10 (b). On the other hand, vacancy induced intermixing in the LEII samples alters both the top and bottom QD interfaces, creating a double convex lens as displayed in Figure 5.10 (d). Although the diameter and the thickness of the QDs varied significantly for observations made in different regions of the samples, these

general QD shapes were consistently observed. Finally, for samples showing maximum PL changes, Figure 5.10 (c) and Figure 5.10 (e) show broadened QWs, confirming the dissolution of a vast number of QDs into the WL. No distinct QDs structures were found in theses samples. This is consistent with the PL results displayed in Figure 5.5 (a) and Figure 5.5 (b) where both samples are characterized by a much broadened PL peak centered around 1.1 eV.

Although interstitials and vacancies both lead to broadened QW after significant intermixing, the nature of the defects promoting interdiffusion greatly affect the QDs shape in their intermediate intermixed states. Since strain affects the diffusion dynamics of the defects, we have examined this point in more detail using atomistic strain simulations similar to those presented in Ref. [240], using Keating's valence force field method [241] with the parameters reported by Martins and Zunger [242]. The calculated hydrostatic strain distribution in the [001] plane of a 6 ML thick pure InAs truncated pyramid with (113) side facets on a 2 ML-thick InAs WL buried in pure InP matrix is presented in Figure 5.11. The strain, expressed as a percentage, has been associated to a gray scale (color online), where negative (compressive) and positive (tensile) strains refer to black (red) and white (blue), respectively. The scale limits were fixed to –0.1 and 0.1 % to clearly illustrate small strain variations in the InP matrix. In the scale range displayed, the strain distribution within the QD and WL appears homogeneous, although the actual strain values varied slightly between –3.3 to –2.9 %. There is a significant level of compressive strain in the surrounding InP barrier material at the bottom and the top of the pyramidal island. Strain values in these regions are on the order of –0.1 % and the compressive strain values gradually diminish away from the QD structure. In contrast, regions around the periphery of the island are under tensile strain up to 0.3 %, which quickly decrease away from the QD structure. Similar strain distributions were reported in the literature for InAs QDs embedded in GaAs matrix [223,243].

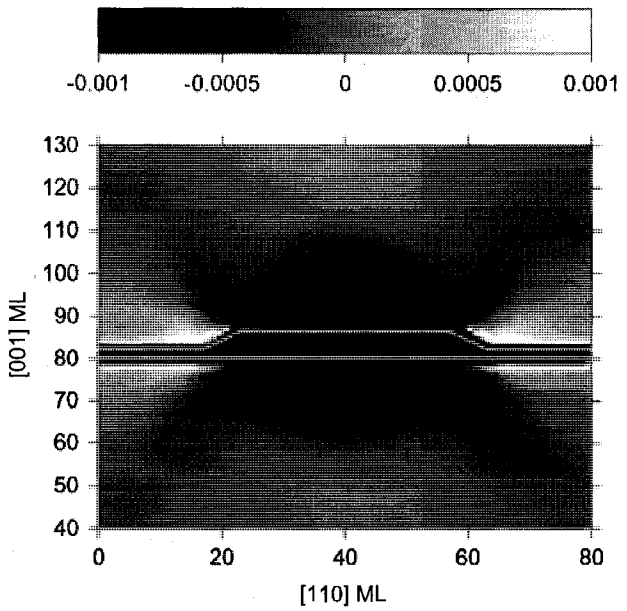



Figure 5.11 : Calculated hydrostatic strain distribution in the [001] plane of a 6 ML thick pure InAs truncated pyramid with (113) side facets on a 2 ML-thick InAs WL buried in pure InP matrix. In the gray (color online) scale, black (red) and white (blue) correspond to compressive and tensile strains, respectively.

Defects traveling down from the top surface of the sample are subjected to the compressive and tensile strain fields around the QD. While interstitials are favorably directed towards the island periphery, the migration of vacancies towards the QDs is energetically favored. Thus, in interstitial-mediated intermixing, QD interdiffusion is expected to proceed mostly along the side interfaces, producing graded QD edges. This is consistent with STEM images from the GID sample displayed in Figure 5.10 (b). On the other hand, in vacancy-mediated intermixing, the compressive strain accumulation around the base and top surface of the QD should confine the mobile vacancies promoting interdiffusion in these regions. This is in good agreement with the double convex lens shape of QDs after ion-implantation-induced intermixing presented in Figure 5.10 (d).

The nature of the defects driving interdiffusion in InAs/InP QDs does not only influence the evolution of the QD shape upon intermixing, but it also has an impact on the interdiffusion dynamics. Since vacancies are confined in the vicinity of the QDs, a single vacancy is expected to induce numerous P-As substitutions at the InAs/InP heterojunction and should therefore produce significantly more intermixing than a single interstitial which is rapidly ejected away from the strained region [85]. Consequently, the P-As substitution coefficient at a given $T_a$ is expected to be much larger when it is promoted by vacancies than when it is controlled by the motion of interstitials. This is consistent with the lower $T_a$ threshold for intermixing observed in Figure 5.5. In addition, since a small number of vacancies is required to produce a large level of interdiffusion, this process should be strongly influenced by the probability of the presence of a single vacancy in a single QD. Therefore, it is expected that there will be a coexistence of both intact and intermixed QDs within the sample, which is consistent with the spatial inhomogeneity of ion-implantation-induced intermixing as observed in Sec. A.

## IV. Discussion

In order to gain further insight into the dynamics of vacancy diffusion, we have conducted a quantitative analysis of the results displayed in Figure 5.7 which highlight InAs/InP QD samples with 200 and 805 nm thick InP capping layers with comparable PL characteristics for implantation fluences differing by about one order of magnitude. Based on these observations, we may assume that both experimental conditions led to comparable intermixing diffusion lengths. Furthermore, assuming that atomic interdiffusion in the vicinity of the QDs was governed by a sole diffusion species – vacancies based on the results presented in the previous section – the diffusion length of intermixing, $L_I$, after a given annealing time, $t_a$, can be written as[68,125,166]

$$L_I^2 = \frac{4D^{(\text{P-As})}}{n_0} \int_0^{t_a} c_{\text{vac}}\left(z_{\text{QD}}, t\right) dt \,, \tag{5.1}$$

where $D^{(\text{P-As})}$ is the P-As substitution coefficient at the QD boundary and $c_{\text{vac}}(z_{\text{QD}},t)/n_0$ is the concentration of vacancies at the QD position, $z_{\text{QD}}$, as a function of time, $t$, with respect to the total concentration of vacancy sites available, $n_0$. Since both samples were subjected to 120 s anneals at a temperature of 575 °C, it can be reasonably assumed that values of $D^{(\text{P-As})}$ are the same in both conditions. This assumption is valid provided that $D^{(\text{P-As})}$ is not concentration dependent, a reasonable hypothesis for InAs/InP QDs [234]. Thus, based on Eq. (5.1), both experimental conditions must lead to the same time-integrated $c_{\text{vac}}(z_{\text{QD}},t)$ value.

Since the concentration of P vacancies ($V_P$) released by the ion-induced damage is believed to be much larger that the concentration of native defects in thermal equilibrium, vacancies are expected to dominate intermixing dynamics. Under these assumptions, we can estimate the diffusion coefficient associated with the transport of vacancies from their creation location in the InP capping layer to the InAs active region. The initial P vacancy concentration profile $c_{\text{vac}}(z,t=0)$ resulting from ion implantation can be reasonably well described by a Gaussian distribution[105]

$$c_{\text{vac}}(z,t=0)=\frac{\text{A}\Phi}{w\sqrt{2\pi}}\exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{z-z_0}{w}\right)^2\right), \tag{5.2}$$

where A, $w$, and $z_0$ are the amplitude, the width, and the center position of the Gaussian distribution, respectively (see Figure 5.4 (c)). Using the local-source solution of Fick's diffusion equation and the method of superposition[68] with initial conditions given by Eq. (5.2), the vacancy diffusion concentration profile $c_{\text{vac}}(z,t)$ can be written as

$$c_{\text{vac}}(z,t)=\frac{\text{A}\Phi}{w\sqrt{4\pi a D^{(\text{vac-InP})}t}}\exp\left(\frac{-\gamma}{2}\right)\exp\left(\frac{b^2}{4a}\right)\left[1-\text{erf}\left(\frac{b}{2\sqrt{a}}\right)\right], \tag{5.3}$$

where $D^{(\text{vac-InP})}$ is the diffusion coefficient for the transport of vacancies in the InP matrix.

In Eq. (5.3), the constants $a$, $b$, and $\gamma$ are respectively defined as $a=\left(\frac{1}{2w^2}+\frac{1}{4D^{(\text{vac-InP})}t}\right)$, $b=\left(\frac{z_0}{w^2}+\frac{2z}{4D^{(\text{vac-InP})}t}\right)$, and $\gamma=\left(\frac{z_0^2}{w^2}+\frac{2z^2}{4D^{(\text{vac-InP})}t}\right)$.

The integral of Eq. (5.1) was evaluated numerically over the annealing time $t_a = 120$ s using the vacancy diffusion concentration profile given by Eq. (5.3). The Gaussian distribution parameters used in Eq. (5.3) were obtained from SRIM 2000 simulations [105]. Using our experimental conditions (nature of the target, mass, energy, and angle of incidence of the ions), these parameters were found to be A = 243 $V_P$/ion, $w = 23.3$ nm, and $z_0 = 22.2$ nm. The results of the integral of Eq. (5.1) are presented in Figure 5.12 as a function of the unknown parameter $D^{(\text{vac-InP})}$ for $z_{QD} = 200$ and 805 nm with $\Phi = 10^{12}$ and $10^{13}$ cm$^{-2}$, respectively, which are the experimental parameters producing similar PL characteristics as observed in Figure 5.7. As mentioned above, in order to yield the same intermixing length $L_I$, both experimental conditions must have the same time-integrated $c_{\text{vac}}(z_{QD},t)$ value. This situation corresponds to the point where both curves shown in Figure 5.12 intersect, i.e., for $D^{(\text{vac-InP})} \sim 10^{-11}$ cm$^2$s$^{-1}$.

Although the comparison between PL spectra from both samples is only semi-quantitative, it nevertheless reveals that the fluence ratio to achieve comparable PL characteristics is neither lower than 7 nor higher than 25. We have recalculated the time-integrated $c_{\text{vac}}(z_{QD},t)$ using these latter conditions and plotted the results in Figure 5.12. Using these curves, the uncertainty on $D^{(\text{vac-InP})}$ is found to be of the order of $0.3 \times 10^{-11}$ cm$^2$s$^{-1}$. In addition, the A value provided by SRIM simulations needs to be treated with caution as it is well-known that this is only an estimate and can easily be off by an order of magnitude. Indeed, it gives a very crude description of damage, assuming Frenkel pairs rather than the damage clusters predicted for instance by molecular

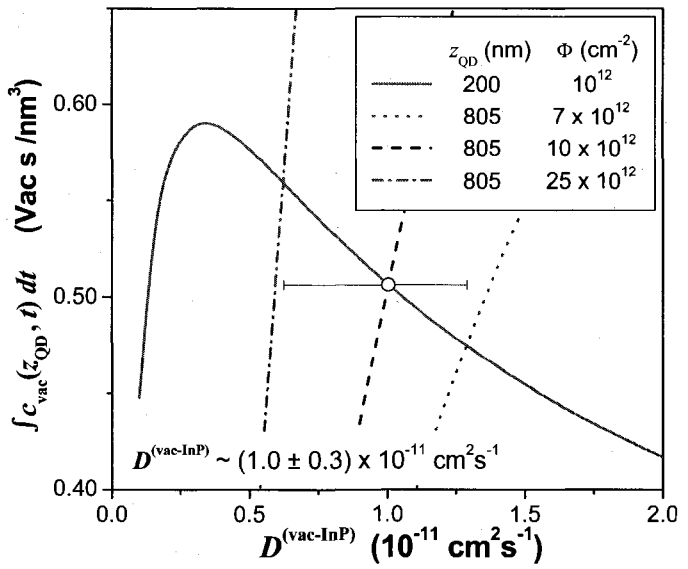



Figure 5.12 : Time integrated vacancy concentration at the QD layer as a function of $D^{(\text{vac-InP})}$ calculated for $z_{QD} = 200$ nm with $\Phi = 10^{12}$ cm$^{-2}$ (solid line). These results are compared to those obtained for $z_{QD} = 805$ nm with $\Phi = 7 \times 10^{12}$ cm$^{-2}$ (dotted line), $10 \times 10^{12}$ cm$^{-2}$ (dashed line) and $25 \times 10^{12}$ cm$^{-2}$ (dash and dot line).

dynamics and does not include dynamic annealing effects. Still, assuming a displacement energy of 8 eV [102], SRIM simulations yield A = 764 $V_P$/ion, $w = 23.2$ nm, and $z_0 = 21.7$ nm. Besides, since both samples were exposed to the same damage and that the determination of $D^{(\text{vac-InP})}$ only requires comparison of time-integrated $c_{vac}(z_{QD},t)$ on a relative scale, such uncertainty has little effect on the value of $D^{(\text{vac-InP})}$ deduced from our analysis. In fact, when using the parameters obtained for a displacement energy of 5 eV in the calculations, the same value for $D^{(\text{vac-InP})}$ was found. Therefore, for $T_a = 575$ °C, a diffusion coefficient associated with the transport of vacancies in the InP matrix of $D^{(\text{vac-InP})} = (1.0 \pm 0.3) \times 10^{-11}$ cm$^2$s$^{-1}$ appears to provide a reasonable estimate. This latter value is two orders of magnitude larger than the diffusion coefficient for the transport of P interstitials in InP at 575 °C, which is ~ $10^{-13}$ cm$^2$s$^{-1}$ [234]. In InP-capped structures,

the vacancies emanating from the ion implanted region are thus much more mobile than P interstitials and should therefore be the first defect to reach the active QD region.

## V. Conclusion

In this work, we have used PL measurements and HAADF-STEM imaging to investigate the influence of defects emanating from phosphorus implantation damage in the InP capping layer on post-growth thermally induced intermixing in InAs/InP QDs. It was shown that P implantation with a fluence in the $5 \times 10^{11}$-$10^{14}$ cm$^{-2}$ range induces an overall blueshifting of the PL spectra with significant bandwidth broadening even for $T_a < 600$ °C. Analysis of the QD peak evolution as a function of the level of intermixing revealed that bandwidth broadening results from the coexistence of both non- and heavily intermixed QD structures, consequential to a spatially nonuniform intermixing process. We have also investigated the atomistic mechanism driving ion-implantation-induced intermixing using a specially designed sample in which QDs are capped with compressively-strained InGaAs/InP QWs to trap vacancies created by the ion-induced damage. The overall blueshift and bandwidth broadening of the spectra are suppressed in samples with strained InGaAs QWs, with the PL spectra exhibiting an evolution similar to that expected for intermixing mediated by interstitials. Based on these results, we have concluded that ion-implantation induced intermixing in InP-capped InAs/InP QDs is primarily driven by the motion of vacancies emanating from the implanted region. It was also shown that ion-implantation induced intermixing in InAs/InP QDs produces significant modifications in the shape of the QDs, transforming them from truncated pyramids in the as-grown state to double convex lens structures. In addition, using atomistic strain calculations, these observations were found to be consistent with vacancy trapping in the vicinity of the QDs. This phenomenon is also believed to be responsible for the large degree of interdiffusion in ion implanted samples subjected to relatively low temperature annealing.

## Acknowledgments

The authors acknowledge the National Science and Engineering Research Council of Canada, the National Research Council of Canada, the Canada Research Chairs program, the Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies, and NanoQuébec for financial support. The authors thank Dr. Pedro Barrios for his assistance during the etching procedure, and Thomas Morrison and Guy Parent for the preparation of the STEM samples.

Sans aucun doute, le point majeur de l'article précédent est qu'en faisant l'hypothèse que les PQ $In_{0.75}Ga_{0.25}As/InP$ sous contraintes piègent les lacunes, nous avons démontré de manière concluante que l'interdiffusion assistée par implantation ionique dans les BQ InAs/InP est majoritairement régie par les lacunes libérées par les dommages créés lors du procédé d'implantation. L'argument principal de cette démonstration est qu'en conséquence du piégeage des lacunes, l'interdiffusion au sein des BQ devient dominée par les interstitiels et engendre les mêmes caractéristiques de PL que celles observées dans le cas de l'interdiffusion induite par les défauts de croissance – reconnus pour libérés des interstitiels.

Un autre point important à soulever est qu'au même titre que les PQ sous contraintes peuvent piéger les lacunes, les BQ InAs/InP attirent également ces défauts en leur centre. Ce phénomène est vraisemblablement à l'origine de l'interdiffusion soudaine des BQ InAs/InP soumises à l'implantation ionique et recuit à basse température (~ 450 °C). En ayant recours à des échantillons de différentes épaisseurs de couches d'encapsulation, nous avons pu estimer un coefficient de diffusion des lacunes de P dans l'InP de $10^{-11}$ $cm^2s^{-1}$ à 575 °C. Cette valeur est beaucoup plus grande que celle déterminée pour le transport des interstitiels de P dans l'InP à la même température ($10^{-13}$ $cm^2s^{-1}$), ce qui constitue un argument supplémentaire au fait que l'interdiffusion dans les structures de BQ InAs/InP implantées est dominée par le transport de lacunes.

Dans le cadre de ces derniers travaux, nous avons également analysé en détails l'évolution du spectre de PL et de la morphologie des BQ interdiffusées, comparant directement les résultats obtenus pour une interdiffusion assistée par implantation ionique – maintenant connue pour être dominée par le transport des lacunes – et ceux obtenus pour un interdiffusion induite par les défauts de croissance – régie par le transport des interstitiels. Nous avons démontré que les spectres de PL des structures de BQ implantées et recuites sont composés de plusieurs pics provenant de BQ intactes et largement interdiffusées, mettant en évidence que l'interdiffusion assistée par implantation ionique

est spatialement inhomogène. Cette inhomogénéité est probablement reliée au fait qu'un faible nombre de défauts est nécessaire pour produire une interdiffusion substantielle dû au piégeage des lacunes dans la BQ. Étant donné le faible nombre de lacunes impliquées dans le processus, l'interdiffusion dans les échantillons implantés est probabiliste, de sorte qu'il y peut y avoir à la fois des BQ intactes et interdiffusées dans la structure. À l'inverse, les spectres de PL des BQ interdiffusées via les défauts de croissance présentent un décalage progressif, tout en conservant leur largeur spectrale ainsi que la résolution des pics attribués aux différentes familles de BQ. Ces derniers résultats suggèrent donc que le processus d'interdiffusion est uniforme spatialement, probablement en raison du grand nombre de défauts nécessaires à l'obtention d'une interdiffusion significative étant donné l'absence de piégeage des défauts au sein des BQ.

Par ailleurs, nous avons exposé l'évolution de la morphologie des BQ en fonction des mécanismes atomiques de diffusion. Alors que les BQ telles que crues possède une forme pyramidale tronquée, les structures interdiffusées prennent la forme de dôme ou de lentille biconvexe selon que l'interdiffusion soit gouvernée par les interstitiels ou les lacunes. Nous avons démontré, à l'aide de simulations numériques des contraintes hydrostatiques dans les BQ InAs/InP, que ces résultats sont en accord avec un processus de diffusion assistée par les contraintes. Les gradients de contraintes autour des BQ a inévitablement un effet sur la directionnalité de la diffusion des défauts dans les structures et donc sur la forme finale des BQ interdiffusées.

## 5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons démontré que l'interdiffusion assistée par implantation ionique de P à basse énergie dans l'InP est une technique adéquate pour l'ajustement spatialement sélectif des propriétés d'émission optique des BQ InAs/InP. Après traitement d'implantation, les spectres d'émission des BQ affichent un décalage vers le bleu, pouvant atteindre jusqu'à ~ 270 meV, avec une augmentation significative de la largueur spectrale. Bénéficiant des contraintes générées par des multicouches $In_{0.75}Ga_{0.25}As/InP$ sous contraintes afin de piéger les lacunes, nous avons démontré que cette évolution atypique de la PL résulte d'une interdiffusion des BQ via les lacunes libérées par les dommages d'implantation. En combinant les résultats d'analyses microscopiques des BQ interdiffusées avec les résultats de simulations numériques des contraintes dans les BQ, nous avons également mis en évidence que les lacunes sont piégées à l'intérieure des BQ sous contraintes. Ce phénomène est soupçonné d'être à l'origine de l'interdiffusion soudaine des BQ InAs/InP soumises à l'implantation ionique. En ayant recours à des échantillons de différentes épaisseurs de couches d'encapsulation, nous avons pu estimer le coefficient de diffusion des lacunes de P dans l'InP. Enfin, les résultats obtenus dans ce chapitre ont été confrontés à ceux obtenus dans le cas de l'interdiffusion stimulée par les défauts de croissance, mettant l'accent sur le fait que l'évolution particulière de la PL et de la morphologie des BQ repose sur la nature du mécanisme atomique fondamental régissant l'interdiffusion.

# CHAPITRE 6

## Conclusions, discussion générale et perspectives

### *6.1 Résumé des principaux résultats*

L'emploi des boîtes quantiques InAs/InP dans les circuits optoélectroniques intégrés ainsi que dans les sources électroluminescentes à large bande et lasers ultra-accordables convoités par le domaine des télécommunications optiques dépend fortement de l'aboutissement d'une technique d'ajustement spatialement sélective fiable de l'émission optique de ces structures. Le procédé d'interdiffusion après croissance constitue une technique de choix pour l'ingénierie des structures de bande des semi-conducteurs. Néanmoins, le contrôle des propriétés d'émission des BQ InAs/InP au moyen de l'interdiffusion requiert non seulement un savoir-faire expérimental via une fine connaissance de l'influence des paramètres d'opération sur l'émission, mais également une excellente compréhension des mécanismes fondamentaux de diffusion mis en jeu. Cette compréhension en est encore à un stade élémentaire pour les matériaux à base d'InP et pratiquement inexistante pour les systèmes complexes comme les BQ InAs/InP. C'est précisément dans ce contexte que s'inscrit notre travail. Cette thèse constitue à la fois un apport de nature fondamentale à la compréhension des mécanismes

d'interdiffusion dans ce système et un apport de nature technologique à l'identification de techniques d'interdiffusion adéquates pour l'intégration des BQ InAs/InP dans les prochaines générations de dispositifs optoélectroniques. Plus spécifiquement, nous avons contribué à identifier et caractériser les mécanismes de diffusion dominant (*i*) pendant la croissance et (*ii*) pendant l'interdiffusion induite par les défauts de croissance ainsi que par les dommages créés par implantation ionique à basse énergie.

Afin de pouvoir modéliser et comprendre les phénomènes d'interdiffusion post-croissance dans les BQ InAs/InP, il est primordial de déterminer l'état initial des structures dans les échantillons tels que crus. En combinant des analyses expérimentales de photoluminescence et des calculs théoriques des énergies de transition via un modèle de liaison forte, nous avons mis au point une procédure permettant d'assigner sans ambiguïté un pic de PL à une famille de BQ de taille et composition précise. Cette caractérisation nous a permis de démontrer que les BQs InAs/InP telles que crues sont en fait des structures interdiffusées. Nous avons trouvé que le degré d'incorporation de phosphore est le même pour l'ensemble des BQ sur un même échantillon avec des concentrations de P variant entre 6 et 10 % selon les conditions de croissance. En plus de fournir les conditions initiales des hétérostructures permettant de caractériser adéquatement l'interdiffusion stimulée, ces résultats nous ont permis de tirer des conclusions originales concernant l'interdiffusion lors de la croissance. Nous avons montré que l'incorporation de P dans l'InAs est inhérente à la croissance des hétérostructures InAs/InP et résulte non seulement de l'échange As/P à la surface, mais probablement aussi d'une diffusion assistée par les contraintes.

Après avoir mis en place une méthode pour la caractérisation des structures à leur état initial, nous nous sommes consacrés à l'étude de l'interdiffusion post-croissance des BQ InAs/InP. Nous avons caractérisé l'évolution des propriétés d'émission optique des BQ soumises à l'interdiffusion induite par recuit thermique conventionnel, stimulée par les défauts de croissance et par les dommages créés par implantation ionique à basse énergie.

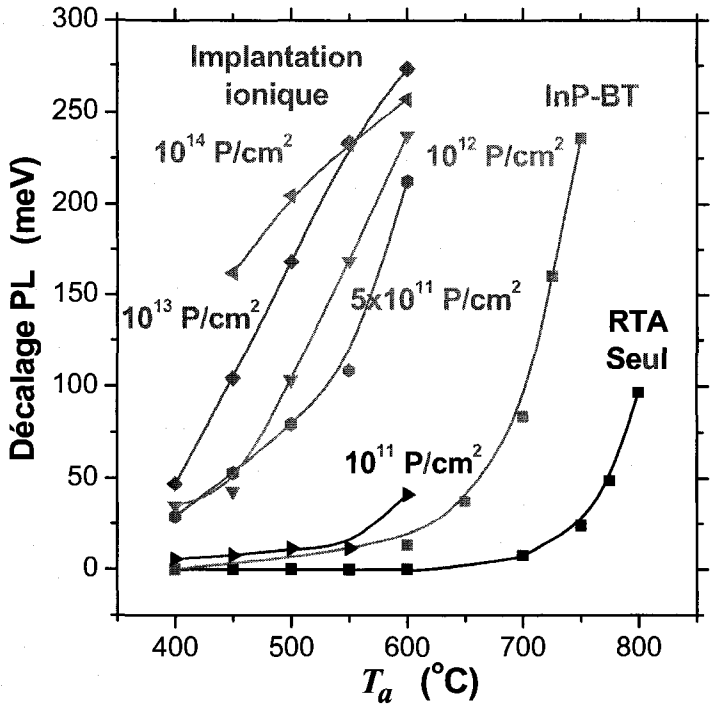



Figure 6.1 : Décalage du spectre de PL de BQs InAs/InP en fonction de la température de recuit pour différentes techniques d'interdiffusion : recuit thermique conventionnel (RTA), interdiffusion assistée par les défauts de croissance (InP-BT) ou par implantation ionique (pour différentes fluences d'implantation).

La Figure 6.1 compare les valeurs de décalage du spectre de PL en fonction de la température de recuit pour les deux types d'interdiffusion stimulée et pour le recuit thermique conventionnel. Dans un premier temps, en illustrant que l'interdiffusion induite par les défauts de croissance et les dommages créés par implantation ionique permettent d'obtenir des températures de recuit seuil inférieures et des amplitudes de décalages du spectre de PL supérieures à celles obtenues par recuit conventionnel, nous avons démontré que ces techniques sont viables pour l'ajustement spatialement sélectif des propriétés d'émission optique des BQ InAs/InP. Pour ces deux techniques, des décalages jusqu'à ~ 270 meV ont été obtenus selon les conditions d'opération. Dans un deuxième temps, nous avons exposé l'évolution particulière des spectres de PL en termes de décalage et d'élargissement du spectre engendrés par chacune des techniques

d'interdiffusion stimulée. À partir de l'évolution particulière des spectres, nous avons conclu que l'interdiffusion stimulée par les défauts de croissance est progressive et uniforme au sein des différentes structures sur un même échantillon alors que l'interdiffusion stimulée par les dommages créés par implantation ionique est soudaine et inhomogène spatialement. Cet éventail de propriétés d'émission ouvre la voie à la fabrication de circuits optoélectroniques intégrés, de sources électroluminescentes à large bande et de lasers ultra-accordables aux possibilités immenses.

Par la suite, nous avons mis à profit les caractérisations de PL à une étude détaillée des mécanismes fondamentaux régissant l'interdiffusion par recuit thermique conventionnel et stimulée par les défauts de croissance. En combinant analyses expérimentales et théoriques de la photoluminescence à des modèles théoriques de diffusion, nous avons mis en évidence que, dans les deux cas, l'interdiffusion est décrite par les mêmes mécanismes de diffusion, soient le transport d'interstitiels de P générés par les couches épitaxiales d'InP et la substitution des atomes As et P à l'hétérojonction InAs/InP. Plus important, les résultats de cette analyse ont montré que l'énergie d'activation et le préfacteur pour le transport des interstitiels dans l'InP sont de $E_a^{(\text{P-InP})} = 2.7 \pm 0.3$ eV et $D_0^{(\text{P-InP})} = 10^{(3.6 \pm 0.9)}\,\text{cm}^2\text{s}^{-1}$. Dans le cas du processus de substitution As/P, l'énergie d'activation est $E_a^{(\text{P-As})} = 2.3 \pm 0.2$ eV. Quant au préfacteur, il varie entre $10^{-5}$ et $10^{-4}\,\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ selon la taille des BQ et la concentration de défauts de croissance.

Ensuite, nous avons déterminé et caractérisé le mécanisme de diffusion dominant au cours de l'interdiffusion assistée par implantation ionique. En utilisant des échantillons contenant des puits quantiques sous contraintes pour discriminer les effets des interstitiels et des lacunes, nous avons tout d'abord démontré que l'interdiffusion dans ce système est régie majoritairement par le transport des lacunes de P émanant de la région implantée. Par la suite, en se basant sur les caractéristiques particulières des spectres de PL des structures interdiffusées selon diverses conditions expérimentales, nous avons estimé un

coefficient de diffusion des lacunes de P dans l'InP de $(1.0 \pm 0.3) \times 10^{-11}$ $cm^2s^{-1}$ à 575 °C. Cette valeur étant plus de deux ordres de grandeur supérieure à celle déterminée pour le transport des interstitiels de P dans l'InP à la même température ($10^{-13}$ $cm^2s^{-1}$), ceci constitue un argument supplémentaire au fait que l'interdiffusion dans les structures implantées est dominée par le transport des lacunes.

Enfin, connaissant les différents mécanismes fondamentaux mis en jeu lors de l'interdiffusion induite par les défauts de croissance et par les dommages créés par implantation ionique, nous avons révélé des détails inédits de l'interdiffusion à l'échelle atomique dans les BQ InAs/InP. Nous avons montré que les BQ interdiffusées prennent la forme de dôme ou de lentille biconvexe selon que l'interdiffusion soit gouvernée par les interstitiels ou les lacunes. À partir des résultats de simulations numériques des contraintes hydrostatiques dans les BQ InAs/InP, nous avons démontré que le changement de morphologie des BQ est en accord avec une diffusion assistée par les contraintes. Nos travaux constituent donc un élément de preuve majeur de l'effet significatif des contraintes dans le processus d'interdiffusion dans les BQ InAs/InP.

## 6.2 Discussion sur les principales contributions

Tel que mentionné précédemment, cette thèse de doctorat a contribué de manière générale à la science et l'ingénierie des BQ InAs/InP pour des applications optoélectroniques. Nous allons maintenant faire de brefs commentaires sur l'impact potentiel de nos principales contributions.

### 6.2.1 Sonder l'interdiffusion dans les BQ InAs/InP lors de la croissance épitaxiale et l'auto-organisation

Une des principales contributions de cette thèse est sans aucun doute le développement d'une méthode combinant analyses de PL et calculs théoriques permettant de déterminer sans ambiguïté la taille et la composition des BQ InAs/InP après croissance. Cette méthode est particulièrement intéressante dû au fait qu'elle permet de sonder avec précision de faibles concentrations d'un élément de la matrice au sein de structures à géométrie complexe ; chose que la plupart des outils actuellement disponibles ont de la difficulté à réaliser. De plus, elle émerge à un moment où l'approche paramétrique a atteint ses limites à l'avancement de notre compréhension de la dynamique de croissance des BQ InAs/InP nécessaire à leur optimisation dans le contexte d'applications technologiques spécifiques. Par exemple, l'analyse de l'influence de la température de croissance sur l'incorporation de P pourrait conduire à l'extraction de paramètres cinétiques décrivant les différents phénomènes physiques mis en jeu. Il est anticipé que nos résultats auront non seulement un impact sur notre compréhension du système InAs/InP, mais également sur l'ensemble des hétérostructures III-V à base de phosphore et d'arsenic.

### 6.2.2 Méthodes originales pour l'étude des mécanismes atomiques de diffusion

Une autre contribution importante de cette thèse est le développement de méthodes originales pour l'étude des processus atomiques de diffusion. En effet, nos travaux ont mis en évidence que l'évolution de la PL et de la morphologie des BQ InAs/InP dépend fortement du processus atomique de diffusion mis en jeu, qu'il soit par lacunes ou par interstitiels. Par conséquent, les BQ InAs/InP constituent des sondes nanométriques idéales pour l'étude de la diffusion dans les semi-conducteurs. Elles pourraient ainsi être insérées dans des composantes complexes afin d'étudier le transport des défauts ponctuels. Par ailleurs, en nous basant sur des arguments simples de diffusion, nous avons démontré que les hétérostructures sous contraintes, notamment les PQ $In_{0.75}Ga_{0.25}As/InP$, peuvent de manière efficace piéger les lacunes. À l'inverse, le piégeage d'interstitiels par des multicouches en tension devrait également être réalisable. Cette technique de « piégeage des défauts » est aisément applicable à tout système de semi-conducteurs pour discriminer les effets des interstitiels et de lacunes sur la dynamique d'interdiffusion.

### 6.2.3 Fabrication de dispositifs à bases de BQ InAs/InP

Par nos travaux, nous avons démontré la faisabilité de l'ajustement spatialement sélectif des BQ InAs/InP, comblant ainsi un besoin essentiel à la réalisation de dispositifs optoélectroniques à large bande à base de BQ InAs/InP. Nous sommes dans une position stratégique favorable à l'intégration des BQ InAs/InP dans les dispositifs optoélectroniques modernes. En effet, l'ensemble des outils technologiques nécessaires à la fabrication de tels dispositifs est maintenant disponible. Les structures de BQ InAs/InP peuvent facilement être fabriquées par MOVPE, technique de croissance largement utilisée qui satisfait convenablement les exigences élevées du monde industriel. Nous disposons de deux techniques viables pour l'ajustement des propriétés d'émission optique de ces structures, à savoir, la croissance à basse température et l'implantation ionique.

Notons que cette dernière méthode est déjà largement employée dans les chaînes de fabrication de dispositifs optoélectroniques, notamment pour le dopage post-croissance.

D'autre part, nous avons démontré que l'interdiffusion assistée par les défauts de croissance préserve la largeur spectrale de la PL des BQ alors que l'interdiffusion assistée par implantation ionique l'augmente dû au fait que l'interdiffusion stimulée par les défauts de croissance est progressive et uniforme au sein des différentes structures sur un même échantillon alors que l'interdiffusion stimulée par les dommages créés par implantation ionique est soudaine et spatialement inhomogène. En somme, chacune des techniques possède ses avantages et inconvénients selon le type de dispositif convoité. Du point de vue des applications, il est clair que l'interdiffusion assistée par les défauts de croissance permet un ajustement fin de l'émission des BQ InAs/InP, chose que l'interdiffusion assistée par implantation ionique ne permet pas. Entre autres, ceci est avantageux pour contrôler les légères variations d'émission d'un échantillon à l'autre suite aux dérives de procédé de croissance. En ce qui a trait à la fabrication de sources à large bande, l'interdiffusion assistée par implantation ionique engendre naturellement une augmentation de la bande spectrale de l'émission, créant ainsi directement une source à large bande. Toutefois, la fabrication d'une source à large bande via l'interdiffusion assistée par les défauts de croissance nécessite la juxtaposition de différentes sources d'émission. En principe, une source à large bande fabriquée par interdiffusion assistée par implantation ionique devrait être de taille inférieure à celle fabriquée par interdiffusion assistée par les défauts de croissance. Néanmoins, d'autres éléments restent à vérifier afin de déterminer de manière définitive quelle technique est préférable pour la fabrication monolithique de dispositifs intégrés à base de BQ InAs/InP, à savoir, la résolution spatiale, la précision et la reproductibilité de chacune des techniques.

## 6.3 Perspectives et recommandations

Dans le cadre de cette thèse, plusieurs aspects auraient mérité d'être traités avec davantage de profondeur. Parmi ceux-ci, citons tout d'abord la détermination des paramètres physiques de diffusion dans le cas de l'interdiffusion assistée par implantation ionique. Bien que nous ayons déterminé que l'interdiffusion se produit majoritairement via les lacunes, nous avons estimé le coefficient de diffusion des lacunes dans l'InP pour une seule température de recuit. Il serait intéressant d'étudier plus en détail la dynamique de diffusion dans ce système et déterminer l'énergie d'activation de ce processus. Pour ce faire, il faudrait répéter les expériences de la section 5.3 pour différentes températures de recuit et effectuer les analyses nécessaires. Etant donné la complexité des processus sous-jacents à l'interdiffusion, cette étude pourrait apporter des éléments de réponses, à savoir, si la diffusion est limitée par la création des lacunes par les dommages d'implantation.

Dans ce travail, nous nous sommes précisément attardés à l'étude de l'interdiffusion dans une simple couche de BQ InAs/InP. Or, les dispositifs optoélectroniques et électroluminescents sont souvent constitués de structures complexes incluant des guides d'onde, des couches tampons, des barrières de confinement de composition variable, des régions actives composées de multicouches ainsi que des régions dopées. Chacun de ces éléments peut modifier l'interdiffusion et il devient donc pertinent d'étudier leur influence sur le transport des défauts dans la structure. Par exemple, on a de plus en plus recours à des multicouches de BQ afin d'améliorer le rendement d'émission des dispositifs optoélectroniques. Puisque les différentes couches sont en compression, les couches supérieures risquent d'avoir une influence notable sur l'interdiffusion des couches inférieures et ceci mérite certainement d'être étudié en détail.

# RÉFÉRENCES


1. B. Mikel, O. Cip et J. Lazar, "Absolute distance measurements with tunable semiconductor laser", *Physica Scripta*, vol. T118, p. 41, 2005.

2. G. P. Barwood, P. Gill et W. R. C. Rowley, "High-accuracy length metrology using multiple-stage swept-frequency interferometry with laser diodes", *Measurement Science & Technology*, vol. 9 , no. 7, p. 1036, 1998.

3. H. Htoon, M. J. O'Connell, S. K. Doorn et V. I. Klimov, "Single carbon nanotubes probed by photoluminescence excitation spectroscopy: the role of phonon-assisted transitions", *Physical Review Letters* , vol. 94, no. 12, p. 127403, 2005.

4. J. Lefebvre, J. M. Fraser, P. Finnie et Y. Homma, "Photoluminescence from an individual single-walled carbon nanotube", *Physical Review B*, vol. 69, no. 7, p. 075403, 2004.

5. W. Gurlit, R. Zimmermann, C. Giesemann, T. Fernholz, V. Ebert *et coll.*, "Lightweight diode laser spectrometer CHILD (compact high-altitude in-situ laser diode) for balloonborne measurements of water vapor and methane", *Applied Optics*, vol. 44, no. 1, p. 91, 2005.

6. D. Huang, E. A. Swanson, C. P. Lin, J. S. Schuman, W. G. Stinson *et coll.*, "Optical coherence tomography", *Science*, vol. 254, no. 5035, p. 1178, 1991.

7. W. J. Loo et S. W. Lanigan, "Recent advances in laser therapy for the treatment of cutaneous vascular disorders", *Lasers in Medical Science*, vol. 17, no. 1, p. 9, 2002.

8. F. Delorme, "Widely tunable 1.55 μm lasers for wavelength-division multiplexed optical fiber communications", *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 34, no. 9, p. 1706, 1998.

9. F. Delorme et G. Alibert, "Reliability study of 1.55 μm distributed Bragg reflector lasers", *Electronics Letters*, vol. 33, no. 5, p. 394, 1997.

10. D. Bimberg, M. Grundmann et N. N. Ledenstov, *Quantum Dot Heterostructures*, New York : Wiley, 1999.

11. G. Bastard, *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures*, New York : Wiley-Interscience, 1991.

12. L. Jacak, P. Hawrylak et A. Wojs, *Quantum Dots*, Berlin : Springer, 1998.

13. Y. Arakawa et H. Sakaki, "Multidimensional quantum well laser and temperature dependence of its threshold current", *Applied Physics Letters*, vol. 40, no. 11, p. 939, 1982.

14. I. Daruka et A.-L. Barabasi, "Dislocation-free island formation in heteroepitaxial growth: a study at equilibrium", *Physical Review Letters*, vol. 79, no. 19, p. 3708, 1997.

15. G. Ortner, C. N. Allen, C. Dion, P. Barrios, D. Poitras *et coll.*, "External cavity InAs/InP quantum dot laser with a tuning range of 166 nm", *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 12, p. 121119, 2006.

16. H. Folliot, S. Loualiche, B. Lambert, V. Drouot et A. LeCorre, "Effects of interface-layers composition and strain distribution on the optical transitions of InAs quantum dots on InP", *Physical Review B*, vol. 58, no. 16, p. 10700 , 1998.

17. S. Raymond, S. Studenikin, S.-J. Cheng, M. Pioro-Ladriere, M. Ciorga *et coll.*, "Families of islands in InAs/InP self-assembled quantum dots: a census obtained from magneto-photoluminescence", *Semiconductor Science and Technology*, vol. 18, no. 4, p. 385, 2003.

18. J. M. Sallese, S. Taylor, H. J. Buhlmann, J. F. Carlin, A. Rudra *et coll.*, "As/P interdiffusion in ultrathin InAs/lnP strained quantum wells", *Applied Physics Letters*, vol. 65, no. 3, p. 341, 1994.

19. A. Gustafsson, D. Hessman, L. Samuelson, J. F. Carlin, R. Houdre *et coll.*, "Cathodoluminescence investigations of three-dimensional island formation in InAs/InP quantum wells", *Journal of Crystal Growth*, vol. 147, no. 1-2, p. 27, 1995.

20. Y. Sakuma, K. Takemoto, S. Hirose, T. Usuki et N. Yokoyama, "Controlling emission wavelength from InAs self-assembled quantum dots on InP (001) during MOCVD", *Physica E*, vol. 26, no. 1-4, p. 81, 2005.

21. R. P. Jr. Schneider et B. W. Wessels, "Optical properties of InAs/InP strained single quantum wells grown by organometallic vapor-phase epitaxy", *Journal of Applied Physics*, vol. 70, no. 1, p. 405, 1991.

22. M. Gendry, C. Monat, J. Brault, P. Regreny, G. Hollinger *et coll.*, "From large to low height dispersion for self-organized InAs quantum sticks emitting at 1.55 μm on InP (001)", *Journal of Applied Physics*, vol. 95, no. 9, p. 4761, 2004.

23. J. F. Carlin, R. Houdre, A. Rudra et M. Ilegems, "Island formation in ultra-thin InAs/InP quantum wells grown by chemical beam epitaxy", *Applied Physics Letters*, vol. 59, no. 23, p. 3018, 1991.

24. R. Notzel, S. Anantathanasarn, R. P. J. Van Veldhoven, F. W. M. Van Otten, T. J. Eijkemans *et coll.*, "Self assembled InAs/InP quantum dots for telecom applications in the 1.55 μm wavelength range: Wavelength tuning, stacking, polarization control, and lasing", *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1*, vol. 45, no. 8 B, p. 6544, 2006.

25. P. J. Poole, J. McCaffrey, R. L. Williams, J. Lefebvre et D. Chithrani, "Chemical beam epitaxy growth of self-assembled InAs/InP quantum dots", *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 19, no. 4, p. 1467, 2001.

26. M. D. Robertson, J. C. Bennett, A. M. Webb, J. M. Corbett, S. Raymond *et coll.*, "The determination of the size and shape of buried InAs/InP quantum dots by transmission electron microscopy", *Ultramicroscopy*, vol. 103, no. 3, p. 205, 2005.

27. J. P. McCaffrey, M. D. Robertson, P. J. Poole, B. J. Riel et S. Fafard, "Interpretation and modeling of buried InAs quantum dots on GaAs and InP substrates", *Journal of Applied Physics*, vol. 90, no. 4, p. 1784, 2001.

28. L. Ouattara, A. Mikkelsen, E. Lundgren, M. Borgstrom, L. Samuelson *et coll.*, "Stacked InAs quantum dots in InP studied by cross-sectional scanning tunnelling microscopy", *Nanotechnology*, vol. 15, no. 12, p. 1701, 2004.

29. B. Salem, T. Benyattou, G. Guillot, C. Bru-Chevallier, G. Bremond *et coll.*, "Strong carrier confinement and evidence for excited states in self-assembled InAs quantum islands grown on InP(001)", *Physical Review B*, vol. 66, no. 19, p. 193305, 2002.

30. Y. Berhane, M. O. Manasreh, H. Yang et G. J. Salamo, "Thermal annealing effect on the intersublevel transitions in InAs quantum dots", *Applied Physics Letters*, vol. 78, no. 15, p. 2196, 2001.

31. Y. Berhane, M. O. Manasreh, H. Yang et G. J. Salamo, "Response to Comment on Thermal annealing effect on the intersublevel transitions in InAs quantum dots", *Applied Physics Letters*, vol. 80, no. 25, p. 4869, 2002.

32. A. Bitz, C. Jordan, M. Di Ventra, K. A. Mader, L. C. Andreani *et coll.*, "Optical study on ultrathin Inas/Inp single quantum wells.", *Nuovo Cimento Della Societa Italiana Di Fisica D*, vol. 17, no. 11-12, p. 1367, 1995.

33. P. J. Poole et G. C. Aers, "Comment on Thermal annealing effect on the intersublevel transitions in InAs quantum dots", *Applied Physics Letters*, vol. 80, no. 25, p. 4867, 2002.

34. D. J. Tweet, H. Matsuhata, P. Fons et H. Oyanagi, "Effect of strain and temperature on anomalously large interdiffusion in InAsP/InP heterostructures", *Applied Physics Letters*, vol. 70, no. 25, p. 3410, 1997.

35. D. J. Tweet, H. Matsuhata, R. Shioda, H. Oyanagi et H. Kamei, "Island growth, strain, and interdiffusion in $InAs_{1-x}P_x$/InP heterostructures", *Applied Physics Letters*, vol. 67, no. 9, p. 1286, 1995.

36. D. J. Tweet, H. Matsuhata, R. Shioda, H. Oyanagi et H. Kamei, "Strain effects on interdiffusion in $InAs_{1-x}P_x$/InP heterostructures", *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1*, vol. 35, no. 4A, p. 2025, 1996.

37. V. Fock, "Quantising a harmonic oscillator in a magnetic field", *Zeitschrift Fur Physik*, vol. 47, no. 5-6, p. 446, 1928.

38. C. G. Darwin, "Diamagnetism of free electrons", *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 27, p. 86, 1931.

39. M. Levinshtein, S. Rumyantsev et M. Shur, *Handbook Series on Semiconductor Parameters*, London : World Scientific, 1996.

40. Y. Tu et J. Tersoff, "Coarsening, mixing, and motion: the complex evolution of epitaxial islands", *Physical Review Letters*, vol. 98, no. 9, p. 096103, 2007.

41. P. J. Poole, R. L. Williams, J. Lefebvre et S. Moisa, "Using As/P exchange processes to modify InAs/InP quantum dots", *Journal of Crystal Growth*, vol. 257, no. 1-2, p. 89, 2003.

42. H. Marchand, P. Desjardins, T. S. Guillon, J.-E. Paultre, Z. Bougrioua *et coll.*, "Metalorganic vapor phase epitaxial growth and structural characterization of self-assembled InAs nanometer-sized islands on InP(001)", *Journal of Electronic Materials*, vol. 26, no. 10, p. 1205, 1997.

43. B. Bansal, M. R. Gokhale, A. Bhattacharya et B. M. Arora, "Growth kinetics effects on self-assembled InAs/InP quantum dots", *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 20, p. 203104, 2005.

44. H. Marchand, P. Desjardins, S. Guillon, J.-E. Paultre, Z. Bougrioua *et coll.*, "Metalorganic vapor phase epitaxy of coherent self-assembled InAs nanometer-sized islands in InP(001)", *Applied Physics Letters*, vol. 71, no. 4, p. 527, 1997.

45. P. J. Poole, R. L. Williams, J. Lefebvre, J. P. McCaffrey, and N. Rowell, "Trimming the size of InAs/InP quantum dots grown by CBE", in *Proceedings of the International Conference on Indium Phosphide and Related Materials*, p. 396, 2000.

46. B. Wang, S.-J. Chua, Z. Wang et S. Liu, "Effect of growth interruption on photoluminescence of self-assembled InAs quantum dot structures grown on (001)InP substrate by MOCVD", *Physica E*, vol. 8, no. 3, p. 290, 2000.

47. C. A. C. Mendonca , E. Laureto, M. J. S. P. Brasil, M. A. Cotta, M. M. G. Carvalho *et coll.*, "On the optical properties of InAs/InP systems: The role of two-dimensional structures and three-dimensional islands", *Applied Physics Letters*, vol. 72, no. 9, p. 1015, 1998.

48. P. Paki, R. Leonelli, L. Isnard et R. A. Masut, "Optical properties of submonolayer InAs/InP quantum dots on vicinal surfaces", *Journal of Applied Physics*, vol. 86, no. 12, p. 6789, 1999.

49. S. Frechengues, N. Bertru, V. Drouot, B. Lambert, S. Robinet *et coll.*, "Wavelength tuning of InAs quantum dots grown on (311)B InP", *Applied Physics Letters*, vol. 74, no. 22, p. 3356, 1999.

50. M. Borgstrom, J. Johansson, L. Landin et W. Seifert, "Effects of substrate doping and surface roughness on self-assembling InAs/InP quantum dots", *Applied Surface Science*, vol. 165, no. 2-3, p. 241, 2000.

51. S. Yoon, Y. Moon, T.-W. Lee, H. Hwang, E. Yoon *et coll.*, "Shape change of InAs self-assembled quantum dots induced by As/P exchange reaction", *Thin Solid Films*, vol. 357, no. 1, p. 81, 1999.

52. Q. D. Zhuang, S. F. Yoon et H. Q. Zheng, "Arsenic/phosphorus exchange and wavelength tuning of in situ annealed InAs/InP quantum dot superlattice", *Solid State Communications*, vol. 117, no. 8, p. 465, 2001.

53. P. R. Berger, N. K. Dutta, J. Lopata, S. N. G. Chu et N. Chand, "Monolithic integration of GaAs and $In_{0.2}Ga_{0.8}As$ lasers by molecular beam epitaxy on GaAs", *Applied Physics Letters*, vol. 58, no. 23, p. 2698, 1991.

54. M. L. Osowski, T. M. Cockerill, R. M. Lammert, D. V. Forbes, D. E. Ackley *et coll.*, "A strained-layer InGaAs-GaAs-AlGaAs single quantum well broad spectrum LED by selective-area metalorganic chemical vapor deposition", *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 6, no. 11, p. 1289, 1994.

55. S. Barik, H. H. Tan et C. Jagadish, "Comparison of InAs Quantum Dots Grown on GaInAsP and InP", *Nanotechnology*, vol. 17, no. 8, p. 1867, 2006.

56. Z. Z. Sun, S. F. Yoon, W. K. Loke et C. Y. Liu, "Mechanism of emission-energy tuning in InAs quantum dots using a thin upper c onfinement layer", *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 20, p. 203114, 2006.

57. S. Barik, H. H. Tan, C. Jagadish, N. Vukmirovic et P. Harrison, "Selective wavelength tuning of self-assembled InAs quantum dots grown on InP", *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 19, p. 193112, 2006.

58. A. Behres, H. Werner, A. Kohl et K. Heime, "InP growth on ion-implanted InP substrate: a new method to achieve selective area MOVPE", *Journal of Crystal Growth*, vol. 170, no. 1-4, p. 655, 1997.

59. R. L. Williams, G. C. Aers, J. Lefebvre, P. J. Poole et D. Chithrani, "Quantum dot site-selection using in situ prepared nano-templates", *Physica E*, vol. 13, no. 2-4, p. 1200, 2002.

60. J. Lefebvre, P. J. Poole, G. C. Aers, D. Chithrani et R. L. Williams, "Tunable emission from InAs quantum dots on InP nanotemplates", *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 20, no. 5, p. 2173, 2002.

61. Y. Nakamura, O. G. Schmidt, N. Y. Jin-Phillipp, S. Kiravittaya , C. Muller *et coll.* , "Vertical alignment of laterally ordered InAs and InGaAs quantum dot arrays on patterned (001)GaAs substrates", *Journal of Crystal Growth*, vol. 242, no. 3-4, p. 339, 2002.

62. Y. Morishita, M. Ishiguro, S. Miura et Y. Enmel, "Molecular-beam epitaxy of InAs on GaAs substrates with hole arrays patterned by focused ion beam", *Journal of Crystal Growth*, vol. 237-239, no. 2, p. 1291, 2002.

63. S. C. Lee, A. Stintz et S. R. J. Brueck, "Nanoscale limited area growth of InAs islands on GaAs(001) by molecular beam epitaxy", *Journal of Applied Physics*, vol. 91, no. 5, p. 3282, 2002.

64. J. Kapsa, Y. Robach, G. Hollinger, M. Gendry, J. Gierak *et coll.*, "STM and FIB nano-structuration of surfaces to localise InAs/InP(001) quantum dots", *Applied Surface Science*, vol. 226, no. 1-3, p. 31, 2004.

65. S. Kiravittaya, H. Heidemeyer et O. G. Schmidt, "Growth of three-dimensional quantum dot crystals on patterned GaAs (001) substrates", *Physica E*, vol. 23, no. 3-4, p. 253, 2004.

66. D. Chithrani, M. Korkusinski, S.-J. Cheng, P. Hawrylak, R. L. Williams *et coll.*, "Electronic structure of the p-shell in single, site-selected InAs/InP quantum dots", *Physica E*, vol. 26, no. 1-4, p. 322, 2005.

67. D. Kim, J. Lefebvre, J. Mckee, S. Studenikin, R. L. Williams *et coll.*, "Photoluminescence of single, site-selected, InAs/InP quantum dots in high magnetic fields", *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 21, p. 212105, 2005.

68. R. W. Balluffi, S. M. Allen et W. C. Carter, *Kinetics of Materials*, New York : Wiley-Interscience, 2005.

69. J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford : Oxford University Press, 1975.

70. P. Shewmon, *Diffusion in Solids*, Warrendale : The Mineral, Merals and Materials Society, 1989.

71. J. D. Eshelby, "The force on an elastic singularity", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A*, vol. 244, no. 877, p. 87, 1951.

72. M. J. Aziz, "Thermodynamics of diffusion under pressure and stress: Relation to point defect mechanisms", *Applied Physics Letters*, vol. 70, no. 21, p. 2810, 1997.

73. M. J. Aziz, Y. C. Zhao, H. J. Gossmann, S. Mitha, S. P. Smith *et coll.*, "Pressure and Stress Effects on the Diffusion of B and Sb in Si and Si-Ge Alloys", *Physical Review B*, vol. 73, no. 5, p. 054101 , 2006.

74. G. L. McVay et A. R. DuCharme, "Diffusion of Ge in SiGe alloys", *Physical Review B*, vol. 9, no. 2, p. 627, 1974.

75. N. R. Zangenberg, J. Lundsgaard Hansen, J. Fage-Pedersen et A. Nylandsted Larsen, "Ge self-diffusion in epitaxial $Si_{1-x}Ge_x$ layers", *Physical Review Letters* , vol. 87, no. 12, p. 125901, 2001.

76. A. Strohm, T. Voss, W. Frank, P. Laitinen et J. Raisanen, "Self-diffusion of $^{71}Ge$ and $^{31}Si$ in Si-Ge alloys", *Zeitschrift Fur Metallkunde*, vol. 93, no. 7, p. 737, 2002.

77. W. P. Gillin et D. J. Dunstan, "Strain and interdiffusion in semiconductor heterostructures", *Physical Review B*, vol. 50, no. 11, p. 7495, 1994.

78. P. Kuo, J. L. Hoyt, J. F. Gibbons, J. E. Turner et D. Lefforge, "Effects of strain on boron diffusion in Si and $Si_{1-x}Ge_x$", *Applied Physics Letters*, vol. 66, no. 5, p. 580, 1995.

79. P. Kringhoj, A. N. Larsen et S. Yu. Shirayev, "Diffusion of Sb in strained and relaxed Si and SiGe", *Physical Review Letters*, vol. 76, no. 18, p. 3372, 1996.

80. W. P. Gillin, "Effect of strain on the interdiffusion of InGaAs/GaAs heterostructures", *Journal of Applied Physics*, vol. 85, no. 2, p. 790, 1999.

81. D. B. Aubertine et P. C. McIntyre, "Influence of Ge concentration and compressive biaxial stress on interdiffusion in Si-rich SiGe alloy heterostructures", *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 1, p. 013531, 2005.

82. A. Antonelli et J. Bernholc, "Pressure effects on self-diffusion in silicon", *Physical Review B*, vol. 40, no. 15, p. 10643, 1989.

83. T. Halicioglu et D. M. Barnett, "Formation and migration energies of interstitials in silicon under strain conditions", *Surface Science*, vol. 441, no. 2-3, p. 265, 1999.

84. Meijie Tang, L. Colombo, Jing Zhu et T. D. de la Rubia, "Intrinsic point defects in crystalline silicon: tight-binding molecular dynamics studies of self-diffusion, interstitial-vacancy recombination, and formation volumes", *Physical Review B*, vol. 55, no. 21, p. 14279 , 1997.

85. Y. C. Chen, J. Singh et P. K. Bhattacharya, "Suppression of defect propagation in semiconductors by pseudomorphic layers", *Journal of Applied Physics*, vol. 74, no. 6, p. 3800, 1993.

86. K. Zhang, Y. C. Chen, J. Singh et P. Bhattacharya, "Reduction of Be out-diffusion from heavily-doped GaAs Be layers by pseudomorphic $In_xGa_{1-x}As$ Barrier Layers", *Applied Physics Letters*, vol. 65, no. 7, p. 872, 1994.

87. A. Francois, V. Aimez, J. Beauvais, M. Gendry et P. Regreny, "Enhancement of quantum well intermixing on InP/InGaAs/InGaAsP heterostructures using titanium oxide surface stressors to induce forced point defect diffusion", *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 16, p. 164107, 2006.

88. L. Fu, J. Wong-Leung, P. N. K. Deenapanray, H. H. Tan, C. Jagadish *et coll.*, "Suppression of interdiffusion in GaAs/AlGaAs quantum-well structure capped with dielectric films by deposition of gallium oxide", *Journal of Applied Physics*, vol. 92, no. 7, p. 3579, 2002.

89. A. McKee, C. J. McLean, G. Lullo, A. C. Bryce, R. M. De La Rue *et coll.*, "Monolithic integration in InGaAs-InGaAsP multiple-quantum-well structures using laser intermixing", *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 33, no. 1, p. 45, 1997.

90. J. J. Dubowski, N. Rowell, G. C. Aers, H. Lafontaine et D. C. Houghton, "Laser-induced selective area band-gap tuning in $Si/Si_{1-x}Ge_x$ microstructures", *Applied Physics Letters*, vol. 74, no. 14, p. 1948, 1999.

91. J. J. Dubowski, Y. Feng, P. J. Poole, M. Buchanan, S. Poirier *et coll.*, "Monolithic multiple wavelength ridge waveguide laser array fabricated by Nd:YAG laser-induced quantum well intermixing", *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 20, no. 4, p. 1426, 2002.

92. C. K. Chia, S. J. Chua, S. Tripathy et J. R. Dong, "Group-V intermixing in InAs/InP quantum dots", *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 5, p. 051905, 2005.

93. C. N. Allen, J. J. Dubowski, P. G. Piva et S. Fafard, "Quantum dot intermixing with thermal and laser annealing", *Proceedings of the International Society for Optical Engineering: Integrated Optics and Photonic Integrated Circuits SPIE*, vol. 4087, p. 1188, 2000.

94. Boon Siew Ooi, Teik Kooi Ong et O. Gunawan, "Multiple-wavelength integration in InGaAs-InGaAsP structures using pulsed laser irradiation-induced quantum-well intermixing", *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 40, no. 5, p. 481, 2004.

95. H. S. Djie, B. S. Ooi et O. Gunawan, "Quantum dot intermixing using excimer laser irradiation", *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 8, p. 081901, 2006.

96. J. Genest, J. J. Dubowski et V. Aimez, "UV-laser-based process for quantum well intermixing of III-V heterostructures", *Proceedings of the International Society for Optical Engineering: Integrated Optics and Photonic Integrated Circuits SPIE*, vol. 5451, p. 550, 2004.

97. J. Genest, J. J. Dubowski et V. Aimez, "Suppressed intermixing in InAlGaAs/ AlGaAs/GaAs and AlGaAs/GaAs quantum well heterostructures irradiated with a KrF excimer laser", *Plasmonics : Applied Physics A : Materials Science and Processing*, vol. 89, no. 2, p. 423, 2007.

98. L. Vivet, B. Dubreuil, T. Legrand, M. Schneider et C. Vieu, "Laser irradiation of GaAs-GaAlAs multi-quantum well structure", *Applied Surface Science*, vol. 119, no. 1-2, p. 117, 1997.

99. O. P. Kowalski, C. J. Hamilton, S. D. McDougall, J. H. Marsh, A. C. Bryce *et coll.*, "Universal damage induced technique for quantum well intermixing", *Applied Physics Letters*, vol. 72, no. 5, p. 581, 1998.

100. S. Barik, L. Fu, H. H. Tan et C. Jagadish, "Impurity-free disordering of InAs/InP quantum dots", *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 24, p. 243114, 2007.

101. H. T. Yi, J. Cho, W. J. Choi, D. H. Woo, S. H. Kim *et coll.*, "Dependence of quantum well disordering of InGaAs/lnGaAsP quantum well structures on the various combinations of semiconductor-dielectric capping layers", *Journal of Materials Science Letters*, vol. 19, no. 10, p. 835, 2000.

102. A. Sibille, J. Suski et J. Le Roux, "Energy and orientation dependence of electron-irradiation-induced defects in InP", *Physical Review B*, vol. 30, no. 2, p. 1119, 1984.

103. R. Bauerlein, "Measurement of the energy of displacement, by electron bombardment, of lattice atoms IBV compounds", *Die Physik*, vol. 176, no. 4, p. 498, 1963.

104. K. Nordlund, M. Ghaly, R. S. Averback, M. Caturla, T. Diaz de la Rubia *et coll.*, "Defect production in collision cascades in elemental semiconductors and fcc metals", *Physical Review B*, vol. 57, no. 13, p. 7556, 1998.

105. J. F. Ziegler, J. P. Biersack et U. Littmark, *The Stopping and Ion Range of Ions in Matter*, New York : Pergamon, 1985.

106. W. Wesch, "Ion implantation in III-V compounds", *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B*, vol. 68, no. 1-4, p. 342, 1992.

107. S. Charbonneau, E. S. Koteles, P. J. Poole, J. J. He, G. C. Aers *et coll.*, " Photonic integrated circuits fabricated using ion implantation", *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 4, no. 4, p. 772, 1998.

108. P. G. Piva, P. J. Poole, S. Charbonneau, E. S. Koteles, M. Buchanan *et coll.*, "Bandgap tuning of semiconductor quantum well structures using ion implantation", *Superlattices and Microstructures*, vol. 15, no. 4, p. 385, 1994.

109. P. J. Poole, S. Charbonneau, G. C. Aers, T. E. Jackman, M. Buchanan *et coll.*, "Defect diffusion in ion implanted AlGaAs and InP: consequences for quantum well intermixing", *Journal of Applied Physics*, vol. 78, no. 4, p. 2367, 1995.

110. S. Charbonneau, P. J. Poole, P. G. Piva, G. C. Aers, E. S. Koteles *et coll.*, "Quantum-well intermixing for optoelectronic integration using high energy ion implantation", *Journal of Applied Physics*, vol. 78, no. 6, p. 3697, 1995.

111. V. Aimez, J. Beauvais, J. Beerens, D. Morris, H. S. Lim *et coll.*, "Low-energy ion-implantation-induced quantum-well intermixing", *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 8, no. 4, p. 870, 2002.

112. S. Charbonneau, P. J. Poole, Y. Feng, G. C. Aers, M. Dion *et coll.*, "Band-gap tuning of InGaAs/InGaAsP/InP laser using high energy ion implantation", *Applied Physics Letters*, vol. 67, no. 20, p. 2954, 1995.

113. M. Paquette, J. Beauvais, J. Beerens, P. J. Poole, S. Charbonneau *et coll.*, "Blueshifting of InGaAsP/InP laser diodes by low-energy ion implantation", *Applied Physics Letters*, vol. 71, no. 26, p. 3749, 1997.

114. D. G. Deppe et N. Jr. Holonyak, "Atom diffusion and impurity-induced layer disordering in quantum well III-V semiconductor heterostructures", *Journal of Applied Physics*, vol. 64, no. 12, p. 93, 1988.

115. K. J. Beernink, R. L. Thornton, G. B. Anderson et M. A. Emanuel, "Si diffusion and intermixing in AlGaAs/GaAs structures using buried impurity sources", *Applied Physics Letters*, vol. 66, no. 19, p. 2522, 1995.

116. T. Y. Tan et U. M. Gosele, "Effects of p-type dopants on enhancing AlAs/GaAs superlattice disordering", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 44, no. 1, p. 45, 1996.

117. D. P. Docter, J. P. Ibbetson, and Y. Gao, "New results for nonstoichiometric InP grown by low temperature MBE", in *Proceedings of the International Conference on Indium Phosphide and Related Materials*, p. 53, 1998.

118. M. Stellmacher, R. Bisaro, P. Galtier, J. Nagle, K. Khirouni *et coll.*, "Defects and defect behaviour in GaAs grown at low temperature", *Semiconductor Science and Technology*, vol. 16, no. 6, p. 440, 2001.

119. H. Asklund, L. Ilver, J. Kanski, J. Sadowski et M. Karlsteen, "Photoemission study of GaAs(100) grown at low temperature", *Physical Review B*, vol. 65, no. 11, p. 115335, 2002.

120. R. M. Feenstra, J. M. Woodall et G. D. Pettit, "Observation of bulk defects by scanning tunneling microscopy and spectroscopy: arsenic antisite defects in GaAs", *Physical Review Letters*, vol. 71, no. 8, p. 1176, 1993.

121. M. Kaminska, Z. Liliental-Weber, E. R. Weber, T. George, J. B. Kortright *et coll.*, "Structural properties of As-rich GaAs grown by molecular beam epitaxy at low temperatures", *Applied Physics Letters*, vol. 54, no. 19, p. 1881, 1989.

122. K. Karsten et P. Ehrhart, "Frenkel pairs in low-temperature electron-irradiated InP: X-ray diffraction", *Physical Review B*, vol. 51, no. 16, p. 10508, 1995.

123. H. Hausmann et P. Ehrhart, "Frenkel pairs in low-temperature electron-irradiated InP: Optical-absorption spectroscopy", *Physical Review B*, vol. 51, no. 24, p. 17542, 1995.

124. W. T. Tsang, M. C. Wu, L. Yang, Y. K. Chen et A. M. Sergent, "Strained-layer 1.5 μm wavelength InGaAs/InP multiple quantum well lasers grown by chemical beam epitaxy", *Electronics Letters*, vol. 26, no. 24, p. 2035, 1990.

125. O. M. Khreis, W. P. Gillin et K. P. Homewood, "Interdiffusion: a probe of vacancy diffusion in III-V materials", *Physical Review B*, vol. 55, no. 23, p. 15813, 1997.

126. O. M. Khreis, K. P. Homewood et W. P. Gillin, "Interdiffusion in InGaAs/GaAs: The effect of growth conditions", *Journal of Applied Physics*, vol. 84, no. 1, p. 232, 1998.

127. A. S. W. Lee, M. MacKenzie, D. A. Thompson, J. Bursik, B. J. Robinson *et coll.*, "Enhanced band-gap blueshift due to group V intermixing in InGaAsP multiple quantum well laser structures induced by low temperature grown InP", *Applied Physics Letters*, vol. 78, no. 21, p. 3199, 2001.

128. W. M. Chen, I. A. Buyanova et C. W. Tu, "Applications of defect engineering in InP-based structures", *Materials Science and Engineering B*, vol. 75, no. 2, p. 103, 2000.

129. A. S. W. Lee, D. A. Thompson et B. J. Robinson, "Enhanced bandgap blue-shift in InGaAsP multiple-quantum-well laser structures by low-temperature-grown InP", *Semiconductor Science and Technology*, vol. 15, no. 12, p. L41, 2000.

130. B. E. Gordon, A. S. W. Lee, D. A. Thompson et B. J. Robinson, "Quantum well intermixing in InGaAsP laser structures using a low temperature grown InP cap layer", *Semiconductor Science and Technology*, vol. 18, no. 8, p. 782, 2003.

131. J. E. Haysom, G. C. Aers, S. Raymond et P. J. Poole, "Study of quantum well intermixing caused by grown-in defects", *Journal of Applied Physics*, vol. 88, no. 5, p. 3090, 2000.

132. O. Hulko, D. A. Thompson, J. A. Czaban et J. G. Simmons, "The effect of different proximity caps on quantum well intermixing in InGaAsP/InP QW structures", *Semiconductor Science and Technology*, vol. 21, no. 7, p. 870, 2006.

133. O. Hulko, D. A. Thompson, J. A. Czaban et J. G. Simmons, "Quantitative analysis of compositional changes in InGaAs/InGaAsP quantum wells on GaAs induced by intermixing with a low temperature grown InGaP cap layer", *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 6, p. 061915, 2006.

134. Y. Kajikawa, N. Nishimoto, D. Fujioka et K. Ichida, "Effect of rapid thermal annealing on photoluminescence properties of low-temperature grown InGaAs/GaAs multiple quantum wells", *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1*, vol. 45, no. 4A, p. 2412, 2006.

135. S. Raymond, X. Guo, J. L. Merz et S. Fafard, "Excited-state radiative lifetimes in self-assembled quantum dots obtained from state-filling spectroscopy", *Physical Review B*, vol. 59, no. 11, p. 7624, 1999.

136. C. Lobo, R. Leon, S. Fafard et P. G. Piva, "Intermixing induced changes in the radiative emission from III-V quantum dots", *Applied Physics Letters*, vol. 72, no. 22, p. 2850, 1998.

137. S. Fafard et C. N. Allen, "Intermixing in quantum-dot ensembles with sharp adjustable shells", *Applied Physics Letters*, vol. 75, no. 16, p. 2374, 1999.

138. S. Fafard, Z. R. Wasilewski, C. Ni Allen, D. Picard, P. G. Piva *et coll.*, "Self-assembled quantum dots: five years later", *Superlattices and Microstructures*, vol. 25, no. 1-2, p. 87, 1999.

139. S. Fafard, "Quantum dot structures and devices with sharp adjustable electronic shells", *Physica E*, vol. 8, no. 2, p. 107, 2000.

140. A. Babinski et J. Jasinski, "Post-growth thermal treatment of self-assembled InAs/GaAs quantum dots", *Thin Solid Films*, vol. 412, no. 1-2, p. 84, 2002.

141. A. Babinski, J. Jasinski, R. Bozek, A. Szepielow et J. M. Baranowski, "Rapid thermal annealing of InAs/GaAs quantum dots under a GaAs proximity cap", *Applied Physics Letters*, vol. 79, no. 16, p. 2576, 2001.

142. R. Leon, Yong Kim, C. Jagadish, M. Gal, J. Zou *et coll.*, "Effects of interdiffusion on the luminescence of InGaAs/GaAs quantum dots", *Applied Physics Letters*, vol. 69, no. 13, p. 1888, 1996.

143. J. J. Dubowski, C. N. Allen et S. Fafard, "Laser-induced InAs/GaAs quantum dot intermixing", *Applied Physics Letters*, vol. 77, no. 22, p. 3583, 2000.

144. H. S. Djie, Dong-Ning Wang, B. S. Ooi, and J. C. M. Hwang, "Quantum-dot intermixing enhancement using UV laser irradiation", in *Proceedings of the International Conference on Indium Phosphide and Related Materials*, p. 266, 2006.

145. H. S. Djie, O. Gunawan, D. N. Wang, B. S. Ooi et J. C. M. Hwang, "Group-III vacancy induced $In_xGa_{1-x}As$ quantum dot interdiffusion", *Physical Review B*, vol. 73, no. 15, p. 155324, 2006.

146. L. Fu, P. Lever, H. H. Tan, C. Jagadish, P. Reece *et coll.*, "Suppression of interdiffusion in InGaAs/GaAs quantum dots using dielectric layer of titanium dioxide", *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 16, p. 2613, 2003.

147. L. Fu, P. Lever, H. H. Tan, C. Jagadish, P. Reece *et coll.*, "Study of intermixing in InGaAs/(Al)GaAs quantum well and quantum dot structures for optoelectronic/photonic integration", *Proceedings of the IEE Circuits, Devices and Systems*, vol. 152, no. 5, p. 491, 2005.

148. P. Lever, H. H. Tan et C. Jagadish, "Impurity free vacancy disordering of InGaAs quantum dots", *Journal of Applied Physics*, vol. 96, no. 12, p. 7544, 2004.

149. H. S. Djie, B. S. Ooi et V. Aimez, "Neutral ion-implantation-induced selective quantum-dot intermixing", *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 26, p. 261102, 2005.

150. H. S. Djie, B. S. Ooi et V. Aimez, "InGaAs/GaAs quantum-dot intermixing using arsenic and phosphorus ion implantation-induced disordering", *Journal of Crystal Growth*, vol. 288, no. 1, p. 40, 2006.

151. H. S. Djie, Yang Wang, and B. S. Ooi, "Nitrogen implantation induced intermixing in InAs/InAlGaAs/InP dots-in-well laser", in *Proceedings of the International Conference on Indium Phosphide and Related Materials*, p. 270, 2006.

152. P. Lever, H. H. Tan, C. Jagadish, P. Reece et M. Gal, "Proton-irradiation-induced intermixing of InGaAs quantum dots", *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 13, p. 2053, 2003.

153. Y. Ji, Wei Lu, G. Chen, Xiaoshuang Chen et Qing Wang, "InAs/GaAs quantum dot intermixing induced by proton implantation", *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 2, p. 1208, 2003.

154. W. H. Jiang, D. A. Thompson, O. Hul'ko, B. J. Robinson et P. Mascher, "Rapid thermal annealing of InAs/GaAs quantum dots with a low-temperature-grown InGaP cap layer", *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 24, no. 3, p. 700, 2006.

155. A. Wojs, P. Hawrylak, S. Fafard et L. Jacak, "Electronic structure and magneto-optics of self-assembled quantum dots", *Physical Review B*, vol. 54, no. 8, p. 5604, 1996.

156. O. Gunawan, H. S. Djie et B. S. Ooi, "Electronics states of interdiffused quantum dots", *Physical Review B*, vol. 71, no. 20, p. 205319, 2005.

157. H. S. Djie, D.-N. Wang, B. S. Ooi, J. C. M. Hwang, X.-M. Fang *et coll.*, "Intermixing of InGaAs quantum dots grown by cycled monolayer deposition", *Journal of Applied Physics*, vol. 100, no. 3, p. 033527, 2006.

158. C. K. Chia, J. R. Dong, S. J. Chua et S. Tripathy, "Bandgap engineering in semiconductor quantum dots", *Journal of Crystal Growth*, vol. 288, no. 1, p. 57, 2006.

159. Q. J. Xing, J. L. Brebner, X. M. Luo, M. Beaudoin, A. Chennouf *et coll.*, "Effect of rapid thermal annealing on the optical and structural properties of highly strained InAs/InP quantum well structures", *Solid State Communications*, vol. 98, no. 11, p. 1009, 1996.

160. S. Tripathy, C. K. Chia, J. R. Dong et S. J. Chua, "Annealing- induced group-V intermixing in InAs/InP quantum dots probed by micro-Raman spectroscopy", *Electrochemical and Solid State Letters*, vol. 8, no. 8, p. G194, 2005.

161. N. Shtinkov, P. Desjardins et R. A. Masut, "Electronic states of ultrathin InAs/InP(001) quantum wells: a tight-binding study of the effects of band offset, strain, and intermixing", *Physical Review B*, vol. 66, no. 19, p. 195303, 2002.

162. M. J. S. P. Brasil, R. E. Nahory, M. C. Tamargo et S. A. Schwarz, "Roughness at the interface of thin InP/InAs quantum-wells", *Applied Physics Letters*, vol. 63, no. 19, p. 2688, 1993.

163. C. Dion, P. Desjardins, N. Shtinkov, M. D. Robertson, F. Schiettekatte *et coll.*, "Intermixing during growth of InAs self-assembled quantum dots on InP: a photoluminescence and tight-binding investigation", *Physical Review B*, vol. 77, no. 7, p. 075338, 2008.

164. A. Lanacer, N. Shtinkov, P. Desjardins, R. A. Masut et R. Leonelli, "Optical emission from InAs/InP self-assembled quantum dots: Evidence for As/P intermixing", *Semiconductor Science and Technology*, vol. 22, no. 12, p. 1282, 2007.

165. B. Salem, V. Aimez, D. Morris, A. Turala, P. Regreny *et coll.*, "Bandgap tuning of InAs/InP quantum sticks using low-energy ion-implantation-induced intermixing", *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 24, p. 241115, 2005.

166. J. E. Haysom, P. J. Poole, R. L. Williams, S. Raymond et G. C. Aers, "Diffusion of defects in InP studied using quantum well intermixing", *Solid State Communications*, vol. 116, no. 4, p. 187, 2000.

167. P. D. Quinn, N. R. Wilson, S. A. Hatfield, C. F. McConville, G. R. Bell *et coll.*, "Composition profiles of InAs-GaAs quantum dots determined by medium-energy ion scattering", *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 15, p. 153110, 2005.

168. A. Lemaitre, G. Patriarche et F. Glas, "Composition profiling of InAs/GaAs quantum dots", *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 17, p. 3717, 2004.

169. M. Sztucki, T. U. Schulli, T. H. Metzger, E. Beham, D. Schuh *et coll.*, "Direct determination of strain and composition in InGaAs nano-islands using anomalous grazing incidence X-ray diffraction", *Superlattices and Microstructures*, vol. 36, no. 1-3, p. 11, 2004.

170. U. Denker, M. Stoffel et O. G. Schmidt, "Probing the lateral composition profile of self-assembled islands", *Physical Review Letters*, vol. 90, no. 19, p. 196102, 2003.

171. P. M. Koenraad, D. M. Bruls, J. H. Davies, S. P. A. Gill, Fei Long *et coll.*, "Composition profiling at the atomic scale in III-V nanostructures by cross-sectional STM", *Physica E*, vol. 17, no. 1-4, p. 526, 2003.

172. I. Kegel, T. H. Metzger, A. Lorke, J. Peisl, J. Stangl *et coll.*, "Nanometer-scale resolution of strain and interdiffusion in self-assembled InAs/GaAs quantum dots", *Physical Review Letters*, vol. 85, no. 8, p. 1694, 2000.

173. N. Kobayashi et Y. Kobayashi, "In situ control of heterointerface quality in MOVPE by surface photo-absorption", *Journal of Crystal Growth*, vol. 124, no. 1-4, p. 525, 1992.

174. L. G. Quagliano, B. Jusserand et D. Orani, "InAs on InP: Intermediate alloy formation and interface vibrations", *Physical Review B*, vol. 56, no. 8, p. 4919, 1997.

175. Benzhong Wang, Fanghai Zhao, Yuheng Peng, Zhi Jin, Yudong Li *et coll.*, "Self-organized InAs quantum dots formation by As/P exchange reaction on (001) InP substrate", *Applied Physics Letters*, vol. 72, no. 19, p. 2433, 1998.

176. N. Carlsson, T. Junno, L. Montelius, M.-E. Pistol, L. Samuelson *et coll.*, "Growth of self-assembled InAs and $InAs_x P_{1-x}$ dots on InP by metalorganic vapour phase epitaxy", *Journal of Crystal Growth*, vol. 191, no. 3, p. 347, 1998.

177. Y. Moon et E. Yoon, "Effects of $PH_3/H_2$ purge on the As concentration profile of $InAs_xP_{1-x}$/InP single quantum wells", *Journal of Crystal Growth* , vol. 212, no. 1, p. 61, 2000.

178. J. M. Moison, M. Bensoussan et F. Houzay, "Epitaxial regrowth of an InAs surface on InP : An example of artificial surfaces", *Physical Review B*, vol. 34, no. 3, p. 2018, 1986.

179. S. Frederick, D. Dalacu, D. Poitras, G. C. Aers, P. J. Poole *et coll.*, "Near-infrared single photon sources employing site-selected InAs/InP quantum dot microcavities", *Microelectronics Journal*, vol. 36, no. 3-6, p. 197, 2005.

180. P. Paki, R. Leonelli, L. Isnard et R. A. Masut, "Excitons in ultrathin InAs/InP quantum wells: Interplay between extended and localized states", *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 18, no. 3, p. 956, 2000.

181. R. Leonelli, C. A. Tran, J. L. Brebner, J. T. Graham, R. Tabti *et coll.*, "Optical and structural properties of metalorganic-vapor-phase-epitaxy-grown InAs quantum wells and quantum dots in InP", *Physical Review B*, vol. 48, no. 15, p. 11135, 1993.

182. A. Di Carlo, "Microscopic theory of nanostructured semiconductor devices: beyond the envelope-function approximation", *Semiconductor Science and Technology*, vol. 18, no. 1, p. 1, 2003.

183. M. D. Robertson, M. Burns et T. Morrison, "The preparation of semiconductor TEM specimens by low-angle polishing", *Microscopical Society of Canada Bulletin*, vol. 33, no. 1, p. 19, 2006.

184. N. Shtinkov, P. Desjardins, R. A. Masut et S. J. Vlaev, "Lateral confinement and band mixing in ultrathin semiconductor quantum wells with steplike interfaces", *Physical Review B*, vol. 70, no. 15, p. 155302, 2004.

185. R. Heitz, F. Guffarth, K. Potschke, A. Schliwa, D. Bimberg *et coll.*, "Shell-like formation of self-organized InAs/GaAs quantum dots", *Physical Review B*, vol. 71, no. 4, p. 045325, 2005.

186. U. W. Pohl, K. Potschke, A. Schliwa, F. Guffarth, D. Bimberg *et coll.*, "Evolution of a multimodal distribution of self-organized InAs/GaAs quantum dots", *Physical Review B*, vol. 72, no. 24, p. 245332, 2005.

187. Jin Soo Kim, Jin Hong Lee, Sung Ui Hong, Won Seok Han, Ho-Sang Kwack *et coll.*, "Influence of InGaAs overgrowth layer on structural and optical properties of InAs quantum dots", *Journal of Crystal Growth*, vol. 255, no. 1-2, p. 57, 2003.

188. Sung Ui Hong, Jin Soo Kim, Jin Hong Lee, Ho-Sang Kwack, Won Seok Han *et coll.*, "Properties of self-assembled InAs quantum dots grown by various growth techniques", *Journal of Crystal Growth*, vol. 260, no. 3-4, p. 343, 2004.

189. J.-M. Jancu, R. Scholz, F. Beltram et F. Bassani, "Empirical spds* tight-binding calculation for cubic semiconductors: general method and material parameters", *Physical Review B*, vol. 57, no. 11, p. 6493, 1998.

190. F. Garcia-Moliner et V. R. Velasco, *Theory of Single and Multiple Interfaces*, Singapore : World Scientific, 1992.

191. I. Vurgaftman, J. R. Meyer et L. R. Ram-Mohan, "Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys", *Journal of Applied Physics*, vol. 89, no. 11, p. 5815, 2001.

192. L. Malikova, F. H. Pollak, R. A. Masut, P. Desjardins et L. G. Mourokh, "Temperature dependent contactless electroreflectance study of intersubband transitions in a self-assembled InAs/InP (001) quantum dot structure", *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 8, p. 4995, 2003.

193. D. C. Law, Y. Sun, C. H. Li, S. B. Visbeck, G. Chen *et coll.*, "Structure of arsenic-treated indium phosphide (001) surfaces during metalorganic vapor-phase epitaxy", *Physical Review B*, vol. 66, no. 4, p. 045314, 2002.

194. J. Tersoff, "Surface-confined alloy formation in immiscible systems", *Physical Review Letters*, vol. 74, no. 3, p. 434, 1995.

195. J. Brault, M. Gendry, G. Grenet, G. Hollinger, Y. Desieres *et coll.*, "Role of buffer surface morphology and alloying effects on the properties of InAs nanostructures grown on InP(001)", *Applied Physics Letters*, vol. 73, no. 20, p. 2932, 1998.

196. N. Shtinkov, V. Donchev, K. Germanova et H. Kolev, "Electronic structure of quantum wells embedded in short-period superlattices with graded interfaces", *Semiconductor Science and Technology*, vol. 15, no. 10, p. 946, 2000.

197. S. W. Ellaway et D. A. Faux, "Effective elastic stiffnesses of InAs under uniform strain", *Journal of Applied Physics*, vol. 92, no. 6, p. 3027, 2002.

198. C. J. Humphreys, "The scattering of fast electrons by crystals", *Reports on Progress in Physics*, vol. 42, no. 11, p. 1825, 1979.

199. A. Michon, I. Sagnes, G. Patriarche, G. Beaudoin, M. N. Merat-Combes *et coll.* , "Effect of cap-layer growth rate on morphology and luminescence of InAs/InP(001) quantum dots grown by metal-organic vapor phase epitaxy", *Journal of Applied Physics*, vol. 100, no. 3, p. 033508, 2006.

200. Y. Sakuma, M. Takeguchi, K. Takemoto, S. Hirose, T. Usuki *et coll.*, "Role of thin InP cap layer and anion exchange reaction on structural and optical properties of InAs quantum dots on InP (001)", *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 23, no. 4, p. 1741, 2005.

201. M. Grundmann, O. Stier et D. Bimberg, "InAs/GaAs pyramidal quantum dots: strain distribution, optical phonons, and electronic structure", *Physical Review B*, vol. 52, no. 16, p. 11969, 1995.

202. J. F. Girard, C. Dion, P. Desjardins, C. N. Allen, P. J. Poole *et coll.*, "Tuning of the electronic properties of self-assembled InAs/InP(001) quantum dots by rapid thermal annealing", *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 17, p. 3382, 2004.

203. J. A. del Alamo et T. Mizutani, "Rapid thermal annealing of InP using GaAs and InP proximity caps", *Journal of Applied Physics*, vol. 62, no. 8, p. 3456, 1987.

204. P. H. Tomlins et R. K. Wang, "Theory, developments and applications of optical coherence tomography", *Journal of Physics D*, vol. 38, no. 15, p. 2519, 2005.

205. A. W. Sainter, T. A. King et M. R. Dickinson, "Effect of target biological tissue and choice of light source", *Journal of Biomedical Optics*, vol. 9, no. 1, p. 193, 2004.

206. Y. Zaatar, J. Bechara, A. Khoury, D. Zaouk, and J.-P. Charles, "Diode laser sensor for process control and environmental monitoring", in *Proceedings of the 7th International Energy Conference ENERGEX'98*, p. 107, 2000.

207. E. Towe et D. Pan, "Semiconductor quantum-dot nanostructures: their application in a new class of infrared photodetectors", *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 6, no. 3, p. 408, 2000.

208. B. J. Riel, K. Hinzer, S. Moisa, J. Fraser, P. Finnie *et coll.*, "InAs/GaAs(100) self-assembled quantum dots: Arsenic pressure and capping effects", *Journal of Crystal Growth*, vol. 236, no. 1-3, p. 145, 2002.

209. D. Nie, T. Mei, C. D. Xu et J. R. Dong, "Halftoning band gap of InAs/InP quantum dots using inductively coupled argon plasma-enhanced intermixing", *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 13, p. 131103, 2006.

210. S. Barik, H. H. Tan et C. Jagadish, "Proton implantation-induced intermixing of InAs/InP quantum dots", *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 22, p. 223101, 2006.

211. C. Dion, P. Desjardins, M. Chicoine, F. Schiettekatte, P. J. Poole *et coll.*, "Drastic ion-implantation-induced inter-mixing during the annealing of self-assembled InAs/InP(001) quantum dots", *Nanotechnology*, vol. 18, no. 1, p. 15404, 2007.

212. S. Barik, H. H. Tan et C. Jagadish, "High temperature rapid thermal annealing of phosphorous ion implanted InAsInP quantum dots", *Applied Physics Letters* , vol. 90, no. 9, p. 093106, 2007.

213. C. Dion, P. J. Poole, S. Raymond, P. Desjardins et F. Schiettekatte, "Tuning of the electronic properties of self-assembled InAs/InP(001) quantum dots using grown-in defect mediated intermixing", *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 13, p. 131905, 2006.

214. J. H. Marsh, "The role of monolithic integration in advanced laser products", *Journal of Crystal Growth*, vol. 288, no. 1, p. 2, 2006.

215. J. Nah et P. Likamwa, "Monolithically integrated all-optical switch using quantum well intermixing", *Optical and Quantum Electronics*, vol. 38, no. 7, p. 567, 2006.

216. C. Cornet, C. Levallois, P. Caroff, H. Folliot, C. Labbe *et coll.*, "Impact of the capping layers on lateral confinement in InAs/InP quantum dots for 1.55 μm laser applications studied by magnetophotoluminescence", *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 23, p. 233111, 2005.

217. P. Dreszer, W. M. Chen, K. Seendripu, J. A. Wolk, W. Walukiewicz *et coll.*, "Phosphorus antisite defects in low-temperature InP", *Physical Review B*, vol. 47, no. 7, p. 4111, 1993.

218. W. P. Gillin, D. J. Dunstan, K. P. Homewood, L. K. Howard et B. J. Sealy, "Interdiffusion in InGaAs/GaAs quantum well structures as a function of depth", *Journal of Applied Physics*, vol. 73, no. 8, p. 3782, 1993.

219. O. M. Khreis, "Interdiffusion and the strain effect in pseudomorphic quantum well heterostructures", *Solid State Communications*, vol. 132, no. 11, p. 767, 2004.

220. H. Peyre, F. Alsina, J. Camassel, J. Pascual et R. W. Glew, "Thermal stability of InGaAs/InGaAsP quantum wells", *Journal of Applied Physics*, vol. 73, no. 8, p. 3760, 1993.

221. W. P. Gillin, S. S. Rao, I. V. Bradley, K. P. Homewood, A. D. Smith *et coll.*, "Vacancy controlled interdiffusion of the group V sublattice in strained InGaAs/InGaAsP quantum wells", *Applied Physics Letters*, vol. 63, no. 6, p. 797, 1993.

222. H. J. Chu et J. Wang, "Strain distribution in arbitrarily shaped quantum dots with nonuniform composition", *Journal of Applied Physics*, vol. 98, no. 3, p. 034315, 2005.

223. V.-G. Stoleru, D. Pal et E. Towe, "Self-assembled (In,Ga)As/GaAs quantum-dot nanostructures: strain distribution and electronic structure", *Physica E*, vol. 15, no. 3, p. 131, 2002.

224. A. Yelon, B. Movaghar et R. S. Crandall, "Multi-Excitation Entropy: Its Role in Thermodynamics and Kinetics", *Reports on Progress in Physics*, vol. 69, no. 4, p. 1145, 2006.

225. J. L. Harris, A. C. Bryce, O. P. Kowalski et J. H. Marsh, "1.3 μm single-mode extended cavity GaInNAs lasers produced using a sputtered $SiO_2$ quantum well intermixing technique", *Physica Status Solidi C*, vol. 3, no. 3, p. 399, 2006.

226. R. D. Goldberg, I. V. Mitchell, P. Poole, D. Labrie, H. Lafontaine *et coll.*, "Ion beam intermixing of semiconductor heterostructures for optoelectronic applications", *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B*, vol. 127-128, p. 418, 1997.

227. T. Surkova, A. Patane, L. Eaves, P. C. Main, M. Henini *et coll.*, "Indium interdiffusion in annealed and implanted InAs/(AlGa)As self-assembled quantum dots", *Journal of Applied Physics*, vol. 89, no. 11, pt.1-2, p. 6044, 2001.

228. C. Carmody, H. H. Tan et C. Jagadish, "Influence of cap layer on implantation induced interdiffusion in InP/InGaAs quantum wells", *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 8, p. 4468, 2003.

229. R. Leon et S. Fafard, "Structural and radiative evolution in quantum dots near the $In_xGa_{1-x}As$/GaAs Stranski-Krastanow transformation", *Physical Review B*, vol. 58, no. 4, p. 1726, 1998.

230. S. K. Ray, K. M. Groom, H. Y. Liu, M. Hopkinson et R. A. Hogg, "Broad-band superluminescent light emitting diodes incorporating quantum dots in compositionally modulated quantum wells", *Japanese Journal of Applied Physics Part 1*, vol. 45, no. 4A, p. 2542, 2006.

231. S. K. Si, D. H. Yeo, H. H. Yoon et S. J. Kim, "Area selectivity of InGaAsP-InP multiquantum-well intermixing by impurity-free vacancy diffusion", *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 4, no. 4, p. 619, 1998.

232. J. E. Haysom, P. G. Piva, P. J. Poole, G. C. Aers, S. Raymond, H. Chen, R. M. Feenstra, S. Charbonneau, and I. V. Mitchell, "Furthering the understanding of quantum well intermixing in InP", in *Proceedings of the International Semiconducting and Insulating Materials Conference*, p. 197, 2000.

233. P. I. Gaiduk, J. L. Hansen et A. N. Larsen, "Monitoring interstitial fluxes by self-assembled nanovoids in ion-implanted Si/SiGe/Si strained structures", *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B*, vol. 230, p. 214, 2005.

234. C. Dion, P. Desjardins, N. Shtinkov, F. Schiettekatte, P. J. Poole *et coll.*, "Effect of grown-in defects on interdiffusion dynamics in InAs/InP quantum dots subjected to rapid thermal annealing", *Journal of Applied Physics*, vol. 103, no. 8, p. 083526, 2008.

235. J. Groenen, G. Landa, R. Carles, P. S. Pizani et M. Gendry, "Tensile and compressive strain relief in $In_xGa_{1-x}As$ epilayers grown on InP probed by Raman scattering", *Journal of Applied Physics*, vol. 82, no. 2, p. 803, 1997.

236. D. Gershoni, H. Temkin, J. M. Vandenberg, S. N. G. Chu, R. A. Hammn *et coll.*, "Type-I to type-II superlattice transition in strained layers on $In_xGa_{1-x}As$ grown on InP", *Physical Review Letters*, vol. 60, no. 5, p. 448, 1988.

237. J. Zhao, J. Chen, Z. C. Feng, J. L. Chen, R. Liu *et coll.*, "Band gap blue shift of InGaAs/InP multiple quantum wells by different dielectric film coating and annealing", *Thin Solid Films*, vol. 498, no. 1-2, p. 179, 2006.

238. D. Nie, T. Mei, X. H. Tang, M. K. Chin, H. S. Djie *et coll.*, "Argon plasma exposure enhanced intermixing in an undoped InGaAsP/InP quantum-well structure", *Journal of Applied Physics*, vol. 100, no. 4, p. 046103, 2006.

239. J. Micallef, E. H. Li et B. L. Weiss, "Effects of interdiffusion on the sub-band-edge structure of $In_{0.53}Ga_{0.47}As$/InP single quantum wells", *Journal of Applied Physics*, vol. 73, no. 11, p. 7524, 1993.

240. A. Lévesque, N. Shtinkov, R. A. Masut et P. Desjardins, "Self-organization of InAs/InP quantum dot multilayers: Pseudo-phase diagram describing the transition from aligned to antialigned structures ", *Physical Review Letters*, vol. 100, no. 4, p. 046101, 2008.

241. P. N. Keating, "Effect of invariance requirements on the elastic strain energy of crystals with application to the diamond structure", *Physical Review*, vol. 145, no. 2, p. 637, 1966.

242. J. L. Martins et A. Zunger, "Bond lengths around isovalent impurities and in semiconductor solid solutions", *Physical Review B*, vol. 30, no. 10, p. 6217, 1984.

243. G. R. Liu et S. S. Q. Jerry, "A finite element study of the stress and strain fields of InAs quantum dots embedded in GaAs", *Semiconductor Science and Technology*, vol. 17, no. 6, p. 630, 2002.

244. J. C. Slater et G. F. Koster, "Simplified LCAO method for the periodic potential problem", *Physical Review*, vol. 94, no. 6, p. 1498, 1954.

245. W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids: The Physics of the Chemical Bond*, New York : Dover, 1989.

246. P. Vogl, H. P. Hjalmarson et J. D. Dow, "A semi-empirical tight-binding theory of the electronic structure of semiconductors", *Journal of the Physics and Chemistry of Solids*, vol. 44, no. 5, p. 365, 1983.

# ANNEXE 1 : Contribution de chacun des auteurs

Afin de mieux situer le jury dans l'évaluation de ma thèse, la présente annexe clarifie ma contribution scientifique par rapport à celle des autres auteurs pour chacun des articles présentés.

## Article 1

**C. Dion**, P. Desjardins, N. Shtinkov, M. D. Robertson, F. Schiettekatte, P. J. Poole, and S. Raymond, « Intermixing during growth of InAs self-assembled quantum dots on InP: A photoluminescence and tight-binding investigation », *Physical Review B*, vol. 77, no. 7, p. 075338, 2008.

Pour ce travail, j'ai participé à la fois à la prise des mesures expérimentales, réalisé l'ensemble de l'analyse des résultats expérimentaux et théoriques, procédé à la mise en forme et l'interprétation des résultats, effectué la recherche bibliographique et rédigé le premier jet de l'article. La croissance des échantillons a été effectuée par M. Philip Poole. J'ai fait la caractérisation par PL des échantillons à 77 K, tandis que la caractérisation des échantillons à 4 K a été effectuée par Dr. Jacques Lefebvre du Conseil National de Recherche du Canada à Ottawa. La caractérisation TEM, ainsi que la modélisation des contrastes ont été effectuées par Prof. Michael Robertson. J'ai effectué l'ensemble des calculs en employant le modèle de liaisons fortes développé par Dr. Nikolay Shtinkov. Enfin, Messieurs Patrick Desjardins, Sylvain Raymond et François Schiettekatte, respectivement mon directeur et co-directeurs de recherche, m'ont supervisée durant ces travaux et la rédaction de l'article.

**Article 2**

**C. Dion**, P. J. Poole, S. Raymond, P. Desjardins, and F. Schiettekatte, « Tuning of the electronic properties of self-assembled InAs/InP(001) quantum dots using grown-in defect mediated intermixing », *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 13, p. 131905, 2006.

Pour ce travail, j'ai participé à la fois à la prise des mesures expérimentales, réalisé l'ensemble de l'analyse des résultats expérimentaux, procédé à la mise en forme et l'interprétation des résultats, effectué la recherche bibliographique et rédigé le premier jet de l'article. D'un point de vue expérimental, la croissance des échantillons a été effectuée par Dr. Philip Poole. J'ai fait l'ensemble des traitements des recuits thermiques ainsi que la caractérisation par PL des échantillons. La gravure des échantillons a été effectuée par Dr. Andrew Bezinger du Conseil National de Recherche du Canada à Ottawa. Finalement, Messieurs Patrick Desjardins, Sylvain Raymond et François Schiettekatte, respectivement mon directeur et co-directeurs de recherche, m'ont supervisée durant ces travaux et la rédaction de l'article.

**Article 3**

**C. Dion**, P. Desjardins, N. Shtinkov, F. Schiettekatte, P.J. Poole, and S. Raymond, « Effects of grown-in defects on interdiffusion dynamics in InAs/InP(001) quantum dots subjected to rapid thermal annealing », *Journal of Applied Physics*, vol. 103, no. 8, p. 083526, 2008.

Pour ce travail, j'ai participé à la fois à la prise des mesures expérimentales, réalisé l'ensemble de l'analyse des résultats expérimentaux et théoriques, procédé à la mise en forme et l'interprétation des résultats, effectué la recherche bibliographique et rédigé la première version de l'article. D'un point de vue expérimental, la croissance des échantillons a été effectuée par Dr. Philip Poole. J'ai fait l'ensemble des traitements des recuits thermiques ainsi que la caractérisation par PL des échantillons. D'un point de vue théorique, j'ai effectué l'ensemble des calculs en employant un modèle de liaisons fortes développé par Dr. Nikolay Shtinkov. J'ai développé le modèle cinétique de diffusion en plus de l'appliquer à l'analyse de l'ensemble des résultats expérimentaux. Enfin, Messieurs Patrick Desjardins, Sylvain Raymond et François Schiettekatte, respectivement mon directeur et co-directeurs de recherche, m'ont supervisée durant ces travaux et la rédaction de l'article.

**Article 4**

**C. Dion**, P. Desjardins, M. Chicoine, F. Schiettekatte, P.J. Poole, and S. Raymond, « Drastic ion-implantation-induced inter-mixing during the annealing of self-assembled InAs/InP(001) quantum dots », *Nanotechnology*, vol. 18, no. 1, p. 15404, 2007.

Pour ce travail, j'ai participé à la fois la prise des mesures expérimentales, réalisé l'ensemble de l'analyse des résultats expérimentaux, procédé à la mise en forme et l'interprétation des résultats, effectué la recherche bibliographique et rédigé le premier jet de l'article. J'ai personnellement effectué la croissance épitaxiale des échantillons MOVPE, tandis que Dr. Philip Poole a fait la croissance des échantillons CBE. Les implantations ioniques ont été effectuées par Dr. Martin Chicoine et moi-même. J'ai fait l'ensemble des traitements des recuits thermiques ainsi que la caractérisation par PL des échantillons. Finalement, Messieurs Patrick Desjardins, Sylvain Raymond et François Schiettekatte, respectivement mon directeur et co-directeurs de recherche, m'ont supervisée durant ces travaux et la rédaction de l'article.

**Article 5**

**C. Dion**, P. Desjardins, M. Chicoine, F. Schiettekatte, M.D. Robertson, P.J. Poole, X. Wu, and S. Raymond, « Vacancy-mediated intermixing in InAs/InP(001) quantum dots subjected to ion implantation damage », *Journal of Applied Physics* (soumis le 30 avril 2008, accepté le 24 juin 2008).

Pour ce travail, j'ai participé à la fois à la conception des échantillons, effectué la prise des mesures expérimentales, réalisé l'ensemble de l'analyse des résultats expérimentaux, procédé à la mise en forme et l'interprétation des résultats, réalisé la recherche bibliographique et rédigé le premier jet de l'article. La croissance des échantillons a été effectuée par Dr. Philip Poole. J'ai fait les traitements de gravure chimiques, assistée par Dr. Pedro Barrios du Conseil National de Recherche du Canada à Ottawa. Les implantations ioniques ont été effectuées par Dr. Martin Chicoine et moi-même. J'ai effectué l'ensemble des traitements des recuits thermiques ainsi que la caractérisation par PL des échantillons. M. Thomas Morrison et moi-même avons accompli la préparation des spécimens STEM sous la supervision de Prof. Michael Robertson. La caractérisation des échantillons par STEM a été effectuée par Dr. Xiaohua Wu du Conseil National de Recherche du Canada à Ottawa. Finalement, Messieurs Patrick Desjardins, Sylvain Raymond et François Schiettekatte, respectivement mon directeur et co-directeurs de recherche, m'ont supervisée durant ces travaux et la rédaction de l'article.

# ANNEXE 2 : Généralités sur la croissance épitaxiale et description des échantillons

## *A2.1 Croissance épitaxiales de BQ InAs/InP*

Tel qu'exposé à la section 1.4.1, les BQ InAs/InP sont obtenues par auto-assemblage lors de l'hétéroépitaxie de l'InAs sur l'InP. Le Tableau A2.1 présente la séquence généralement utilisée pour la fabrication de ces structures. Tout d'abord, on procède à un recuit du substrat sous ambiance de phosphore afin de libérer les impuretés à la surface. Le dépôt débute par la croissance d'une couche tampon d'InP par l'introduction simultanée des sources de phosphore et d'indium. Ceci est suivi d'une interruption de la croissance en surpression d'élément V ($t_P$) afin de lisser la surface. Après, les résidus de phosphore sont purgés pendant quelques secondes ($t_{vent}$). Les sources d'indium et d'arsenic sont ensuite injectées simultanément dans la chambre pour faire croître la couche InAs. L'auto-assemblage de InAs en îlots tridimentionnel survient au cours d'une interruption de la croissance sous atmosphère d'arsenic ($t_{As}$). Il y a une purge des résidues d'arsenics ($t_{vent}$) et ensuite croissance de la couche encapsulante d'InP par l'introduction simultanée des sources de phosphore et d'indium.

| Sources | Couches | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | InP | | | InAs | | | InP |
| As | | | | | | | | |
| P | | | | | | | | |
| In | | | | | | | | |
| | Recuit | | $t_P$ | $t_{vent}$ | $t_{InAs}$ | $t_{As}$ | $t_{vent}$ | |

Tableau A2.1 : Séquence d'incorporation des sources lors de la croissance de BQ InAs/InP.

Les échantillons utilisés dans le cadre de cette thèse ont été fabriqués soit par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOCVD) dans le laboratoire d'épitaxie et de caractérisation des semi-conducteurs III-V de l'École Polytechnique de Montréal ou par épitaxie par jets chimiques (CBE) dans les laboratoires de l'Institut des Sciences des Microstructures au Conseil National de Recherches Scientifiques du Canada à Ottawa. Dans les lignes qui suivent nous allons brièvement exposer leur mode de fonctionnement et quelques unes des particularités de ces systèmes.

### A2.1.1 Le procédé MOCVD

Dans le procédé MOCVD, des précurseurs gazeux organométalliques (OM) dilués dans un gaz porteur d'hydrogène purifié sont transportés au-dessus d'un substrat chauffé sur lequel il y a croissance épitaxiale. Les sources organométalliques employées pour la synthèse d'InAs et d'InP sont généralement le triméthylindium (TMIn), le terbutylarsine (TBAs) et le terbutylphosphine (TBP). À température ambiante, les OM sont sous forme liquide ou solide et possèdent de grandes pressions de vapeur. Pour la croissance, ces vapeurs sont récupérées en faisant circuler l'hydrogène dans des enceintes contenant les OM. Sous l'effet de la chaleur à la surface du substrat, il y a décomposition des OM et réactions chimiques menant au dépôt d'une mince couche monocristalline.

Dans ce procédé, la pression à l'intérieur de la chambre de croissance est relativement élevée. Elle peut varier entre 1 et 100 Torr. Le flux total d'hydrogène est typiquement de 3 slm. Les flux typiques pour les précurseurs d'éléments V et III sont de l'ordre de $10^{-6}$ mol $s^{-1}$ $10^{-7}$ mol $s^{-1}$ respectivement, produisant un taux de croissance d'environ 1 μm $h^{-1}$. Afin d'assurer la décomposition des OM et favoriser les processus de croissance, la température du substrat est relativement élevée, soit de l'ordre de 600 °C.

La croissance par MOCVD est très complexe. Il y a couplage entre la thermodynamique du transport de masse et de chaleur avec la cinétique de réaction en phase gazeuse et en surface, ce qui rend difficile la modélisation de la croissance. De

plus, les caractérisations *in-situ* sont pratiquement impossibles dans ce genre de système car (*i*) la pression est trop élevée pour utiliser les techniques de caractérisation utilisant des faisceaux d'électron et (*ii*) le dépôt sur les parois gêne les mesures optiques. Les conditions optimales de croissance sont donc déterminées par la méthode d'essais et erreurs, ce qui est à la fois coûteux en temps et en argent. Néanmoins, des couches d'excellente qualité peuvent être obtenues si le procédé est optimisé.

En évitant l'emploi des technologies du vide et en procurant des taux de croissance relativement rapide, la croissance par MOCVD est considérée comme la technique la plus polyvalente et la moins coûteuse pour la croissance de couches minces de composés semi-conducteurs. Par conséquent, la technique MOCVD satisfait convenablement les exigences élevées du monde industriel.

### A2.1.2 Le procédé CBE

Dans le procédé CBE, à la fois des précurseurs gazeux OM et des molécules élémentaires (atomes, dimères) sont dirigés au-dessus d'un substrat chauffé sur lequel il y a croissance épitaxiale. Les molécules élémentaires proviennent généralement de sources gazeuses qui sont décomposées avant leur entrée dans la chambre de croissance dans des cellules de crackage chauffées à haute température (~850 °C). Pour la croissance d'InAs et d'InP, l'arsine et la phosphine sont utilisées afin de produire $As_2$ et le $P_2$ respectivement. Les éléments du groupe III quant à eux proviennent de sources OM qui sont rapidement chauffée (~90 °C) afin de produire des vapeurs. Le flux de vapeurs est contrôlé puis dirigé vers la chambre de croissance. Des taux de croissance allant de 0.2 à 1 $\mu m\ h^{-1}$ peuvent être obtenus.

À la grande différence du MOCVD, le CBE est un procédé se déroulant dans un environnement à pression réduite (~ $10^{-4}$ Torr), ce qui permet aux molécules et OM de se déplacer aisément vers le substrat (milieu faiblement collisionnel), sans avoir recourt à un

gaz porteur. La décomposition des OM et les réactions chimiques menant à la formation de couche minces sont initiées à la surface de l'échantillon, qui est maintenu à une température d'environ 500 °C. Cette température est considérablement inférieure à celle utilisée pour la croissance par MOCVD afin d'assurer un bon « collage » (i.e. un faible taux de désorption) des molécules incidentes à la surface.

La croissance par CBE est relativement moins complexe que celle par MOCVD, principalement dû au fait que les éléments du groupe V sont déjà sous forme élémentaires lors des réactions de surface. Puisque système est sous vide, les caractérisations *in-situ* sont possibles, permettant ainsi des études élaborées sur les processus de croissance, d'où l'intérêt de ce procédé pour le monde de la recherche.

## A2.2 Description des échantillons

Dans cette section, nous détaillons les paramètres de croissance de chaque échantillon utilisé dans le cadre de cette thèse. En ce qui a trait aux structures crues par MOCVD, la fiche de dépôt explicite les valeurs des paramètres de croissance important, par exemple la pression dans le réacteur, les débits et températures des gaz ainsi que la température du réacteur. Dans la section « observations » y sont annotés les temps des différentes séquences de croissance. En ce qui concerne les échantillons crus par CBE, les paramètres annotés sont le pourcentage de pression (ou flux) relatif à la valeur maximale pour chacun des éléments, le temps et la température. L'injection de TMIn est évaluée en terme de pression dont le maximum est 1 Torr. Quant à l'arsine et la phosphine, le flux de particules est ajusté par des régulateurs de débit dont les maximums sont respectivement de 5 sccm et 30 sccm.

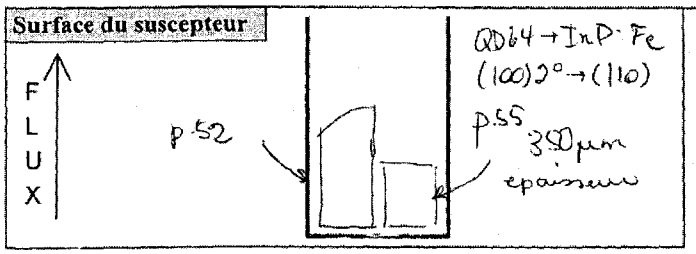
## A2.2.1 Structures MOCVD

### +MOCVD - FICHE DE DÉPÔT

| Général | Date | 15/09/03 | Opérateur(s) | CD et AL |
|---|---|---|---|---|

| Échantillon | Nom | QD064 | Structure | InP/InAs/InP/InP:Fe (2°off) |
|---|---|---|---|---|
| Objectif(s) de l'expérience | Refaire QD63 mais avec 200 nm d InP cap. (pour Implantation). | | | |

**Surface du suscepteur**




| Réacteur | | Suscepteur | |
|---|---|---|---|
| État | 3 | État | 0 |
| # | 6 | # | |

| Source d'hydrogène | |
|---|---|
| P1 (torrs) | 1245 - 1262 |
| Pdét. (psi) | 51 |
| Bleed (slm) | 1/2 tour |

| Durée des étapes | |
|---|---|
| Prépurge | |
| Recuit suscepteur | 20 |
| Passivation suscepteur | 20 min |
| Recuit sous TBP/TBAs | |
| **Dépôt sur échantillon** | |
| Postpurge | |

| Conditions de croissance | |
|---|---|
| Débit RUN (slm) | 2,89 |
| Débit VENT (slm) | 1,00 |
| Débit total dans réacteur (slm) | 3,00 |
| Pression dans réacteur (torrs) | 40 Torr |
| Température du suscepteur (°C) | 500°C/600°C InAs InP. |

| Précurseurs | TMIn | TBP | TMGa | TBAs | DMHy | DEZn | $Si_2H_6$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Température du barboteur (°C) | 18 | 6.0 | | 10 | | | XXX |
| Débit A ou Cab (sccm) | 70 | 30 | | 10 | | | |
| Débit Dilution (sccm) | XXX | XXX | | | XXX | | |
| Débit Vent (sccm) | XXX | XXX | | | XXX | | |
| Durée d'utilisation | 46:30 | 48:18 | | 41:56 | | | |

**Remarques/Observations**

Epais on $O_2$ 122-123 %

0 TMIn ↑
3:58 TBP ↑
5:10 TBAs ↑
7:44 Recuit sous P
17:44 InP tampon
27:44 Transition 500°C
28:33 Dot (InP 500°C/Dot/InP 500)
30:55 Transition 600°C
31:36 Cap (200 nm)
46:03 fin

46:30 TMIn ↓
52:16 TBP ↓
47:06 TBAs ↓

### A2.2.2 Structures CBE

Run # 01-042 Growth file name InPLT

Growth by: Philip Structure type Test structure

SET POINTS

| Material | B/E | N | Ga | In | As1 | As2 | P | dopants n | dopants p | Time | Ts |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| InP | | | | 53 | | | 15 | | | 18' | 438/ |
| InP | | | | r37.9 | | | 15 | | | 2' | 440 |
| InAs | | | | 37.9 | | 40 | | | | 6" | 440 |
| | | | | | | 40 | | | | 30" | 440 |
| | | | | | | | | | | 5" | 440 |
| InP | | | | 53 | | | 15 | | | 6' | 440 |
| | | | | | | | 15 | | | 5' | r390 |
| | | | | | | | 15 | | | 2' | 380 |
| InP | | | | 99.9 | | | 15 | | | 41'20" | 378/ |
| | | | | | | | 15 | | | 2' | r424 |
| | | | | | | | 15 | | | 2' | 424/ |
| GaInAs | | | 60 | 54 | | 80 | | | | 1'40" | 434/ |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |

**Sample** 01-042 **Structure Type** Quantum dots

**Growth Date** 13/02/01 **Project** E10

| Material | # | Thickness | Doping | Ga % | As % | Strain % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *Epitaxial Surface of wafer* | | | | | | |
| InGaAs | | 280 Å | Undoped | 47 | 100 | 0 |
| InP LT | | 7580 Å | Undoped | 0 | 0 | 0 |
| InP | | 400 Å | Undoped | 0 | 0 | 0 |
| InAs | | 9 Å | Undoped | 0 | 100 | -3.1 |
| InP | | 1200 Å | Undoped | 0 | 0 | 0 |
| SUBSTRATE | | | | | | |

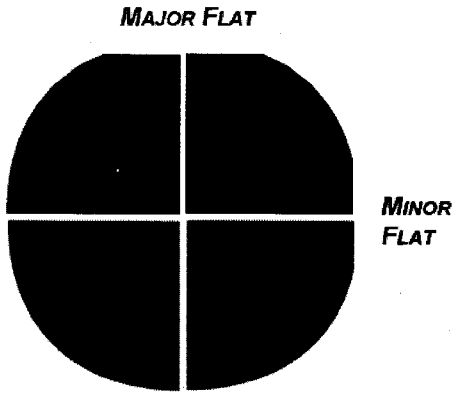
**Characterisation Performed** ☐ *X-RAY* ☐ *PL* ☐ *SIMS* ☒ *TEM/SEM*

**Comments**

6 seconds of InAs @ 37.9% TMI
35 sec growth interruption
Not Trimmed

AsH3#2 @ 40%

DRS @ 500°C for dot growth + InGaAs cap,
450°C for LT-InP




**Wafer** InP:S (n-type)

**Run #** 00-110 **Growth file name** Dots

**Growth by:** Philip **Structure type** Test structure

**SET POINTS**

| Material | B/E | N | Ga | In | As1 | As2 | P | dopants n | dopants p | Time | Ts |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| InP | | | | 37.9 | | | 15 | | | 15' | 491/ |
| InAs | | | | 37.9 | 20 | | | | | 6" | 498 |
| | | | | | 20 | | | | | 30" | 499 |
| | | | | | | | | | | 5" | 499 |
| InP | | | | 37.9 | | | 15 | | | 10' | 499/ |

**Sample** 00-110 **Structure Type** Quantum dots

**Growth Date** 18/07/00 **Project** E10

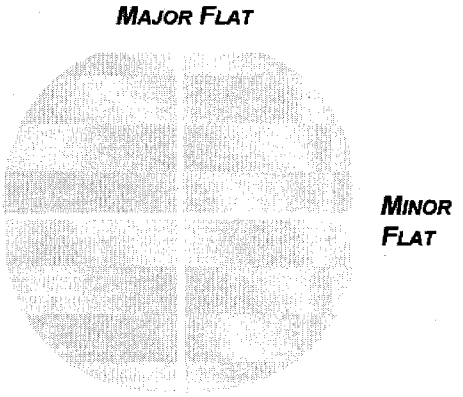
| Material | # | Thickness | Doping | Ga % | As % | Strain % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *Epitaxial Surface of wafer* | | | | | | |
| InP | | 1000Å | Undoped | 0 | 0 | 0 |
| InAs | | 9Å | Undoped | 0 | 100 | 3.8 |
| InP | | 1200Å | Undoped | 0 | 0 | 0 |
| SUBSTRATE | | | | | | |

**Characterisation Performed** ☐ *X-RAY* ☐ *PL* ☐ *SIMS* ☐ *TEM/SEM*

**Comments**

6 seconds of InAs
35 sec growth interruption

pyro @ 480C




**Wafer** InP:S (n-type)

**Run #** 01-145 **Growth file name** Dot4

**Growth by:** Philip **Structure type** Test structure

**SET POINTS**

| Material | B/E | N | Ga | In | As1 | As2 | P | dopants n | dopants p | Time | Ts |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| InP | | | | 53 | | | 15 | | | 10' | 4668 |
| InP | | | | r37.9 | | | 15 | | | 5' | 468/ |
| InAs | | | | 37.9 | | 80 | | | | 6" | 467 |
| | | | | | | 80 | | | | 30" | |
| | | | | | | | | | | 5" | |
| InP | | | | 70 | | | 15 | | | 2' | 467 |
| InP | | | | 70 | | | 15 | | | 5' | 467 |

**Sample** 01-145 **Structure Type** Dot

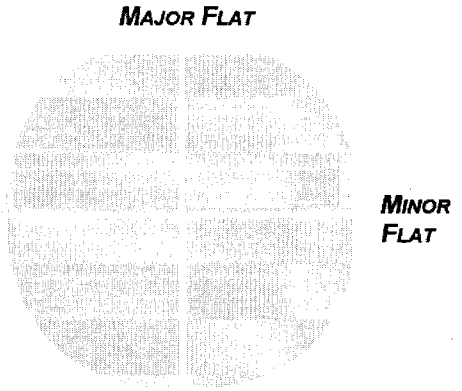
**Growth Date** 12/07/01 **Project**

| Material | # | Thickness | Doping | Ga % | As % | Strain % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *Epitaxial Surface of wafer* | | | | | | |
| InP | | 80 nm | Undoped | 0 | 0 | 0 |
| InP | | 16 nm | Undoped | 0 | 0 | 0 |
| InAs | | 3 ML | Undoped | 0 | 100 | -3.1 |
| InP | | 140 nm | Undoped | 0 | 0 | 0 |
| SUBSTRATE | | | | | | |

**Characterisation Performed** ☐ *X-RAY* ☒ *PL* ☐ *SIMS* ☐ *TEM/SEM*

**Comments**

InP cap layer directly on top of dots grown at 2.68 Å/s




**Wafer** InP:Fe (S.I.)

Run # 01-147 Growth file name Dot4

Growth by: Philip Structure type Test structure

SET POINTS

| Material | B/E | N | Ga | In | As1 | As2 | P | dopants n | dopants p | Time | Ts |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| InP | | | | 53 | | | 15 | | | 10' | 496/ |
| InP | | | | r37.9 | | | 15 | | | 5' | 498/ |
| InAs | | | | 37.9 | | 80 | | | | 6" | 499 |
| | | | | | | 80 | | | | 30" | |
| | | | | | | | | | | 5" | |
| InP | | | | 37.9 | | | 15 | | | 4'43" | 499 |
| InP | | | | 70 | | | 15 | | | 5' | 499/ |

**Sample** 01-147 **Structure Type** Dot

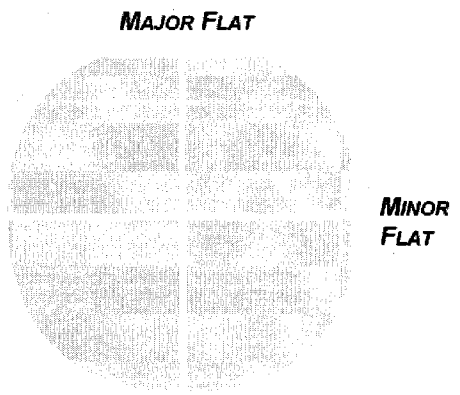
**Growth Date** 13/07/01 **Project**

| Material | # | Thickness | Doping | Ga % | As % | Strain % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *Epitaxial Surface of wafer* | | | | | | |
| InP | | 80 nm | Undoped | 0 | 0 | 0 |
| InP | | 16 nm | Undoped | 0 | 0 | 0 |
| InAs | | 3 ML | Undoped | 0 | 100 | -3.1 |
| InP | | 140 nm | Undoped | 0 | 0 | 0 |
| SUBSTRATE | | | | | | |

**Characterisation Performed** ☐ *X-RAY* ☒ *PL* ☐ *SIMS* ☐ *TEM/SEM*

**Comments**

InP cap layer directly on top of dots grown at 1.08 Å/s




**Wafer** InP:Fe (S.I.)

**Run #** 01-148 **Growth file name** Dot4

**Growth by:** Philip **Structure type** Test structure

**SET POINTS**

| Material | B/E | N | Ga | In | As1 | As2 | P | dopants n | dopants p | Time | Ts |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| InP | | | | 53 | | | 15 | | | 10' | 450/ |
| InP | | | | r37.9 | | | 15 | | | 5' | 451 |
| InAs | | | | 37.9 | | 80 | | | | 6" | 451 |
| | | | | | | 80 | | | | 30" | |
| | | | | | | | | | | 5" | |
| InP | | | | 20 | | | 15 | | | 11'53" | 451/ |
| InP | | | | 70 | | | 15 | | | 5' | 452 |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |

**Sample** 01-148 **Structure Type** Dot

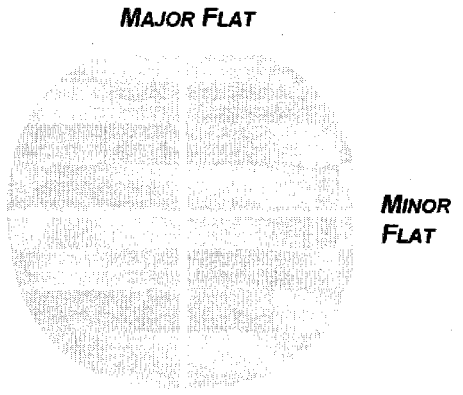
**Growth Date** 13/07/01 **Project**

| Material | # | Thickness | Doping | Ga % | As % | Strain % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *Epitaxial Surface of wafer* | | | | | | |
| InP | | 80 nm | Undoped | 0 | 0 | 0 |
| InP | | 16 nm | Undoped | 0 | 0 | 0 |
| InAs | | 3 ML | Undoped | 0 | 100 | -3.1 |
| InP | | 140 nm | Undoped | 0 | 0 | 0 |
| **SUBSTRATE** | | | | | | |

**Characterisation Performed** ☐ *X-RAY* ☒ *PL* ☐ *SIMS* ☐ *TEM/SEM*

**Comments**

InP cap layer directly on top of dots grown at 0.429 Å/s




**Wafer** InP:Fe (S.I.)

**Run #** 02-169 **Growth file name** Dot

**Growth by:** Philip **Structure type** Test structure

**SET POINTS**

| Material | B/E | N | Ga | In | As1 | As2 | P | dopants n | dopants p | Time | Ts |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| InP | | | | 30r53 | | | 17.5 | | | 5' | |
| InP | | | | 53 | | | 17.5 | | | 10' | |
| InP | | | | r37.9 | | | 17.5 | | | 5' | |
| InAs | | | | 37.9 | | 20 | | | | 6" | |
| | | | | | | 20 | | | | 1' | |
| InP | | | | 53 | | | 17.5 | | | 10' | |
| InP | | | | r37.9 | | | 17.5 | | | 5' | 430 |
| InAs | | | | 37.9 | | 20 | | | | 6" | |

**Sample** 02-169 **Structure Type** QD

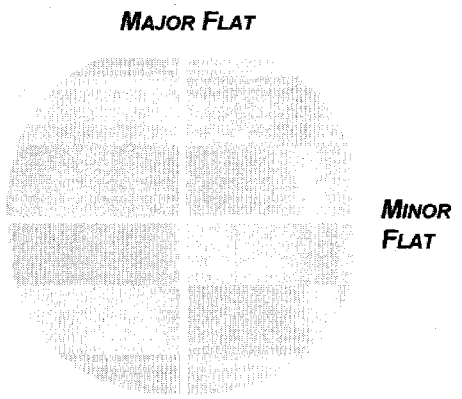
**Growth Date** 09/10/02 **Project** E20

| Material | # | Thickness | Doping | Ga % | As % | Strain % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *Epitaxial Surface of wafer* | | | | | | |
| | | | | | | |
| InAs | | 2.2 ML | Undoped | 0 | 100 | -3.1 |
| InP | | 148 nm | Undoped | 0 | 0 | 0 |
| InAs | | 2.2 ML | Undoped | 0 | 100 | -3.1 |
| InP | | 188 nm | Undoped | 0 | 0 | 0 |
| **SUBSTRATE** | | | | | | |

**Characterisation Performed** ☐ *X-RAY* ☒ *PL* ☐ *SIMS* ☐ *TEM/SEM*

**Comments**

20% AsH3 for dots




**Wafer** InP:Fe (S.I.)

**Run #** 05-041 **Growth file name** 05-041

**Growth by:** Philip **Structure type** Test structure

**SET POINTS**

| Material | B/E | N | Ga | In | As1 | As2 | P | dopants n | dopants p | Time | Ts |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| InP | | | | 30r67 | | | 20 | | | 1' | 515 |
| InP | | | | 67 | | | 20 | | | 10' | 515 |
| InP | | | | 45 | | | 20 | | | 1'30" | 515 |
| | | | | | | | | | | 3" | 515 |
| InAs | | | | 45 | | 40 | | | | 6" | 515 |
| AsH3 | | | | | | 40 | | | | 25" | 515 |
| InP | | | | 45 | | | 20 | | | 5' | 515 |
| InP | | | | 90 | | | 20 | | | 3' | r500 |
| InP | | | | 90 | | | 20 | | | 46' | 500 |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |

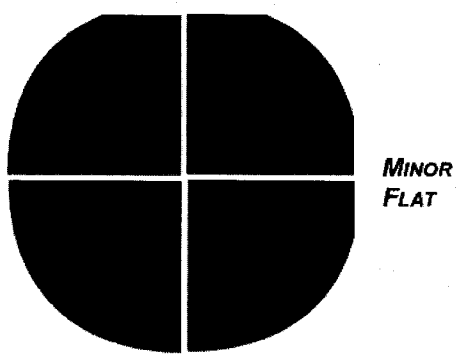
**Sample** 05-041 **Structure Type** QD

**Growth Date** 14/11/05 **Project**

| Material | # | Thickness | Doping | Ga % | As % | Strain % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *Epitaxial Surface of wafer* | | | | | | |
| InP | | 823 nm | Undoped | 0 | 0 | 0 |
| InAs | | 2.16 ML | Undoped | 0 | 100 | -3.1 |
| InP | | 128 nm | Undoped | 0 | 0 | 0 |
| SUBSTRATE | | | | | | |

**Characterisation Performed** ☐ *X-RAY* ☒ *PL* ☐ *SIMS* ☐ *TEM/SEM*

**Comments**




**Wafer** InP:Fe (S.I.)

**Run #** 06-187 **Growth file name** 06-187

**Growth by:** Philip **Structure type** Other Device

**SET POINTS**

| Material | B/E | N | Ga | In | As1 | As2 | P | dopants n Si | dopants p Be | Time | Ts |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| InP | | | | 60 | | | 20 | | | 10' | 515 |
| InP | | | | r44 | | | 20 | | | 2' | 515 |
| InP | | | | 44 | | | 20 | | | 1' | 515 |
| InAs | | | | 44 | | 40 | | | | 8" | 515 |
| | | | | | | 40 | | | | 25" | 515 |
| InP | | | | 44 | | | 20 | | | 5' | 515 |
| InP | | | | r60 | | | 20 | | | 1' | 500 |
| InP | | | | 60 | | | 20 | | | 16' | 500 |
| GaInAs | B | 5 | 37 | 55 | | 80 | | | | 23" | 500 |
| InP | E | 5 | | 55 | | | 20 | | | 8'33" | 500 |
| GaInAs | | | 37 | 55 | | 80 | | | | 23" | 500 |
| InP | | | | 60 | | | 20 | | | 20' | 500 |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |

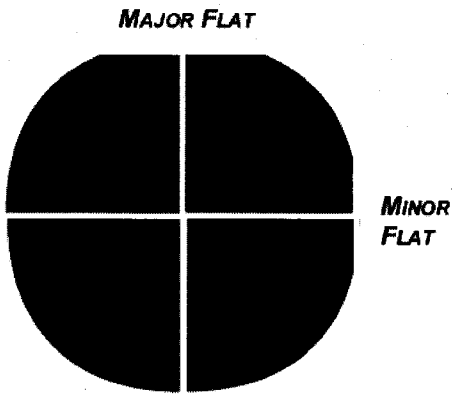
**Sample** 06-187 **Structure Type** QD intermixing

**Growth Date** 27/10/06 **Project**

| Material | # | Thickness | Doping | Ga % | As % | Strain % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *Epitaxial Surface of wafer* | | | | | | |
| InP | | 200 nm | Undoped | 0 | 0 | 0 |
| InGaAs | 6 | 5 nm | Undoped | 25 | 100 | -1.47% |
| InP | 6 | 75 nm | Undoped | 0 | 0 | 0 |
| InP | | 125 nm | Undoped | 0 | 0 | 0 |
| InAs | | 2.86 ML | Undoped | 0 | 100 | -3.1 |
| InP | | 125 nm | Undoped | 0 | 0 | 0 |
| SUBSTRATE | | | | | | |

**Characterisation Performed** ☒ *X-RAY* ☒ *PL* ☐ *SIMS* ☐ *TEM/SEM*

**Comments**




**Wafer** InP:Fe (S.I.)

Run # 06-188 Growth file name 06-188

Growth by: Philip Structure type Other Device

SET POINTS

| Material | B/E | N | Ga | In | As1 | As2 | P | dopants n Si | dopants p Be | Time | Ts |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| InP | | | | 60 | | | 20 | | | 10' | 515 |
| InP | | | | r44 | | | 20 | | | 2' | 515 |
| InP | | | | 44 | | | 20 | | | 1' | 515 |
| InAs | | | | 44 | | 40 | | | | 8" | 515 |
| | | | | | | 40 | | | | 25" | 515 |
| InP | | | | 44 | | | 20 | | | 5' | 515 |
| InP | | | | r60 | | | 20 | | | 1' | 500 |
| InP | | | | 60 | | | 20 | | | 1hr26' | 500 |

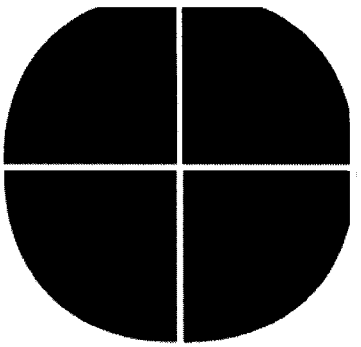
**Sample** 06-188 **Structure Type** QD intermixing

**Growth Date** 30/10/06 **Project**

| Material | # | Thickness | Doping | Ga % | As % | Strain % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *Epitaxial Surface of wafer* | | | | | | |
| InP | | 805 nm | Undoped | 0 | 0 | 0 |
| InAs | | 2.86 ML | Undoped | 0 | 100 | -3.1 |
| InP | | 125 nm | Undoped | 0 | 0 | 0 |
| SUBSTRATE | | | | | | |

**Characterisation Performed** ☐ *X-RAY* ☒ *PL* ☐ *SIMS* ☐ *TEM/SEM*

**Comments**




**Wafer** InP:Fe (S.I.)

# ANNEXE 3 : Détails expérimentaux

## *A3.1 Montages de photoluminescence*

La spectroscopie de photoluminescence est l'une des techniques les plus utilisées dans la caractérisation optique des matériaux semi-conducteurs, ses principaux avantages étant qu'elle est simple à effectuer et qu'elle n'est pas destructive. Elle consiste à exciter à l'aide d'un faisceau laser des porteurs de charge. Les porteurs relaxent vers des niveaux de plus basses énergies pour ensuite se recombiner générant ainsi la luminescence qui est collectée pour fin de caractérisation. La caractérisation optique de nos échantillons a été effectuée à l'IMS au CNRC à Ottawa à l'aide de deux systèmes de PL : un système conventionnel et un système de cartographie. Dans les lignes qui suivent nous allons décrire les détails expérimentaux relatifs à ces différents systèmes.

### A3.1.1 Système de photoluminescence conventionnel

La Figure A3.1 présente le schéma du dispositif expérimental conventionnel de PL utilisé. Deux sources d'excitation sont disponibles sur ce montage : un laser Ti : Saphir Spectra Physics, accordable entre 700-1000 nm, et un laser Nd :$YVO_4$ Millenia à 532 nm. Afin d'obtenir la luminescence, la longueur d'onde du faisceau d'excitation doit être d'énergie supérieure au gap du matériau, ici l'InP ($E_g$ (77K) = 1.4 eV). Le faisceau lumineux est dirigé par un jeu de miroirs sur une lentille qui le focalise sur un échantillon monté à l'intérieur d'un cryostat mis sous vide alimenté à l'azote liquide (77 K). Un secteur tournant (450 Hz) est placé dans le trajet du faisceau d'excitation laser, servant ainsi de référence à un amplificateur à détection synchrone. On peut choisir de positionner le faisceau d'excitation perpendiculairement à la surface ou à un angle de 45°. Dans le premier cas, la lentille à proximité de l'échantillon sert à la fois à la focalisation du faisceau incident et à la collimation de la luminescence. À l'aide d'une caméra CCD et d'un système de lentilles, on peut imager le point focal d'excitation

à la surface de l'échantillon. Connaissant le facteur de grossissement de ce système, nous avons évalué que le diamètre du faisceau focalisé est approximativement de 50 μm. Dans le deuxième cas, le faisceau incident ne sera pas réfléchi selon l'axe de détection, prévenant ainsi les effets parasites du faisceau d'excitation. Ce problème est habituellement résolu dans le cas de l'excitation perpendiculaire en employant un filtre passe-bas à l'entrée du spectromètre.

Le signal de détection est focalisé sur la fente d'entrée d'un spectromètre double CVI Digikrom 240. Des atténuateurs optiques sont habituellement placés à l'entrée du spectromètre afin d'éviter la saturation du détecteur. Les réseaux de dispersion utilisés à l'intérieur du spectromètre sont des réseaux de diffraction blasés à 1000 nm. Les fentes du spectromètre on été fixées à une largeur de 1 mm. Enfin, la résolution spectrale du système a été évaluée à 3,2 nm. À la sortie du spectromètre, on place un détecteur Ge de Northcoast Scientific refroidi à l'azote liquide dont la plage de sensitivité est entre 800 et 1800 nm. Il est à noter que la réponse spectrale du détecteur est compensée par l'efficacité du réseau de diffraction et qu'aucune altération au spectre obtenu n'est nécessaire. Le signal de sortie du détecteur est envoyé à l'amplificateur à détection synchrone de Stanford Research SR810. Cet amplificateur envoie un signal numérique à un ordinateur contrôlant l'acquisition du spectre. L'ordinateur est doté d'un programme faisant une moyenne de l'intensité du signal à une longueur d'onde donnée. En lien avec le spectromètre, l'ordinateur contrôle la longueur d'onde détectée. L'acquisition d'un spectre complet se fait donc par un balayage en longueur d'onde.

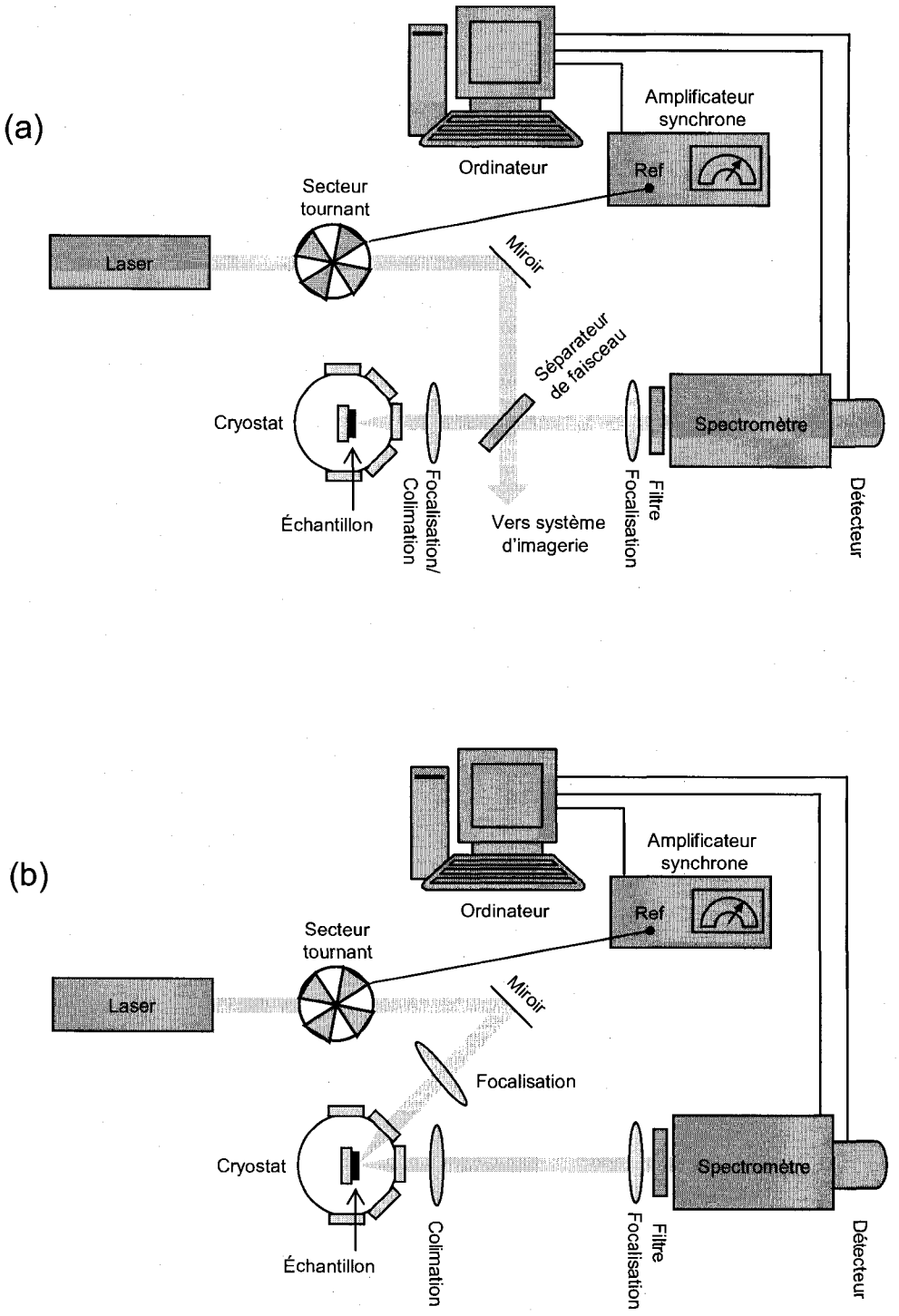



Figure A3.1 : Montage expérimental de photoluminescence à (a) incidence normale et (b) à 45°.

### A3.1.2 Système de cartographie de la photoluminescence

En utilisant le montage décrit à la section A3.1.1, seulement une position sur l'échantillon est analysée. Même si plusieurs points peuvent être mesurés en bougeant manuellement le cryostat, il est difficile de mesurer précisément l'uniformité de la PL sur un échantillon. Afin de vérifier cette caractéristique, nous avons utilisé un système dans lequel l'échantillon est placé à l'intérieur d'un cryostat Joule-Thomson monté sur des plaques de positionnement variable (voir Figure A3.2). Deux moteurs contrôlés par ordinateur via un logiciel d'acquisition de données permettent le déplacement des plaques et donc de la position sondée sur l'échantillon. Dans ce système, le faisceau d'excitation consiste en un laser HeNe à 632.8 nm. Le faisceau d'excitation est incident perpendiculairement à la surface de l'échantillon et collecté via une lentille à grande ouverture numérique. Le diamètre du faisceau focalisé est approximativement de 250 μm. Le signal est dirigé par un système de miroirs puis focalisé sur la fente d'un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR) de BOMEM muni d'un détecteur InGaAs refroidi thermoélectriquement dont la plage de sensitivité est entre 800 et 1800 nm. La réponse spectrale du détecteur est corrigée via le logiciel d'acquisition. Le principal avantage de ce spectromètre par rapport aux spectromètres à réseaux est sa capacité à acquérir l'ensemble du spectre en une seule mesure, ce qui réduit le temps d'acquisition des données. Pour une position donnée, plusieurs spectres sont mesurés puis moyennés afin de réduire le ratio signal/bruit.

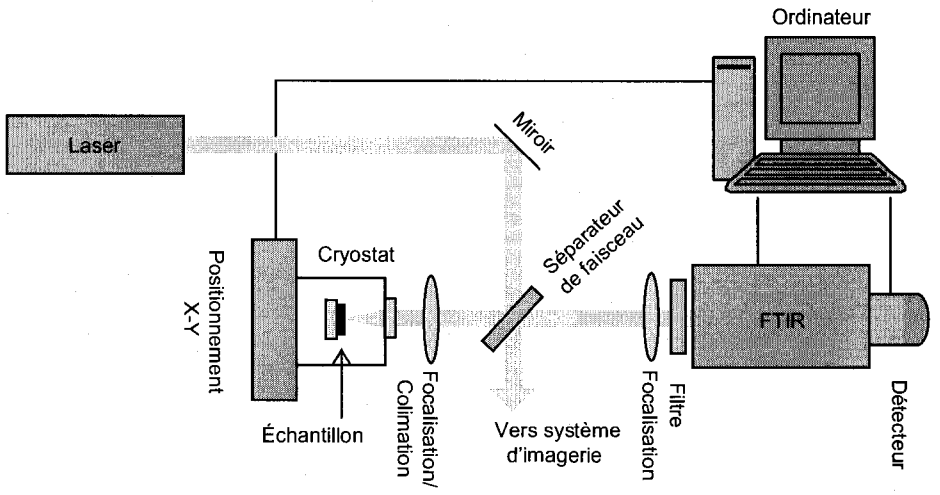



Figure A3.2 : Montage expérimental de cartographie de photoluminescence.

## *A3.2 Recuit thermique*

Le recuit thermique des échantillons est effectué dans un appareil AG Associates Heatpulse 410 qui consiste en un système de chauffage par lampes halogènes. Deux séries de lampes sont situées au dessus et en dessous de la chambre à échantillon. Les murs de cette chambre sont fabriqués en quartz de haute qualité alors que le porte-échantillon consiste en une gaufre de silicium soutenue par un plateau de quartz. Pour éviter la dégradation de la surface des échantillons, ceux-ci sont entourés de pièces de substrat d'InP ou de GaAs selon la composition chimique de la surface de l'échantillon. Lors du recuit, la chambre est maintenue sous atmosphère d'azote d'ultra-haute pureté (type VLSI, 99.9996 %). Une circulation d'eau refroidie ainsi que de l'air comprimé assurent le maintien de la température à l'extérieur de la chambre. La température à l'intérieur du four est mesurée à l'aide d'un thermocouple placé soit en dessous de la gaufre ou imbriqué dans celle-ci. Les différents paramètres du four sont contrôlés par un logiciel et peuvent être variés afin d'obtenir la courbe de recuit désirée. Le type de système décrit ci-haut permet une montée en température linéaire de 70 °C/s et une température plateau constante dans les ± 5 °C. La descente en température est toutefois

non linéaire, variant entre 20 et 80 °C/s. Un exemple de courbe est présenté à la Figure A3.3 pour un recuit à 750 °C.

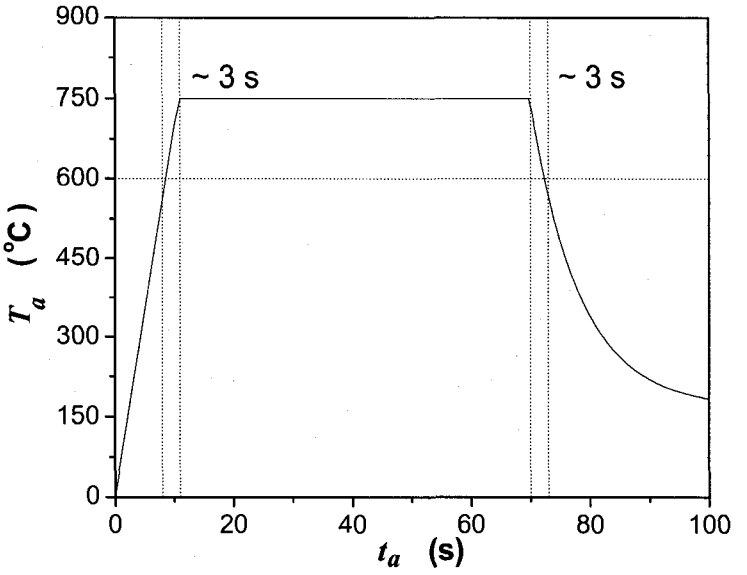



Figure A3.3 : Courbe de température en fonction du temps pour un recuit à 750 °C.

À ce point-ci, il devient pertinent de discuter des effets de rampe sur les résultats obtenus en matière d'interdiffusion. En fait, les rampes de montée et de descente en température induisent un recuit non intentionnel. Par exemple, en se référant à la courbe de température illustrée à la Figure A3.3 pour un recuit à 750 °C et en supposant qu'une température de recuit seuil de 600 °C permet une interdiffusion significative à l'intérieur de l'échantillon, alors il y a près de 6 s de recuit non intentionnel. Dans une série d'expériences de recuits thermiques, les taux de montée et de descente en température sont généralement fixes, ce qui fait en sorte que les effets de rampes sont plus importants plus la température de recuit est élevée. En effectuant des recuits itératifs de temps constant sur un même échantillon, les effets de rampes s'additionnent. Ceci a pour conséquence que, dans le graphique de la longueur de diffusion au carré ($L_I^2$) en fonction du temps ($t_a$), les valeurs de $L_I^2$ obtenues sont augmentées d'un même facteur donnant naissance à une ordonnée à l'origine ($L_{I-0}^2$) non nulle. Considérant un coefficient de

diffusion de l'ordre de ~ $10^{-16}$ $cm^2s^{-1}$ (voir Figure 4.10 (c)) et un temps de recuit non intentionnel de 6 s, on s'attend à des valeurs de $L_{I-0}^2$ de l'ordre de ~ 1 $nm^2$.

La Figure A3.4 illustre les valeurs de $L_I^2$ en fonction de $t_a$ obtenues pour des échantillons contenant des défauts de croissance recuits à différentes températures. Telle que rapportée dans la littérature, la manière commune d'analyser ces résultats pour la détermination des coefficients de diffusion $D$ est par une simple fonction de la forme $L_I^2 = 4\left(c_{\text{int}} / n_0\right) D^{(\text{P-As})} t_a$ (équation (4.3)), où $c_{\text{int}}$ est une constante. Ce modèle implique que les défauts responsables de l'interdiffusion sont à l'équilibre thermodynamique. En utilisant cette approche, on trouve à la Figure A3.4 (a) des valeurs de $L_{I-0}^2$ entre 0.05 et 3 $nm^2$ pour des températures de recuit variant entre 600 et 750 °C. Ces valeurs sont significativement élevées, surtout pour les températures de recuit > 700 °C. Or, tel que nous l'avons démontré à la section 4.3, les défauts responsables de la diffusion dans les échantillons contenant les défauts de croissances ne sont pas à l'équilibre thermodynamique de sorte que le précédent modèle $c_{\text{int}}$ ne constitue pas la bonne approche pour la détermination des valeurs de coefficient de diffusion et de $L_{I-0}^2$. Considérant que les défauts sont hors équilibre, c'est-à-dire que $c_{\text{int}}$ dépend du temps de recuit $t_a$ et de la position $z_{\text{QD}}$ (équation (4.6)), la Figure A3.4 (b) montre que le lissage de nos données est beaucoup plus juste que celui obtenu avec $c_{\text{int}}$ = cte. Les valeurs de $L_{I-0}^2$ déduites de ce modèle sont également plus basses par environ en facteur 2, soient entre 0.05 et 1.5 $nm^2$, ce qui est consistent avec ce que nous avons estimé plus haut ($L_{I-0}^2$ ~ 1 $nm^2$ pour un recuit à 750 °C).

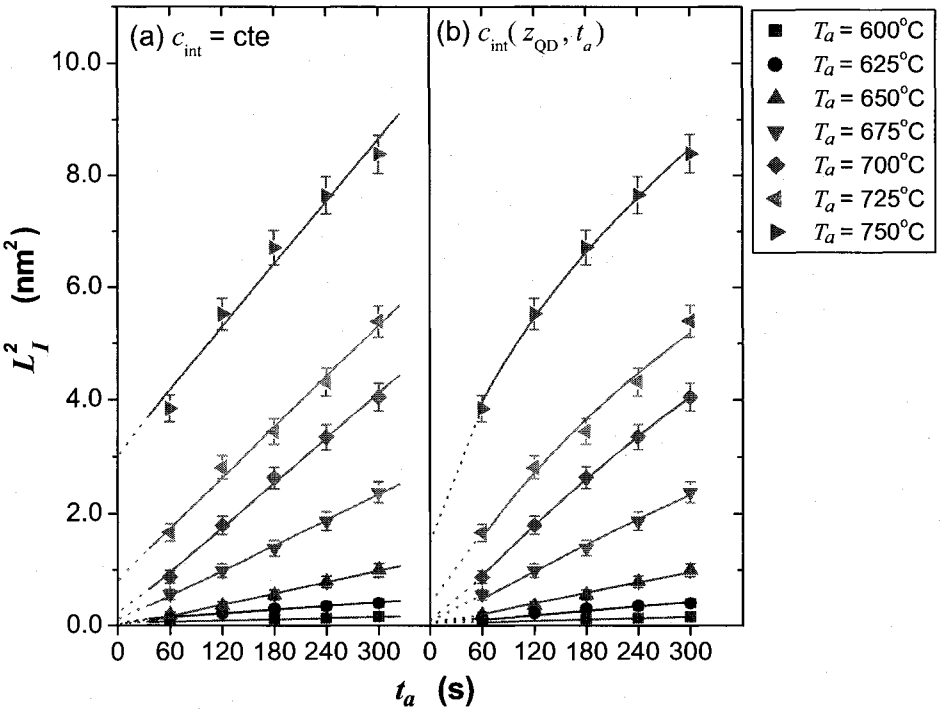



Figure A3.4 : Longueurs de diffusion au carré en fonction du temps pour différentes températures de recuit pour $h_{QD}$ = 8 ML dans un échantillon contenant des défauts de croissance. Les lignes sont le résultat du lissage de courbes en utilisant l'équation (4.3) où (a) $c_{int}$ est une constante et (b) $c_{int}$ dépend du temps $t_a$ et de la position $z_{QD}$.

# ANNEXE 4 : Outils théoriques

## A4.1 Concepts de base

L'équation de Schrödinger décrivant le mouvement d'un électron dans un réseau cristallin s'écrit généralement sous la forme suivante

$$H_e \Psi_n(\vec{r}) = \left\{ \frac{p_e^{\,2}}{2m_e} + V(\vec{r}) \right\} \Psi_n(\vec{r}) = E_n \Psi_n(\vec{r}) \qquad \text{(A3.1)}$$

où $H_e$ est l'Hamiltonien du système, $p_e$ la quantité de mouvement de l'électron, $m_e$ la masse de l'électron, $V(\vec{r})$ le potentiel, $\Psi_n(\vec{r})$ la fonction d'onde de l'électron de l'état $n$ et $E_n$ l'énergie de l'électron de l'état $n$. Or, le modèle de liaisons fortes, ou *Tight Binding*, introduit par Slater et Koster [244] est basé sur l'expansion des fonctions d'ondes électroniques en une combinaison linéaire d'orbitales atomiques ($s$, $p_x$, $p_y$, $p_z$ … etc. ) Comme sont nom le dit, cette méthode assume que les électrons sont fortement liés au noyau des atomes. Ainsi, ce modèle est particulièrement approprié pour les calculs des propriétés des électrons de la bande de valence, qui restent relativement liés à leurs atomes et gardent ainsi un certain caractère atomique. Par ce formalisme, la méthode TB offre l'avantage d'être intelligible d'un point de vu physique et d'exiger un effort de calcul moindre en raison de l'emploi de petits ensembles de fonctions formant la base. Selon la nature des atomes qui composent le solide à l'étude, on doit choisir les fonctions de bases de manière à décrire le mieux possibles les électrons du système. Dans le cas des semi-conducteurs III-V, les électrons de valences sont de types $s$ et $p$. Toutefois, ces deux types d'orbitales ne sont pas suffisants pour décrire convenablement la bande de conduction. Entre autres, elles ne permettent pas l'obtention d'un gap direct au point Γ. Par conséquent, on aura recours à d'autres fonctions de bases, telles que $sp^3s^*$ et $sp^3d^5s^*$. On obtient ainsi un ensemble total de vingt orbitales par atome en tenant compte des deux valeurs possibles pour le spin. Ainsi, les orbitales $s^*$ et $d$ permettent une description adéquate des bandes de conduction aux points Γ, X et L. De plus, les résultats obtenus

selon la base $sp^3d^5s^*$pour les semi-conducteurs III-V sont en bon accord avec des calculs pseudo-potentiels empiriques et l'expérience, jusqu'à 6 eV au delà du maximum de la bande de valence [189]. Aussi, cette paramétrisation, fournit les bons seuils de bande interdite et des masses effectives adéquates au point Γ [161]. Pour plus de détails sur le modèle des liaisons fortes et ses approximations, il est conseillé de consulter le livre de Harrison à la référence [245].

Dans le cadre de cette thèse, les calculs ont été réalisés à l'aide de la version 0.99d du logiciel ETBcalc de Nikolay Shtinkov et Stoyan J. Vlaev, qui permet de calculer la structure de bande d'hétérostructures et la densité d'états locales de semi-conducteurs III–V en couches. Ainsi, les calculs effectués par ETBcalc permettent d'obtenir les propriétés électroniques du système telles les états propres ainsi que leur distribution spatiale. Ce logiciel applique le modèle des liaisons fortes empirique de Slater-Koster [244] introduit ci-haut. Deux paramétrisations de ce modèle sont offertes dans le logiciel : le modèle des plus proches voisins $sp^3s^*$ de Vogl *et al.* [246] et le modèle des plus proches voisins $sp^3d^5s^*$ de Jancu *et al.* [189], avec ou sans le couplage spin-orbite. Pour nos travaux, nous avons utilisé la paramétrisation $sp^3d^5s^*$ étant donné sa grande précision pour le système investigué. Le présent logiciel utilise le formalisme d'accord de surface par la fonction de Green (SGFM) pour calculer la densité d'états. Pour plus de détails sur la méthode des fonctions de Green, le lecteur est invité à consulter l'ouvrage de Garcia-Moliner et Velasco énuméré à la référence [190]. Le logiciel incorpore l'effet des contraintes en utilisant la théorie macroscopique de l'élasticité pour déterminer la position des atomes sous l'application d'une contrainte biaxiale [161]. Il est important de préciser que seuls des hamiltoniens pour des matériaux zinc-blende (001) sont considérés dans le logiciel, ce qui est tout à fait approprié pour la présente étude. ETBcalc calcule des structures planaires, considérant $z$ comme étant la direction de croissance, les différentes couches étant périodiques et homogènes selon le plan $xy$. Les structures choisies doivent être composées d'alliages formés d'atomes communs (AlAs/GaAs, InAs/GaAs, InAs/InP, etc…), ainsi que les alliages ternaires qui

en découlent. Dans le cas de matériaux ternaires, comme par exemple l'$InP_xAs_{1-x}$, le logiciel utilise l'approximation du cristal virtuel, qui consiste à faire, pour un ternaire de concentration $x$ donnée, une interpolation linéaire de tous les paramètres impliqués dans le calcul entre ceux pour les valeurs de concentration en phosphore $x = 0$ (ceux de l'InAs) et $x = 1$ (ceux de l'InP). Le seul paramètre « physique » ajustable du logiciel est le décalage entre les bandes de valence des matériaux de la barrière et du puits (VBO) dont la valeur généralement acceptée est de 0.35 eV [161]. Il s'agit de la valeur non contrainte puisque la contrainte est incorporée indépendamment dans le calcul proprement dit. Enfin, le modèle de diffusion utilisé par ETBcalc considère une diffusion à une dimension, indépendante de la concentration et de la position. Le profil de concentration est alors donné par l'équation (2.7), où $L_D$ est un paramètre ajustable dans calculs.

## *A4.2 Calcul du profil de la densité d'états*

### A4.2.1 Fichier d'entrée

Nous présentons ici un exemple de fichier d'entrée du logiciel ETBcal pour la détermination de la densité d'état, mettant ainsi en lumière les différents paramètres à ajuster dans les calculs.

# Définition de la structure

**strucdef**

# Choix de paramétrisation. Ici, $sp^3d^5s^*$ en tenant compte du couplage spin-orbite.

# Composition de l'hétérostructure : InPAs. Cette notation indique que le substrat est

# composé d'InP et la structure d'InAs et que les concentrations sont relatives à l'InP.

# Le dernier chiffre correspond au VBO de 0.35 eV.

**hamilt spds_spin InPAs 0.35;**

# Le nombre d'interfaces considérés : Ici, 2 interfaces correspondent à un puits quantique

**interfaces 2;**

# Longueur de diffusion en termes de nombres entiers de monocouches atomiques :

# Ici $L_D$ = 1 MC

**diffused Ldif = 1;**

# La concentration aux interfaces : Ici, les interfaces sont d'InP.

**left 1;**

**right 1;**

# Nombre de monocouche atomique au sein de l'hétérostructure et concentration.

# Ici, nous avons un puits d'InAs de $h_{QD}$ = 6 MC avec [P] = 0 %.

**slab hom 6 0.0;**

# Fin de la définition de la structure

**end;**

# Description des paramètres de calculs et spécifications des fichiers de sorties

# Pour les électrons

**calcdef**

# Nom du fichier de sortie : outputfilename_e.dat

**output ST_InPAs_6ml_vbo0.35_Ldif1_e.dat;**

# Format du fichier de sortie : Ici, f est pour un nombre fixe, 12 pour le nombre de caractères et 8 le nombre de décimales

**format f 12 8;**

# Gamme d'énergie pour laquelle les calculs sont effectués : Ici, 1.1 à 1.6 eV part saut de 0.001 eV.

**variable E = 1.1 to 1.6 step 0.001;**

# Calcul de la densité d'états total évaluée à l'interface.

**result iDOS;**

# Fin de la définition de calculs pour les électrons

**end;**

# Pour les trous

**calcdef**

# Nom du fichier de sortie : outputfilename_h.dat

**output ST_InPAs_6ml_vbo0.35_Ldif1_h.dat;**

# Format du fichier de sortie : Ici, même que précédent.

**format f 12 8;**

# Gamme d'énergie pour laquelle les calculs sont effectués : Ici, 0.4 à -0.01 eV part saut de -0.001 eV.

**variable E = 0.4 to -0.01 step -0.001;**

# Calcul de la densité d'états total évaluée à l'interface.

**result iDOS;**

# Contributions à la densité d'états totale des orbitales $p_x$ et $p_z$ respectivement.

# Cette ligne est pour différencier les trous légers et les trous lourds

**result iDOS (2, 12, 22, 32); result iDOS (4, 14, 24, 34);**

# Fin de la définition de calculs pour les trous

**end;**

### A4.2.2 Fichier de sortie

Le fichier de sortie de ETBcalc est un fichier texte contenant des données numériques sous forme de colonnes. Pour le type d'entrée présenté ci-haut, on obtient la densité d'états totale (DOS) à l'interface pour les électrons et les trous respectivement. Dans le cas des trous, on obtient également les contributions à la densité d'états totale des orbitales $p_x$ et $p_z$, que l'on nomme respectivement DOSX et DOSZ. Ces deux résultats permettent l'identification de la nature de l'état. En effet, les trous lourds et les trous légers se distinguent par leur symétrie, i.e. leur caractère orbitalaires. Au point $\Gamma$ de structures orientées (001), les trous lourds se distinguent par le fait que leur contribution à l'orbitale $p_z$ est presque nulle. Pour fin d'illustrations, la Figure A4.1 présente la DOS totale des électrons et des trous, ainsi que DOSX et DOSZ des trous pour l'entrée énoncée à la section A3.2.1. Notez que le niveau de référence d'énergie zéro considéré dans les calculs correspond à la bande de valence du puits non contraint. À partir de la DOS, l'énergie de la transition e1-hh1 peut directement être déterminée par la différence

des niveaux d'énergie e1 et hh1. Ce dernier résultat peut ensuite être utilisé pour fin de comparaison avec les spectres de photoluminescence.

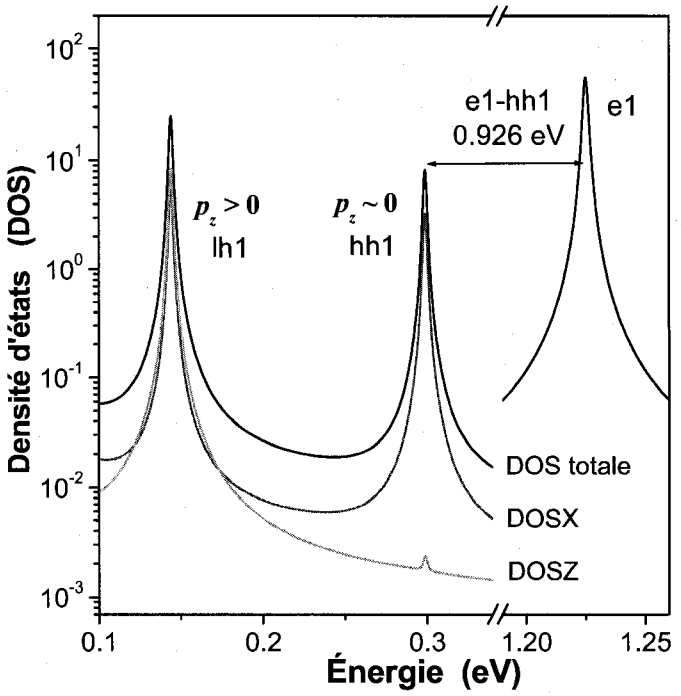



Figure A4.1 : DOS d'un puits d'InAs/InP de 6 MC avec une diffusion $L_D$ = 1 MC.

## *A4.3 Calcul du profil de concentration*

Bien que la solution de l'équation (2.7) soit simple, le logiciel ETBcalc permet de rapidement déterminer les profils de concentrations des structures interdiffusées. Nous présentons ici un exemple de fichier d'entrée du logiciel pour ce type de calcul.

# Définition de la structure

**strucdef**

# Choix de paramétrisation. Ici, $sp^3d^5s^*$ en tenant compte du couplage spin-orbite.

# Composition de l'hétérostructure : InPAs. Cette notation indique que le substrat est

# composé d'InP et la structure d'InAs et que les concentrations sont relatives à l'InP.

# Le dernier chiffre correspond au VBO de 0.35 eV.

**hamilt spds_spin InPAs 0.35;**

# Le nombre d'interfaces considérés : Ici, 2 interfaces correspondent à un puits quantique

**interfaces 2;**

# Longueur de diffusion en termes de nombres entiers de monocouches atomiques :

# Ici $L_D$ = 1 MC

**diffused Ldif = 1;**

# La concentration aux interfaces : Ici, les interfaces sont d'InP.

**left 1;**

**right 1;**

# Nombre de monocouche atomique au sein de l'hétérostructure et concentration.

# Ici, nous avons un puits d'InAs de $h_{QD}$ = 6 MC avec [P] = 0 %.

**slab hom 6 0.0;**

# Fin de la définition de la structure

**end;**

# Description des paramètres de calculs et spécifications des fichiers de sorties

# Profil de concentration

**calcdef**

# Nom du fichier de sortie : outputfilename_e.dat

**output InAs_Lqw6_Ldif1_profil.dat;**

# Format du fichier de sortie : Ici, f est pour un nombre fixe, 12 pour le nombre de caractères et 8 le nombre de décimales

**format f 12 8;**

# Gamme de MC pour laquelle les calculs sont effectués : ici -10 à 15 MC par saut de 1 MC

**variable N = -10 to 15 step 1;**

# Calcul de la concentration : Ici, par rapport à l'InP

**result concentration;**

# Fin de la définition de calculs

**end;**

Pour fin d'illustrations, la Figure A4.2 présente le profil de concentration déterminée à partir de l'entrée énoncée ci-haut. Notez que le niveau de position 1 MC correspond à la première monocouche d'InAs dans le puits non diffus.

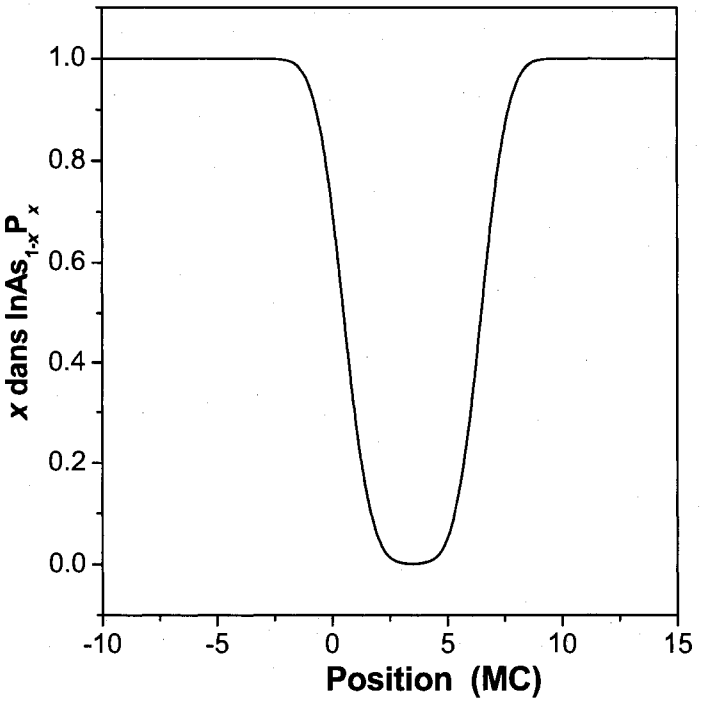



Figure A4.2 : Profil de concentration d'un puits d'InAs/InP de 6 MC avec une diffusion $L_D = 1$ MC.