

L'effet de la technique d'interdiffusion sur les propriétés optiques des boîtes
quantiques InAs/GaAs

Par

Jihene Zribi

mémoire présenté au Département de physique
en vue d'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc)

FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, décembre 2008



Library and
Archives Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Published Heritage
Branch

Direction du
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence
ISBN: 978-0-494-49632-9
Our file Notre référence
ISBN: 978-0-494-49632-9

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 protègent 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.

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

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

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

■*■
Canada

Le 23 décembre 2008

le jury a accepté le mémoire de Mme Jihene Zribi dans sa version finale.

Membres du jury

M. Denis Morris
Directeur
Département de physique

M. Christian Lupien
Membre
Département de physique

M. Alexandre Blais
Président-rapporteur
Département de physique

Résumé

Ce travail rend compte d'une étude des modifications des propriétés optiques d'un ensemble de boîtes quantiques (BQs) InAs induites par une technique d'interdiffusion. La technique consiste à introduire des lacunes par implantation de protons et à faire diffuser celles-ci jusque dans la région des BQs à l'aide d'un traitement de recuit thermique rapide. Ces lacunes favorisent l'interdiffusion des éléments In/Ga à l'interface InAs/GaAs. Cette technique, développée dans les salles blanches de microélectronique de l'Université de Sherbrooke, permet de décaler vers le bleu les raies d'émission des boîtes quantiques tout en minimisant le nombre de défauts non-radiatifs introduits en proximité du plan de BQs.

Les propriétés optiques et électroniques des boîtes quantiques ont été caractérisées par une technique de photoluminescence (PL) en continue. Un montage de cartographie de la PL a permis d'étudier l'uniformité des propriétés optiques de l'échantillon tel que crû sur une surface typique de 10 cm^2 . Nos résultats de caractérisation montrent que la distribution en taille et en composition de nos BQs est faible et comparable à celle des meilleurs échantillons possibles pour cette famille de matériaux élaborés par croissance épitaxiale par jets moléculaires. Toutefois on note d'importantes fluctuations en densité locale de BQs.

L'influence du procédé d'interdiffusion sur la longueur d'onde d'émission, la largeur à mi-hauteur et l'intensité intégrée de la raie d'émission a été analysée. Les résultats obtenus sur une structure à BQs non-dopées montrent que l'interdiffusion permet d'obtenir de forts décalage vers le bleu, jusqu'à 110 nm, avec peu de création de centres de recombinaison non radiative. L'interdiffusion démarre à des doses d'implantation aussi faible que $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ et on note une faible dépendance des propriétés optiques des BQs avec la dose d'implantation. Des défauts intrinsèques à la structure semblent jouer un rôle sur le fort degré d'interdiffusion observé à faible dose d'implantation. L'apparition d'une bande d'émission à faible énergie est corrélée au fort degré d'interdiffusion observé pour certains échantillons

implantés et recuit. Cette bande est associée à la recombinaison de porteurs dans des agrégats de quelques BQs formés à la suite du procédé d'interdiffusion.

Pour les structures à boîtes quantiques dopées de type N, nos résultats indiquent que le procédé d'interdiffusion des BQs est moins efficace dans ce cas. Le décalage en longueur d'onde est limité à environ 30 nm. Il semble que le plan de delta-dopage freine la diffusion des lacunes qui ne peuvent atteindre les BQs et participer à l'interdiffusion. Pour les énergies des ions d'implantation choisies (20 keV et 40 keV), il semble que la position du plan de dopants (au-dessus ou en-dessous du plan de BQs) ait peu d'influence sur la limite de décalage des raies d'émission et sur les propriétés des BQs interdiffusées.

Remerciements

Je tiens à remercier mon directeur de recherche, Monsieur Denis Morris, pour son encadrement, ses conseils et sa disponibilité.

Je remercie aussi mon pays la Tunisie pour mon financement durant ces deux ans.

Côté collaboration, je remercie Monsieur Hassen Maaref et Monsieur Bouraoui Ilahi du laboratoire de physique des solides de la faculté des sciences de Monastir (Tunisie), le Pr Vincent Aimez, le Pr Jan Dubowski du département de génie électrique et informatique de l'université de Sherbrooke et le personnel technique et professionnel : Gabriel Laliberté, Michael Lacerte, Christian Clavet, Guillaume Bertrand et Jean Beerens.

Je vaudrais aussi remercier les professeurs, étudiants et techniciens du département de physique et du département de génie électrique.

Je remercie aussi Belgacem Bouallegue.

Je remercie mes amis à Sherbrooke : Mina, Soumaya, Asma, Bakhta, Doaa, Walid, Wael, Anis et Hichem.

Je tiens aussi à remercier mes amies en Tunisie : Chahida, Fatma, Ines, Zouhour.

Enfin, Un grand merci pour mes parents, mon frère Meher (Jed), ma sœur Marwa (Foufi) et le cher Mohamed (Hammouda).

Table des matières

Résumé.....	i
Remerciements.....	iii
Table des matières.....	iv
Liste des figures	vi
Liste des tableaux.....	ix
Introduction.....	1
Chapitre 1 : L'interdiffusion des boîtes quantiques.....	5
1.1 Propriétés structurales et optiques des boîtes quantiques	5
1.1.1 Propriétés structurales	6
1.1.2 Propriétés optoélectroniques	7
1.2 Fabrication des nanostructures à boîtes quantiques	9
1.2.1 Croissance par auto-assemblage	9
1.2.2 L'épitaxie par jets moléculaires	12
1.3 Interdiffusion des boîtes quantiques	13
1.3.1 Principe	13
1.3.2 Les différentes techniques d'interdiffusion	16
1.3.2.1 Le recuit thermique rapide (RTA)	16
1.3.2.2 L'implantation ionique.....	17
1.3.2.3 L'encapsulation diélectrique (Impurity Free Vacancy Disorderng IFVD).....	20
1.3.2.4 L'irradiation par laser (Laser Induced Disorderng LID)	20
Chapitre 2 : Méthodologie expérimentale.....	22
2.1 Les échantillons	22
2.2 Les techniques d'interdiffusion utilisées	24
2.2.1 L'implantation ionique.....	24
2.2.2 Recuit thermique rapide (RTA)	28
2.3 La technique de caractérisation.....	29
2.3.1 Principe	29
2.3.2 Dispositif expérimental.....	29
Chapitre 3 : Résultats et analyse	32
3.1 Propriétés optiques des BQs des échantillons tels que crûs.....	32
3.1.1 Variation des propriétés optiques des BQs en fonction de la puissance d'excitation	32
3.1.2 Variation des propriétés optiques des BQs en fonction de la température de l'échantillon	36

3.2	Étude de l'uniformité des propriétés optiques des BQs des échantillons tels que crûs	40
3.2.1	L'échantillon D194 (un plan de BQs non dopées).....	40
3.2.2	L'échantillon D195 (un plan de BQs dopées en dessus)	45
3.2.3	L'échantillon D196 (un plan de BQs dopées en dessous)	50
3.3	Résultats de spectroscopie PL en continue après l'application du processus d'interdiffusion	56
3.3.1	L'échantillon D194 (un plan de BQs non dopées).....	56
3.3.2	L'échantillon D196 (un plan de BQs dopées en dessous)	68
3.3.3	L'échantillon D195 (un plan de BQs dopées en dessus)	75
Conclusion	84

Liste des figures

Figure 1.1 Densité d'états de (a) volume d'un semiconducteur, (b) puits quantique, (c) fil quantique et (d) boîte quantique (Guimard et al.,).....	6
Figure 1.2 modèle pour la forme d'une boîte quantique InAs/GaAs (Fafard et al., 2000).....	7
Figure 1.3 Diagramme de bandes d'une boîte quantique d'InAs dans une matrice de GaAs (Gallo, 2006).....	8
Figure 1.4 Croissance par mode de Stranski-Krastanov des boîtes quantiques d'InAs/GaAs (Chauvin, 2006).....	10
Figure 1.5 Image d'une boîte d'InAs/GaAs auto-assemblée obtenue par microscopie électronique à transmission (Fafard et al., 2000).....	11
Figure 1.6 Schéma de principe d'une croissance par épitaxie par jets moléculaires.....	12
Figure 1.7 Profil de bandes d'un puits quantique pour trois longueurs de diffusion.....	15
Figure 1.8 L'effet de l'interdiffusion sur structure de bandes d'une BQ (Perret, 2001).....	16
Figure 2.1 Image schématique de D194.....	22
Figure 2.2 Image schématique de D195.....	23
Figure 2.3 Image schématique de D196.....	23
Figure 2.4 Image obtenue par AFM des BQs InAs/GaAs prise avant les dépôts de la couche de recouvrement de GaAs.....	24
Figure 2.5 Simulation TRIM de la distribution d'événements de collisions dans l'hétérostructure pour 20 keV (a) et 40 keV (b).....	26
Figure 2.6 Décalage vers le bleu de la longueur d'onde d'émission de l'état (s) en fonction de la température du RTA.....	28
Figure 2.7 Schéma du dispositif expérimental de photoluminescence stationnaire (Genest, 2008).....	30
Figure 2.8 Schéma du dispositif expérimental de la cartographie de photoluminescence.....	31
Figure 3.1 Spectres de PL à T= 300 K à deux puissances d'excitation des échantillons : D194 (a), D195 (b), D196 (c).....	34
Figure 3.2 Spectres de PL à P= 11 mW à différentes températures des échantillons : D194 (a), D195 (b), D196 (c).....	37
Figure 3.3 Spectres de PL de l'échantillon D194 à différentes températures avec lissage à plusieurs gaussiennes.....	38
Figure 3.4 Comparaison des intensités d'émission des raies "s" et "p" (a) et des largeurs à mi-hauteur (b) de l'échantillon D194 à différentes températures.....	39
Figure 3.5 Cartographie de PL de l'ensemble des échantillons de la série D194.....	41

Figure 3.6 Distribution d'intensité d'émission de l'ensemble des échantillons de la série D194.....	41
Figure 3.7 Spectre de PL enregistré à une position donnée de la série D194.....	42
Figure 3.8 Cartographie de PL en longueur d'onde d'émission de l'ensemble des échantillons de la série D194	43
Figure 3.9 Cartographie de PL en largeur à mi-hauteur de l'ensemble des échantillons de la série D194	44
Figure 3.10 Méthode de coupure de la série D194 en deux catégories : bleu (forte densité des BQs) et rouge (faible densité des BQs).....	45
Figure 3.11 Cartographie de PL de l'ensemble des échantillons de la série D195.....	46
Figure 3.12 Distribution d'intensité d'émission de l'ensemble des échantillons de la série D195.....	46
Figure 3.13 Spectres de PL enregistrés à deux positions données de la série D195.....	47
Figure 3.14 Cartographie de PL en longueur d'onde d'émission de l'ensemble des échantillons de la série D195	48
Figure 3.15 Cartographie de PL en largeur à mi-hauteur de l'ensemble des échantillons de la série D195	49
Figure 3.16 Méthode de coupure de D195 en deux catégories : rouge (forte densité des BQs) et bleu (faible densité des BQs)	50
Figure 3.17 Cartographie de PL de l'ensemble des échantillons de la série D196.....	51
Figure 3.18 Distribution d'intensité d'émission de l'ensemble des échantillons de la série D196.....	51
Figure 3.19 Spectres de PL enregistrés à deux positions données de la série D196.....	52
Figure 3.20 Spectres de PL en 3D enregistrés le long de la ligne diagonale de la surface de la série D196	53
Figure 3.21 Cartographie de PL en longueur d'onde d'émission de l'ensemble des échantillons de la série D196.....	54
Figure 3.22 Cartographie de PL en largeur à mi-hauteur de l'ensemble des échantillons de la série D196	55
Figure 3.23 Méthode de coupure de D196 en deux catégories : rouge (émission à forte longueur d'onde) et bleu (émission à faible longueur d'onde).....	56
Figure 3.24 Les spectres de PL en continue de la série D194 avec deux énergies d'implantation; 40 keV (a) et 20 keV (b) à $P_{exc}=50 \mu W$	57
Figure 3.25 Spectres de PL de l'échantillon tel que crû (a) et de l'échantillon de référence (b) de la série D194 avec lissage à deux gaussiennes à $P_{exc}=50 \mu W$	58
Figure 3.26 Les spectres de PL en continue de la série D194 avec deux énergies d'implantation; 40 keV (a) et 20 keV (b) à $P_{exc}=11 mW$	59
Figure 3.27 Spectres de PL de 3 échantillons; (a) échantillon tel crû, (b) échantillon implanté à $2 \times 10^{10} cm^{-2}$ à 40 keV+RTA, (c) échantillon implanté à $2 \times 10^{10} cm^{-2}$ à 20 keV+RTA de la série D194 avec lissage à trois gaussiennes à $P_{exc}=11 mW$	60
Figure 3.28 Le décalage en énergie de la raie d'émission de l'état "s" des spectres PL en fonction de la dose d'implantation.....	61
Figure 3.29 Variation de la largeur à mi-hauteur de la raie d'émission de l'état "s" en fonction de la dose d'implantation.....	63

Figure 3.30 Variation de l'intensité intégrée normalisée de PL de la raie d'émission de l'état "s" en fonction de la dose d'implantation	64
Figure 3.31 Spectres de PL des échantillons; tel que crû, recuit une fois pendant 30s et recuit trois fois pendant 30+30+60s de la série D194.....	66
Figure 3.32 Spectres de PL des échantillons implantés à $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ de la série D194; en fonction (a) du nombre de recuit et (b) de l'énergie d'implantation.....	67
Figure 3.33 Les spectres de PL en continue de la série D196 avec deux énergies d'implantation; 40 keV (a) et 20 keV (b) à $P_{\text{exc}}=50 \mu\text{W}$	69
Figure 3.34 Spectres de PL de 2 échantillons; (a) échantillon tel crû et (c) échantillon implanté à $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ à 20 keV+RTA de la séries D196 avec lissage à trois gaussiennes à $P_{\text{exc}}=50 \mu\text{W}$	70
Figure 3.35 Les spectres de PL en continue de la série D196 avec deux énergies d'implantation; 40 keV (a) et 20 keV (b) à $P_{\text{exc}}=11 \text{ mW}$	71
Figure 3.36 Spectres de PL de 4 échantillons; (a) échantillon tel que crû, (b) échantillon de référence, (c) échantillon implanté à $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ à 40 keV+RTA, (c) échantillon implanté à $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ à 20 keV+RTA de la séries D196 avec lissage à trois gaussiennes à $P_{\text{exc}}=11 \text{ mW}$	72
Figure 3.37 Variation de la largeur à mi-hauteur de la raie d'émission de l'état "s" en fonction de la dose d'implantation	73
Figure 3.38 Variation de l'intensité intégrée normalisée de PL de la raie d'émission de l'état "s" en fonction de la dose d'implantation	74
Figure 3.39 Les spectres de PL en continue de la série D195 avec deux énergies d'implantation; 40 keV (a) et 20 keV (b) à $P_{\text{exc}}=50 \mu\text{W}$	76
Figure 3.40 Spectres de PL de 2 échantillons; (a) échantillon tel que crû et (c) échantillon implanté à $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ à 20 keV+RTA de la séries D196 avec lissage à trois gaussiennes à $P_{\text{exc}}=50 \mu\text{W}$	77
Figure 3.41 Les spectres de PL en continue de la série D195 avec deux énergies d'implantation; 40 keV (a) et 20 keV (b) à $P_{\text{exc}}=11 \text{ mW}$	78
Figure 3.42 Spectres PL de 3 échantillons; ; (a) échantillon tel que crû, (b) échantillon implanté à $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ à 40 keV+RTA, (c) échantillon implanté à $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ à 20 keV+RTA de la série D196 avec lissage à trois gaussiennes à $P_{\text{exc}}=11 \text{ mW}$	79
Figure 3.43 Le décalage en énergie de la raie d'émission de l'état "s" des spectres PL en fonction de la dose d'implantation.....	80
Figure 3.44 Variation de la largeur à mi-hauteur de la raie d'émission de l'état "s" en fonction de la dose d'implantation	81
Figure 3.45 Variation de l'intensité intégrée normalisée de PL de la raie d'émission de l'état "s" en fonction de la dose d'implantation	82
Figure 3.46 Schéma explicatif d'une structure à deux plans de dopages situés au-dessus et en-dessous du plan de BQs	83

Liste des tableaux

Tableau 2.1 La liste des échantillons	27
Tableau 3.1 Comparaison des spectres de PL des différents échantillons.....	35

Introduction

Historique

Depuis quelques décades, les semiconducteurs se sont taillés une place de choix dans de nombreux domaines à cause de leurs propriétés exceptionnelles : contrôle de conductivité par dopage, bons émetteurs et détecteurs de lumière, possibilité de modifier leurs caractéristiques par micro et nanofabrication, conductivité sensible à la température et à l'excitation optique, etc. Les possibilités de miniaturisation et d'intégration des dispositifs à grande échelle ont permis aux semiconducteurs de révolutionner l'ère de la microélectronique.

On s'intéresse ici en particulier aux semiconducteurs III-V (GaAs, InAs et les alliages associés) caractérisés par une mobilité électronique élevée et une bande interdite directe. Les recombinaisons radiatives sont favorisées dans ce type de matériau, ce qui leur confèrent des propriétés optiques intéressantes pour l'optoélectronique. Cette discipline scientifique et technologique émergente étudie les propriétés électroniques et optiques de la matière en se basant sur l'interaction lumière- matière et donc la conversion lumière-courant électrique, ou vice-versa.

L'évolution technologique a permis récemment de passer de l'ère de la microélectronique à l'ère de la nanoélectronique. Des nanostructures à dimensionnalité zéro, appelées les boîtes quantiques (BQs), peuvent être fabriquées en laboratoire. L'intérêt des BQs fut énoncé dès 1982, mais ce n'est qu'au début des années 1990 que les structures à BQs avec des propriétés optiques raisonnables ont pu être élaborées (Guimard et al.,). Les BQs présentent des propriétés spécifiques qui résultent d'effet de confinement quantique. Le processus de fabrication des BQs le plus performant jusqu'à maintenant est l'auto-assemblage où des îlots tridimensionnels se développent spontanément lors d'un mode de croissance appelé Stranski Krastanov. Ce processus résulte d'un champ de contrainte induit par le désaccord de maille

entre le matériau déposé et le substrat. La croissance épitaxiale par jets moléculaires (EJM) est la technique la plus couramment utilisée pour faire croître des BQs. Cette technique permet d'obtenir des BQs InAs/GaAs, dont la densité de défauts structuraux est la plus faible. En jouant sur les conditions de croissance (température, vitesse de dépôt ...), on peut contrôler la distribution de taille des BQs, ce qui représente un atout intéressant pour certaines applications optoélectroniques comme les émetteurs large-bandes.

Intérêt des BQs

L'importance des BQs vient d'effets de basse dimensionnalité (0D) qui induisent des changements des propriétés électroniques. Ces inclusions nanométriques présentent un fort confinement tridimensionnel des porteurs dû au fait que les porteurs pour minimiser leur énergie vont aller dans les BQs. Ce confinement conduit à une discrétisation des états électroniques. C'est cette propriété des BQs qui présente l'intérêt principal car on peut les considérer comme des atomes artificiels.

Dans le domaine de l'optoélectronique, l'utilisation de BQs dans la structure d'émetteurs et de détecteurs permet d'améliorer certaines de leurs caractéristiques : faible courant de seuil (16 A cm^{-2} (Guimard et al.,)), sensibilité à la température réduite, la raie d'émission est fine dans le cas d'une BQ unique alors que pour un ensemble de BQs la raie d'émission est plus large. Les bandes d'émission et de détection sont accordables grâce à des techniques d'interdiffusion.

Contexte

Les travaux antérieurs du groupe de recherche de Pr. Morris sur les BQs ont motivé ce travail de maîtrise. D'abord mentionnons que dans son travail de thèse, N. Perret a déjà étudié la technique d'interdiffusion des BQs InAs/GaAs en utilisant la diffusion de lacunes créées à l'interface GaAs/SiO₂ (revêtement diélectrique). La technique fonctionne relativement bien mais les températures de recuit sont relativement hautes pour certains procédés de fabrication de dispositifs et la reproductibilité n'est pas idéale (Perret, 2001). Plus récemment une

collaboration avec le groupe de Monastir en Tunisie a permis d'étudier la technique d'interdiffusion des BQs InAs/GaAs en utilisant l'implantation ionique par des protons suivit d'un recuit thermique rapide (RTA). L'étude a montré que les propriétés optiques des BQs restent bonnes jusqu'à une dose de $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ avec un décalage en énergie de la raie d'émission des BQs de plus de 100 meV. La technique fonctionne bien pour des températures de recuit de l'ordre de 675°C . Les résultats de cette étude indiquent clairement une inhomogénéité du procédé d'interdiffusion à faibles doses de protons ($< 5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) expliquée par la coexistence de BQs interdiffusées et de BQs non-interdiffusées. Ils ont estimé qu'il existe un début d'interdiffusion qui se produit à l'interface BQs/barrières. Ce début est assuré par un nombre minimal de défauts (lacunes ou interstitiels) en proximité des BQs. Sous les conditions de RTA, les lacunes peuvent certainement diffuser sur plusieurs dizaines de nanomètres de GaAs et certaines lacunes vont disparaître suite à une réparation partielle de la structure cristalline locale. Aussi la couche d'InAs constitue une perturbation structurale de la matrice de GaAs où les lacunes auront tendance à diffuser afin de minimiser la contrainte totale dans la structure. Donc à partir d'un nombre moyen de lacunes créées par ion implanté (6.4 à 18 keV d'énergie d'implantation), on peut assumer que le nombre de lacunes actives, participants à l'interdiffusion suite à l'application du RTA, est entre 2 et 4 par ion. Leur estimé suggère que l'interdiffusion démarre lorsque le nombre de lacunes par BQs est de 10. À la dose $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, le nombre de lacunes par BQs est de 5. Due à la nature aléatoire du processus de formation des BQs auto-assemblées, qui donne lieu à une distribution spatialement inhomogène de BQs, le nombre de lacunes redistribuées par BQ peut être plus faible que 5 dans les régions à haute densité de BQs et plus élevé que 5 et même que 10 dans les régions à faible densité de BQs. Donc l'apparition de BQs interdiffusées et de BQs non-interdiffusées observées à faibles doses de protons peut être liée à la distribution aléatoire des BQs et au fait qu'il y a un nombre seuil de lacunes nécessaire pour voir une interdiffusion de BQs efficace. À plus hautes doses de protons l'interdiffusion est plus uniforme (Zaaboub et al., 2008).

Objectifs

L'objectif de ce mémoire est dans un premier temps de vérifier les effets d'inhomogénéité de l'interdiffusion observés dans l'article de Zaaboub et al. Pour ce faire, l'étude a été réalisée en utilisant une plus grande gamme de doses d'implantation. Un second objectif vise à étudier l'influence du dopage sur le procédé d'interdiffusion des boîtes quantiques InAs/GaAs. Ce type de structures dopées est nécessaire pour la réalisation de photodétecteurs infrarouge à transitions intra-bandes. L'ajustement de la bande d'absorption de ces dispositifs pourrait se faire à l'aide d'une technique d'interdiffusion de BQs comme celle que nous proposons ici.

Ce travail comporte un premier chapitre qui s'intéresse aux techniques d'interdiffusion des BQs. Les propriétés structurales et optiques des BQs et leurs modes de fabrication sont d'abord exposés. Le principe de l'interdiffusion des BQs est ensuite décrit et diverses techniques d'interdiffusion sont revues brièvement. Dans le deuxième chapitre, la méthodologie expérimentale est exposée. Ceci couvre la technique de fabrication des échantillons, le procédé d'interdiffusion utilisé et la technique de caractérisation des échantillons par photoluminescence. Enfin le troisième chapitre présente les résultats obtenus et leurs interprétations.

Chapitre 1

L'interdiffusion des boîtes quantiques

La technique d'interdiffusion est utilisée pour modifier les propriétés optiques des BQs en variant la taille et la composition de ces BQs. Il est intéressant de connaître tout d'abord les propriétés structurales et optiques des BQs et de savoir comment on fabrique ces nanostructures. Diverses techniques d'interdiffusion seront revues à la fin de ce chapitre.

1.1 Propriétés structurales et optiques des boîtes quantiques

Les boîtes quantiques ont été largement étudiées aux cours des dix dernières années pour leurs applications potentielles en optoélectronique (Cusack et al., 1998; Fafard et al., 2000; Jin Soo et al., 2007). Les porteurs dans une BQ sont entourés de barrières semiconductrices de bande interdite plus importante. Ce confinement tridimensionnel des porteurs donne lieu à l'apparition d'effet quantique.

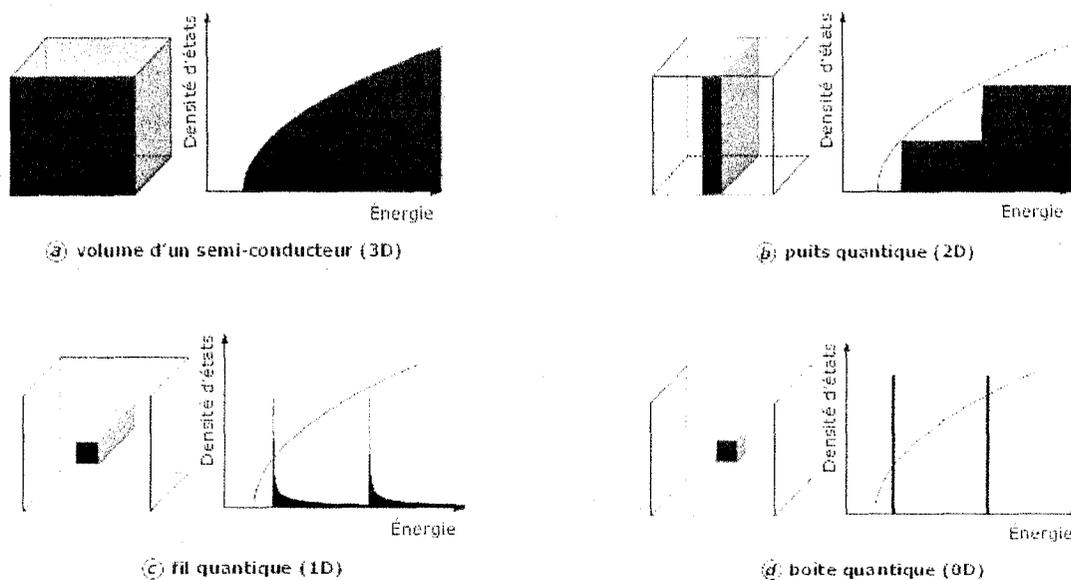


Figure 1.1 Densité d'états de (a) volume d'un semiconducteur, (b) puits quantique, (c) fil quantique et (d) boîte quantique (Guimard et al.,).

La figure 1.1 montre la variation de la densité d'états en passant du volumique vers les boîtes quantiques. Dû au confinement des porteurs selon une direction pour les puits quantiques et selon deux directions pour les fils quantiques, on note l'apparition de sous-bandes d'énergie permise avec une relation de dispersion 2D et 1D respectivement. La densité d'états est en marche d'escalier en 2D et de type $1/\sqrt{E}$ en 1D entre chacune des sous-bandes d'énergie permise. Pour les boîtes quantiques, la densité d'états correspond à une série de fonctions Dirac $\delta(E-E_i)$ discrètes. Contrairement aux autres systèmes, les BQs ne présentent pas un continuum d'énergie.

1.1.1 Propriétés structurales

Dans ce travail, on s'intéresse uniquement aux boîtes quantiques auto-assemblées. La formation spontanée d'ilôts lors de la croissance résulte du désaccord de maille entre le substrat et le matériau des ilôts. La figure 1.2 montre une modélisation d'une structure avec boîte quantique tel qu'obtenue par croissance épitaxiale pour le système InAs/GaAs. La boîte quantique est formée sur une couche dite de mouillage à deux dimensions d'environ 2 nm d'épaisseur. La BQ est de la forme d'une lentille hypo-hémisphérique. D'autres formes de

BQ peuvent être obtenues dépendant des conditions de croissance et des matériaux utilisés. Typiquement une boîte quantique a une hauteur de quelques nanomètres et un diamètre de quelques dizaine de nanomètres.

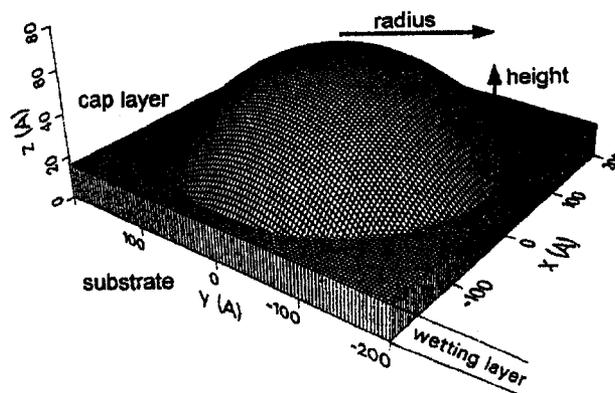


Figure 1.2 modèle pour la forme d'une boîte quantique InAs/GaAs (Fafard et al., 2000)

Généralement, on dit qu'une boîte est quantique si ses états discrets d'énergie sont séparés par une énergie de l'ordre du quantum d'énergie thermique $k_B T$ (égale à 25 meV à 300K) (Glattli et Sanquer, 2005). Cette séparation entre les niveaux discrets d'énergie varie avec la taille de boîte.

1.1.2 Propriétés optoélectroniques

On limite ici la description au système InAs/GaAs qui est l'objet de notre étude. À cause de la nature semiconductrice du matériau, les porteurs vont être distribués dans la bande de conduction et dans la bande de valence. Dans le GaAs massif, les porteurs sont libres dans les trois directions de l'espace avec une densité d'états continue. Dans la couche de mouillage InAs, les porteurs sont confinés dans la direction transverse (axe de croissance) et pourront se déplacer librement dans le plan du puits quantique. Dans les boîtes quantiques, les porteurs deviennent confinés dans les trois directions de l'espace et les états d'énergie discrets sont alors désignés par trois nombres quantiques (un quatrième pour le spin de l'électron). Comme pour un atome, les niveaux d'énergie d'une boîte peuvent être classifiés par s, p, d, f, etc. Le remplissage de ces niveaux se fait en suivant le principe d'exclusion de Pauli selon la règle de dégénérescence $g=2*(l+1)$ avec $l=1, 2, 3, \dots$ respectivement pour les états s, p, d,

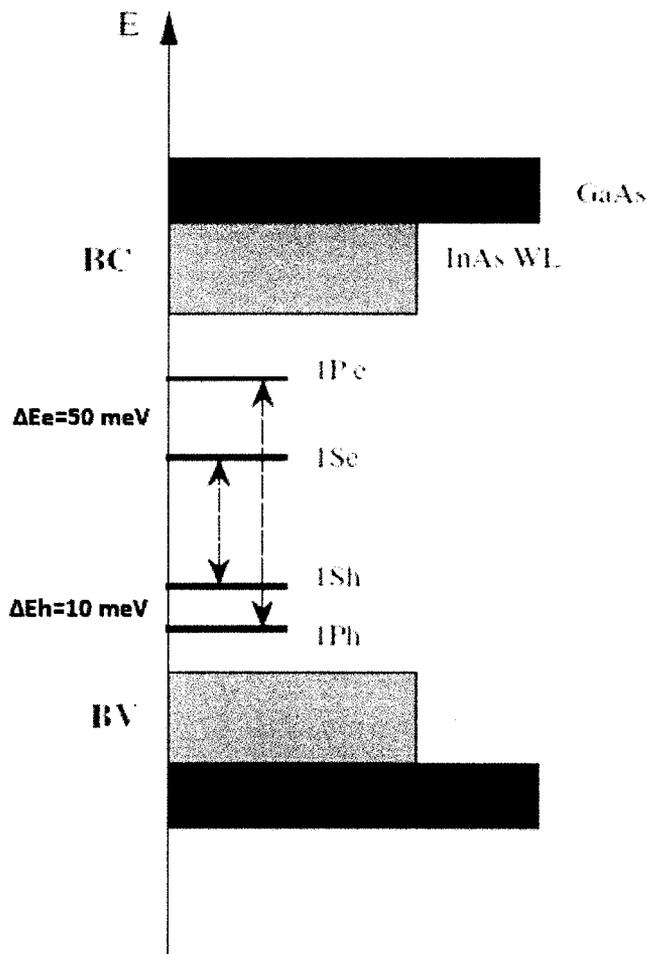


Figure 1.3 Diagramme de bandes d'une boîte quantique d'InAs dans une matrice de GaAs (Gallo, 2006)

La figure 1.3 montre les niveaux d'énergie d'une structure à boîte quantique InAs/GaAs. On voit deux bandes pour chaque partie (la bande de conduction et la bande de valence). La partie noire correspond au GaAs volumique. La partie grise représente la couche de mouillage d'InAs. Les niveaux discrets d'énergie des électrons ($1S_e$ et $1P_e$) et des trous ($1S_h$ et $1P_h$) de la BQ d'InAs sont indiqués dans cette figure. Les flèches montrent les transitions optiques permises des porteurs selon la règle de sélection $\Delta l=0$.

La séparation énergétique entre les niveaux dépend fortement de la taille des boîtes quantiques et donc des conditions de fabrication. Pour le système InAs/GaAs, on observe

typiquement une séparation entre les états d'électrons de 50 meV et seulement d'une dizaine de meV pour les trous lourds. La largeur des raies d'émission dépend des fluctuations de taille des boîtes. Une fluctuation de taille inférieure à 15% provoque une fluctuation de moins que 25 meV de l'énergie de la bande interdite à 300K (Glattli et Sanquer , 2005).

Suite à une excitation optique ($h\nu > E_g$), on commence à remplir l'état fondamental de la boîte qui ne peut contenir que deux porteurs (dégénérescence dû au spin). Après la perte de son énergie, l'électron se recombine avec un trou de la bande de valence en émettant de la lumière. On voit dans le spectre de photoluminescence une raie d'émission correspondant à la transition entre les états de plus basse énergie d'électrons et de trous. Si on augmente la puissance d'excitation, on remplit le niveau s et on commence le remplissage des états excités de la BQ. Dans le spectre de photoluminescence, on observe une saturation de la raie d'émission du niveau s et une apparition des raies d'émission à partir des niveaux excités d'électrons et des trous.

1.2 Fabrication des nanostructures à boîtes quantiques

C'est dans les années quatre-vingt que les premières boîtes quantiques semi-conductrices ont été fabriquées à l'aide d'une technique de lithographie et gravure. Cette méthode donnait des boîtes de mauvaise qualité (la taille n'était pas suffisamment petite et on notait la présence de nombreux défauts de surface). C'est en 1985 qu'on a pu produire les premières BQs par croissance epitaxiale (Goldstein et al., 1985). La méthode de fabrication des boîtes quantiques semi-conductrices la plus utilisée aujourd'hui est la méthode de croissance par auto-assemblage.

1.2.1 Croissance par auto-assemblage

La croissance des boîtes quantiques auto-assemblées selon le mode de Stranski-Krastanov est la méthode la plus répandue de nos jours. Elle est résumée à la figure 1.4. Cette méthode consiste à faire croître un matériau en désaccord du paramètre de maille par rapport à celui du substrat. Le désaccord de maille doit être suffisamment important pour que le mode de

croissance de Stranski-Krastanov soit applicable: $\Delta a/a > 2\%$ ($\Delta a = a - a_0$ où a : paramètre de maille du matériau constituant les boîtes et a_0 : le paramètre de maille du substrat). À partir d'une certaine épaisseur critique on voit la formation spontanée d'îlots quantiques : c'est une forme de relaxation élastique des contraintes. Pour un $\Delta a/a < 2\%$, la relaxation se fait d'une façon plastique par la formation de dislocations.

Pour le système de boîtes InAs/GaAs on a un désaccord de maille de 7%. Les atomes d'InAs déposés par épitaxie sont obligés de s'adapter au paramètre de maille du substrat d'où l'apparition d'une contrainte élastique. Après une certaine épaisseur d'InAs critique (dans le système de InAs/GaAs, l'épaisseur critique varie entre 1.5 et 1.75 monocouches c'est-à-dire entre 4.5 et 5.25 Å) les contraintes sont telles qu'une transition 2D-3D s'opère, i.e. que des îlots quantiques tridimensionnels poussent sur une couche 2D qu'on appelle couche de mouillage. Les boîtes ou îlots se disposent aléatoirement sur la couche d'InAs. Après la formation des îlots on recouvre d'une couche de GaAs. Ceci introduit, comme il est présenté sur la figure 1.4, une modification de la taille et la forme des boîtes quantiques (Joyce et al., 2001).

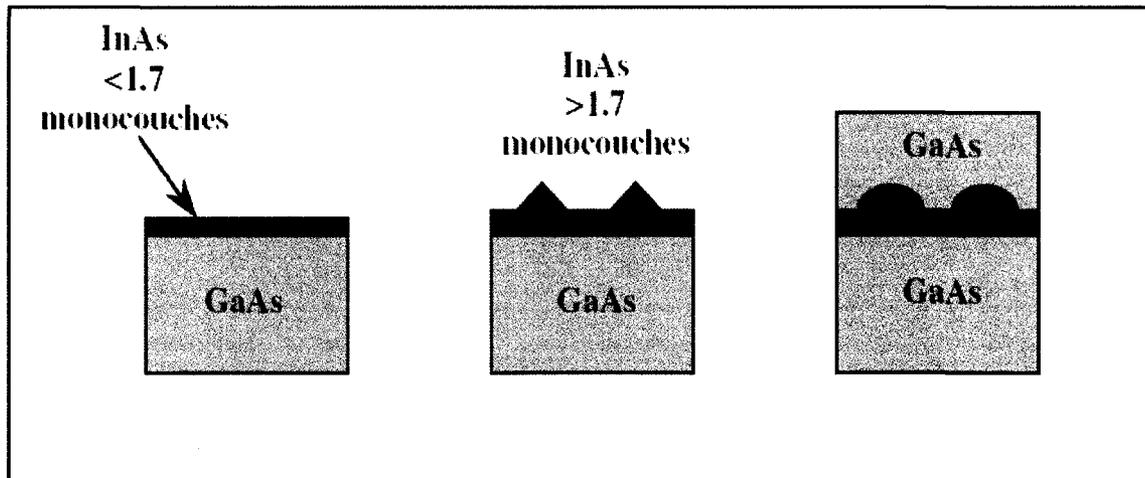


Figure 1.4 Croissance par mode de Stranski-Krastanov des boîtes quantiques d'InAs/GaAs (Chauvin, 2006)

La figure 1.5 présente une image de microscopie électronique en transmission d'une boîte d'InAs/GaAs auto-assemblée crue par épitaxie par jets moléculaires (EJM). Cette image est

prise avant de mettre la couche de recouvrement de GaAs (Fafard et al., 2000). La boîte présente une forme de lentille avec un diamètre de 20 nm et une hauteur de 10 nm.

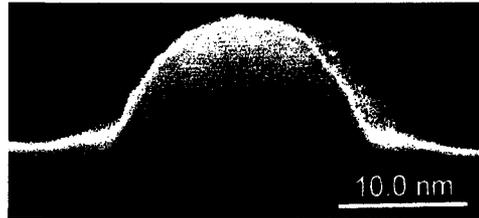


Figure 1.5 Image d'une boîte d'InAs/GaAs auto-assemblée obtenue par microscopie électronique à transmission (Fafard et al., 2000)

Durant la croissance, il y a des paramètres ajustables qu'on peut contrôler pour améliorer la qualité, la reproductibilité et l'homogénéité des boîtes et obtenir ainsi des bandes d'émission, à partir des divers états excités, bien résolues (Fafard et al., 2000; Nakata et al., 1999).

- 1) La température de substrat doit être bien choisie pour assurer un contrôle de la taille des BQs et donc des énergies inter-niveaux : L'augmentation de la température provoque une augmentation de taille des BQs et une diminution de leur densité.
- 2) La quantité de matériau contraint déposé doit être précise pour ajuster la densité des BQs (Leonard et al., 1994).
- 3) L'interruption de croissance, avec un taux de croissance sélectif, est nécessaire pour obtenir des BQs uniformes en taille.
- 4) La technique de maintien d'un flux d'In ("Indium-flush") utilisée durant l'étape de recouvrement des BQs est utile afin d'aplatir le sommet des boîtes et obtenir du même coup une distribution plus faible en énergie d'émission de l'ensemble des BQs.

1.2.2 L'épitaxie par jets moléculaires

Le principe de l'EJM a été élaboré dès le début du siècle mais ce n'est qu'à la fin de 1960 qu'il a été perfectionné par John Arthur et Alfred Cho (Jensen, 1996). Cette technique est largement utilisée pour la croissance de couches minces, en particulier pour la croissance des BQs semi-conductrices, car elle permet d'obtenir des interfaces abruptes et cristallographiquement parfaites.

L'EJM est une technique de dépôt sous vide (pression résiduelle entre 10^{-9} et 10^{-10} Pa) pour assurer la propreté de la surface (sans vide les atomes utilisés pour la croissance peuvent être mélangés avec les molécules de gaz résiduelles). Le principe consiste à évaporer sous forme de jets moléculaires des matériaux issus de sources élémentaires, placés dans des cellules à effusion, et à diriger ces flux de matière vers un support cristallin chauffé (substrat). Les atomes décomposés diffusent sur la surface du substrat pour former monocouche par monocouche des empilements de couches minces.

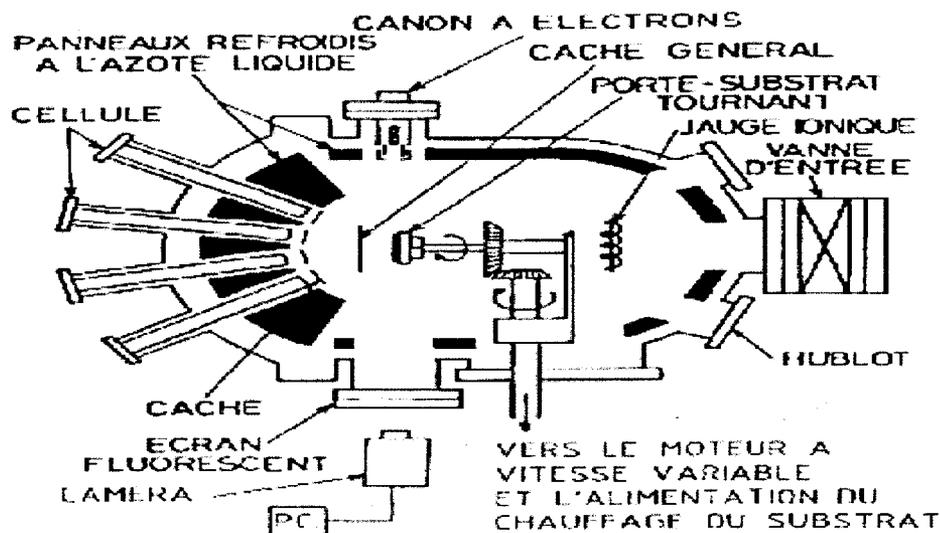


Figure 1.6 Schéma de principe d'une croissance par épitaxie par jets moléculaires

Une croissance très lente (de 0.1 à 1 monocouche moléculaire) assure un meilleur contrôle de l'épaisseur de la couche et de sa composition. Des clapets électromécaniques en face des sources peuvent s'ouvrir et se fermer en moins de 100 ms permettant l'obtention d'interfaces

abruptes entre deux couches minces de matériaux différents. Un contrôle précis de la température des sources permettent d'ajuster le taux de déposition. L'ajout de nouveaux éléments peut se faire simplement par un ajout de cellules supplémentaires. Malgré les nombreux avantages de la technique d'EJM, les BQs obtenues montrent des fluctuations de taille (~10%) et de répartition.

1.3 Interdiffusion des boîtes quantiques

Avec le développement de la miniaturisation des dispositifs optoélectroniques, une technologie de multiplexage en longueur d'onde utile pour les télécommunications optiques exige l'intégration de dispositifs émettant à différentes longueurs d'onde sur un même substrat. Ceci nécessite un ajustement local de bande interdite des BQs. Ce réglage peut être effectué à l'aide d'une technique d'interdiffusion (Dion et al., 2007). Cette technique permet d'ajuster l'énergie des transitions optiques des BQs en contrôlant leur taille et leur composition.

1.3.1 Principe

L'interdiffusion des atomes In et Ga aux interfaces BQs/barrières modifie la composition chimique des BQs et le profil de confinement des barrières (évasement du profil). Par ce changement, on ajuste la largeur de bande interdite des BQs. Ce procédé déplace normalement les raies d'émission vers le bleu.

L'interdiffusion est généralement activée par la température qui permet aux atomes de diffuser. Dans un échantillon à BQs, la composition chimique diffère d'une zone à une autre, ce qui crée un gradient de concentration. Donc suite à une activation thermique les atomes se déplacent pour diminuer le gradient de concentration et donc l'énergie du système. Le changement de composition suit l'équation de diffusion suivante :

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 f_i}{\partial z^2},$$

où f_i est la concentration de l'élément i , D_i est le coefficient de diffusion et z est l'axe de croissance. On néglige l'interdiffusion dans le plan parallèle à la croissance car cette diffusion a moins d'effet sur les énergies de transition. Le coefficient D_i dépend de plusieurs paramètres comme la température, les espèces utilisées, ce qui rend la résolution de l'équation complexe. Dans la plupart des cas, suivant la loi d'Arrhenius le coefficient de diffusion s'écrit comme suit :

$$D_i = D_{i0} \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right),$$

où k_B est la constante de Boltzmann, D_{i0} est l'amplitude de coefficient de diffusion, T la température et E_A est l'énergie d'activation. Pour une interface abrupte, le profil de composition d'un élément, après l'interdiffusion, aura la forme d'une fonction erreur :

$$f_i = \text{erf}\left(\frac{z}{2L_d^i}\right),$$

où L_d^i est la longueur de diffusion de l'élément i définie par $L_d^i = \sqrt{D_i t}$. Le profil de composition de l'élément i pour un puits quantique situé entre deux barrières et centré en $z=0$ est :

$$f_i = f_B + \left(\frac{f_p - f_B}{2}\right) \left[\text{erf}\left(\frac{(L_z + 2z)}{4L_d^i}\right) + \text{erf}\left(\frac{(L_z - 2z)}{4L_d^i}\right) \right],$$

où L_z est la largeur de puits quantique, f_p et f_B sont les compositions initiales de l'élément i dans le puits et les barrières respectivement. Les positions des interfaces sont $+\frac{L_z}{2}$ et $-\frac{L_z}{2}$ (Renard, 2002).

La figure 1.7 illustre la variation de confinement des porteurs dans la BC et la BV en fonction de la longueur de diffusion. La variation de la longueur de diffusion peut provenir principalement de la variation de la température ou de l'énergie d'activation. $L_d = 0$ correspond au cas avant interdiffusion puis L_{d1} et L_{d2} sont les longueurs de diffusion après interdiffusion sachant que $L_{d1} < L_{d2}$.

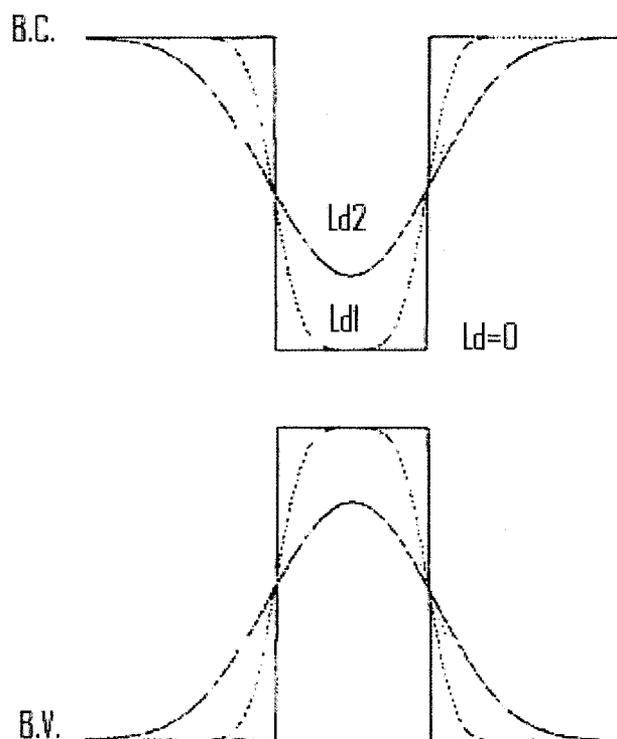


Figure 1.7 Profil de bandes d'un puits quantique pour trois longueurs de diffusion

La figure 1.8 montre l'effet de l'interdiffusion sur la structure de bandes d'une BQ. Suite à l'interdiffusion, on constate une variation de la taille et de la forme de la BQ. Cette modification morphologique influe sur les propriétés électroniques et optiques des BQs. On observe une augmentation de l'énergie de gap, donc un décalage vers le bleu de la longueur d'onde des raies d'émission des BQs et une diminution de l'énergie intra-niveaux ($E_2 - E_1$).

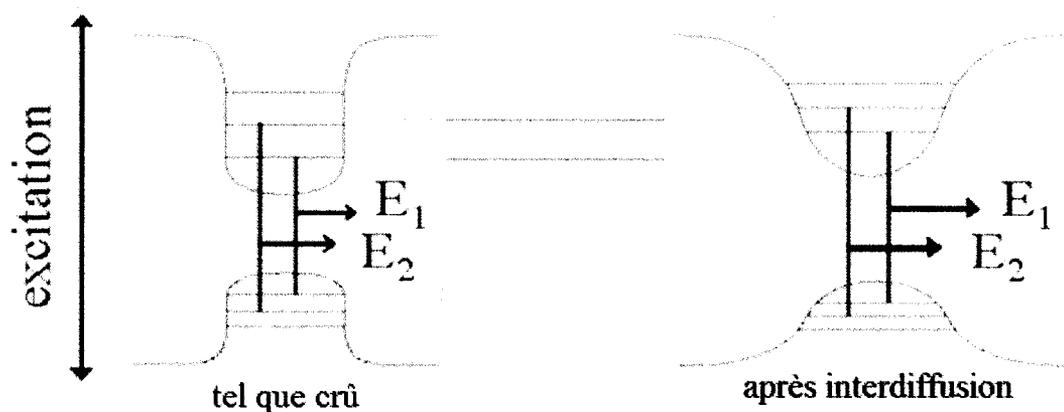


Figure 1.8 L'effet de l'interdiffusion sur structure de bandes d'une BQ (Perret, 2001)

L'interdiffusion des BQs est assurée par la diffusion des atomes et ceci s'effectue plus facilement en présence de lacunes. Il existe un seuil de température à partir duquel on peut amorcer le processus d'interdiffusion. Cette limite de stabilité thermique correspond à la température en dessous duquel on n'observe aucune modification de la structure de bande. La limite de stabilité dépend du nombre de défauts dans la structure, elle diminue lorsque le nombre de défauts augmente.

L'interdiffusion des BQs peut être effectuée par plusieurs méthodes dont chacune présente des caractéristiques bien particulières.

1.3.2 Les différentes techniques d'interdiffusion

L'interdiffusion est un procédé après croissance qui permet de contrôler le gap des BQs. L'efficacité de ce procédé est fonction des matériaux et de la technique utilisée. On va citer dans les sections suivantes quelques techniques d'interdiffusion parmi les plus connues.

1.3.2.1 Le recuit thermique rapide (RTA)

Le recuit thermique consiste à mettre les échantillons dans un four puis à chauffer ceux-ci. L'activation thermique permet l'interdiffusion des atomes In/Ga à l'interface BQs/ barrières. Dans cette technique il y a deux paramètres ajustables : la température et le temps de recuit. Pour les échantillons à BQs on utilise une température élevée (600-900 °C) pendant un temps

rapide (30 s à 2 min). Ces limites sont choisies afin d'éviter la dégradation totale de la qualité des BQs et donc de ses propriétés optiques. Normalement après RTA, la taille et la forme des BQs varient. Le choix de l'intervalle de température et du temps de recuit permet d'ajuster les propriétés optiques et électroniques des BQs (l'énergie de transition inter-bande, l'énergie d'espacement inter-niveaux...) (Hsu et al., 2000). Cette technique est peu utilisée à cause de l'absence de contrôle spatial du degré d'interdiffusion. Elle est toutefois combinée à d'autres techniques, notamment l'implantation ionique suivit de recuit thermique rapide.

1.3.2.2 L'implantation ionique

En 1954, William Shockley a découvert cette technique pour doper les semiconducteurs. Mais ce n'est que dans les années 70 que l'implantation ionique a été appliquée dans l'industrie. L'implantation ionique est devenue la technique la plus répandue pour l'interdiffusion des BQs. Le principe de cette technique est d'implanter des atomes ionisés dans l'échantillon maintenu à une certaine température. Suite aux collisions des ions implantés avec les atomes cibles, l'énergie de ces ions diminue jusqu'à ce qu'ils s'arrêtent à une certaine profondeur de la surface. Cette profondeur d'implantation dépend de l'énergie d'accélération des ions incidents.

Cette technique permet de contrôler le degré d'interdiffusion des BQs. Ceci se fait à travers un choix de paramètres d'implantation :

- 1) L'énergie d'implantation : Dans notre cas on s'intéresse aux faibles énergies (5 à 180 keV). Mais reste à choisir l'énergie convenable selon le degré d'interdiffusion que l'on veut. En effet plus l'énergie augmente plus la profondeur pénétrée par les ions est importante.
- 2) L'angle d'implantation : l'implantation doit s'effectuer à un angle de quelques degrés par rapport à la surface de l'échantillon afin d'éviter les effets de canalisation. En fait la canalisation est la coïncidence entre la trajectoire de l'ion incident avec l'un des axes cristallins. Barba D. et al. ont étudié ces effets dans les puits quantiques (PQs) InGaAsP/InGaAs/InP (Barba et al., 2005).

- 3) L'espèce des ions: Les ions les plus utilisés pour interdiffuser les BQs InAs/GaAs sont le proton H^+ , le phosphore P^+ et l'arsenic As^+ . La taille et la masse des ions ont une grande influence sur le type de défauts et le profil de défauts créés dans la structure. Barik S. et al. montrent que le degré d'interdiffusion produit par le P^+ est plus important que celui produit par H^+ (Barik et al., 2007).
- 4) La température d'implantation influe aussi sur le degré d'interdiffusion. En effet, selon l'ion utilisé dans l'implantation, la température d'implantation peut améliorer ou diminuer l'interdiffusion. Barik S. et al. étudient deux cas pour les BQs InAs/InP : avec l'implantation d'ions de P^+ , une augmentation de la température d'implantation favorise l'interdiffusion par la réduction de la formation de défauts complexes et donc on a plus de défauts ponctuels (lacunes) disponibles pour l'interdiffusion. Alors qu'avec l'implantation de protons, le degré d'interdiffusion diminue avec l'élévation de la température d'implantation à cause de l'augmentation de la mobilité des défauts ponctuels amenant à une élévation de l'annihilation des défauts (Barik et al., 2007).
- 5) La dose des atomes d'implantation : On travaille toujours avec une gamme de doses afin de mettre en évidence son influence sur le degré d'interdiffusion. La dose d'ions/cm² permet de contrôler le nombre de défauts créés dans la structure. Généralement le degré d'interdiffusion augmente avec l'élévation de la dose d'implantation jusqu'à une dose où le décalage en énergie de raie d'émission devient optimale. Pour des doses supérieures le décalage sature ou diminue à cause de la formation de défauts complexes qui empêchent l'interdiffusion. Bouraoui I. et al. montrent que pour les BQs InAs/GaAs, le décalage maximum de la raie d'émission est de 131 meV et obtenu pour une dose de 5×10^{13} cm⁻² de protons (Ilahi et al., 2007). Puis Zaâboub Z. et al. montrent que les BQs implantées avec des ions de P^+ présentent un décalage maximum de 85 meV pour une dose de P^+ de 5×10^{13} cm⁻² (Zaâboub et al., 2008).

L'interdiffusion effectuée par l'implantation ionique est toujours suivie d'un RTA. Son rôle est de faire diffuser les lacunes dans la région des BQs et donc de déclencher l'interdiffusion In/Ga à l'interface BQs/barrières. Notons que le RTA restaure quelque peu les dommages

induits par l'implantation ionique. Les conditions de RTA sont choisies en respectant ces règles :

- 1) La température de RTA doit être élevée sans qu'il y ait un décalage en énergie de la raie d'émission. Pour un échantillon non implanté : celle-ci doit être inférieure à la stabilité thermique du matériau. Ceci permet d'étudier le décalage produit et contrôlé par les défauts induits par l'implantation ionique. Dans les BQs InAs/GaAs on utilise une température d'environ 650°C.
- 2) Le temps de recuit joue un peu le même rôle que la température. On peut ajuster ce temps pour causer plus ou moins d'interdiffusion. Ce temps est typiquement de 30 s à 2 minutes.

L'interdiffusion par implantation ionique suivit d'un RTA est une technique très répandue due aux avantages qu'elle offre :

- 1) Le contrôle de la concentration et la distribution en profondeur des défauts ponctuels en variant la dose et l'énergie des ions.
- 2) À faible énergie d'implantation les défauts induits sont situés en dehors de la région active ce qui empêche l'apparition de dommages dans les BQs et conserve la qualité des structures utilisées.
- 3) Une sélectivité spatiale en utilisant des masques d'implantation avec des formes et des épaisseurs convenables.
- 4) Une haute uniformité et une bonne reproductibilité.

Malgré tous ces avantages, l'implantation ionique produit des défauts résiduels qui peuvent causer des pertes optiques importantes pouvant diminuer la performance des dispositifs basés sur ces structures.

1.3.2.3 L'encapsulation diélectrique (Impurity Free Vacancy Disordering IFVD)

Le principe de cette technique est d'introduire des lacunes en surface de l'échantillon et de faire diffuser celle-ci vers les BQs. On dépose d'abord une couche diélectrique (SiO_2) sur la structure. Suite à l'application d'un RTA, les atomes de Ga migrent vers la couche diélectrique en laissant derrière eux des lacunes. Ces lacunes diffusent pendant le RTA vers la région des BQs pour produire l'interdiffusion compositionnel aux interfaces BQs/barrières.

L'IFVD est une technique fameuse pour l'interdiffusion des BQs car elle présente plusieurs avantages :

- 1) L'interdiffusion est effectuée sans introduction d'impuretés dans le volume. Ceci conserve une haute qualité du cristal et maintient une faible propagation des pertes optiques.
- 2) L'interdiffusion peut être spatialement sélective. En effet, selon le type de la couche diélectrique utilisée, on peut encourager ou limiter le processus d'interdiffusion. L. Fu et al. ont montré que pour une structure à BQs InGaAs/GaAs, l'utilisation d'une couche diélectrique de SiO_2 améliore l'interdiffusion alors que le TiO_2 la limite (Fu et al., 2003; Fu et al., 2005). L'ajustement du gap pour des surfaces sélectives est nécessaire dans l'intégration des dispositifs optoélectroniques basés sur les BQs.
- 3) Cette technique est simple et peu coûteuse.

Malgré ses avantages importants cette technique présente toujours un manque de reproductibilité à cause de la difficulté à déposer une couche diélectrique de même porosité.

1.3.2.4 L'irradiation par laser (Laser Induced Disordering LID)

L'interdiffusion par cette technique est effectuée par un recuit induit par une irradiation locale avec un faisceau laser. Cette technique a été utilisée par Epler et al. en 1986 sur une

structure semiconductrice GaAs/AlGaAs. Ils ont mis une couche de Si sur une structure GaAs/AlGaAs puis à l'aide d'un laser à gaz d'Ar⁺, ils ont chauffé ce semiconducteur (Epler et al., 1986). L'LID peut causer la fusion du cristal et une recristallisation avec des défauts qui peuvent diffuser pour produire l'interdiffusion.

J. J. Dubowski et al. ont montré qu'en irradiant des BQs InAs/GaAs à l'aide d'une source laser continue Nd : yttrium-aluminium-garnet (YAG), on peut ajuster la structure électronique des BQs. Ils ont obtenu un décalage vers le bleu de 298 meV, une réduction de l'espacement inter-niveaux de 19 meV, et une réduction de la largeur à mi-hauteur de 8 meV (Dubowski et al., 2000).

Chapitre 2

Méthodologie expérimentale

Ce chapitre présente en premier lieu la structure des échantillons à caractériser. En second lieu, il décrit les techniques d'interdiffusion permettant de varier les propriétés des hétérostructures. Et enfin il décrit la technique de caractérisation utilisée pour étudier ces modifications.

2.1 Les échantillons

Les échantillons étudiés dans ce travail sont fabriqués par la technique d'EJM permettant d'avoir des BQs d'InAs/GaAs auto-assemblées à l'aide du mode de croissance de Stranski-Krastanov. Ces échantillons sont classés en 3 séries :

D194: formé par un plan de BQs d'InAs (2,5 monocouches (MC)) déposées sur un substrat de GaAs semi-isolant (sur lequel on dépose une couche intermédiaire de GaAs d'épaisseur 0,5 μm). Cette structure est recouverte par une couche de 100 nm de GaAs semi-isolant.

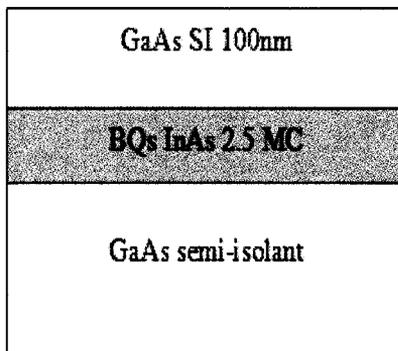


Figure 2.1 Image schématique de D194

D195: formé par un plan de BQs d'InAs/GaAs (2,5MC) dopées au-dessus du plan de BQs par un dopage δ de type N ($2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ de Si) sur une épaisseur équivalente de 3nm de GaAs.

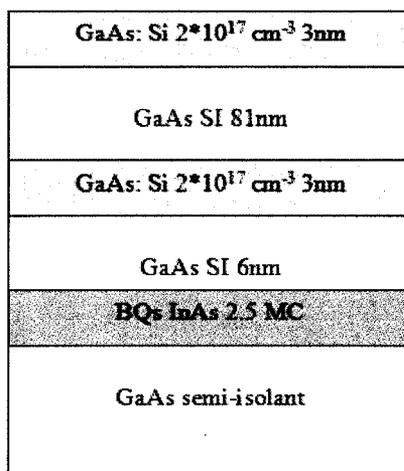


Figure 2.2 Image schématique de D195

D196: formé par un plan de BQs d'InAs/GaAs (2,5MC) dopées en-dessous du plan de BQs par un dopage δ type N ($2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ de Si) sur une épaisseur équivalente de 3nm de GaAs.

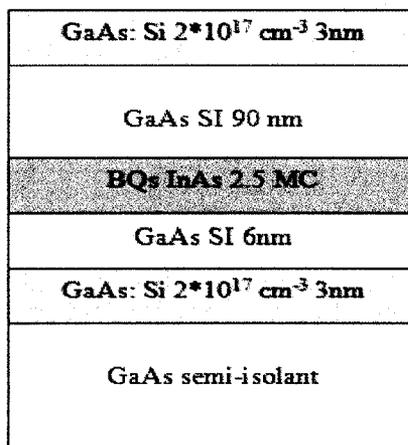


Figure 2.3 Image schématique de D196

Pour les deux séries non dopées, la couche de recouvrement en surface, dopée N, n'a pas été gravée dans tout le travail.

Une image de microscopie à force atomique (AFM) permet d'évaluer la morphologie et la densité des BQs. La figure 2.4 montre que les BQs sont distribuées d'une façon aléatoire avec une densité typique de $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Les BQs présentent une hauteur de 7 nm et un diamètre de 30 nm.

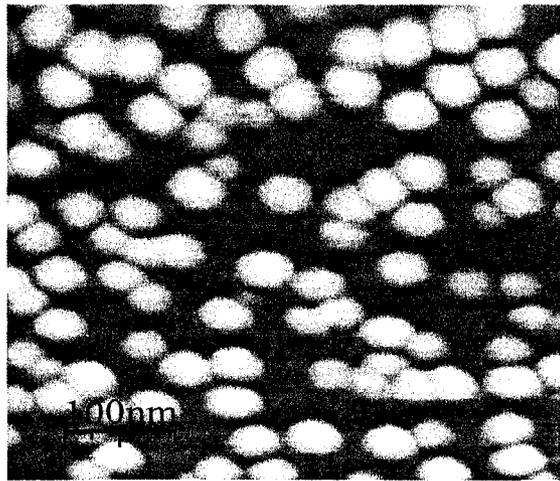


Figure 2.4 Image obtenue par AFM des BQs InAs/GaAs prise avant les dépôts de la couche de recouvrement de GaAs.

2.2 Les techniques d'interdiffusion utilisées

Dans ce mémoire, on a utilisé une technique d'interdiffusion par implantation ionique suivit d'un recuit thermique rapide. Cette technique offre plusieurs paramètres ajustables permettant de contrôler le degré d'interdiffusion et donc de régler le décalage en longueur d'onde voulu.

2.2.1 L'implantation ionique

Cette technique consiste à créer des défauts dans la structure. En effet les ions implantés ayant une énergie relativement importante vont entrer en collision avec les atomes de l'hétérostructure provoquant la perturbation de ces derniers et donc le changement de leur

position. Ceci résulte en l'apparition de lacunes (ce sont des sites vacants dû au déplacement des atomes de la structure) et des défauts interstitiels (ce sont les atomes occupants des positions autres que celles de leur site cristallin) dans la structure du matériau cible. Dans notre cas, l'implantation ionique des protons est utilisée afin de créer des défauts ponctuels plus près des plans de BQ, car la diffusion des lacunes n'est pas très propice dans le cristal de GaAs contrairement à l'InP dans lequel la mobilité des porteurs est plus grande. De plus avec l'implantation par des protons on peut aller jusqu'à des doses de l'ordre de 10^{13} cm^{-2} sans dégradation des propriétés optiques de l'hétérostructure (Zaaboub et al., 2008), tandis qu'avec le phosphore, on peut conserver la qualité de la structure jusqu'à une dose de l'ordre de 10^{12} cm^{-2} (Zaaboub et al., 2008).

Pour nos structures on a fait l'implantation à différentes doses ($2 \times 10^{10} - 5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) pour deux énergies d'implantation (20 et 40 keV). Pour éliminer les effets de canalisation l'implantation est effectuée à un angle de 7° par rapport à la normale. Ce choix des doses et des énergies d'implantation est basé sur le travail effectué par B. Ilahi sur des structures semblables à nos structures. L'implantation est réalisée à 18 keV par des protons à différentes doses ($5 \times 10^{10} - 10^{14} \text{ cm}^{-2}$). Le maximum de décalage en énergie est obtenu à $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (Ilahi et al., 2007). On a implanté aussi à 40 KeV pour voir l'influence de la position du maximum des défauts induits par l'implantation sur le procédé d'interdiffusion. En déterminant le type d'ion implanté et l'énergie d'implantation, les simulations par le logiciel TRIM (simulated using transport of ions in matter) peuvent nous informer sur les paramètres importants du processus de l'implantation comme la distribution des ions implantés et la profondeur maximale qu'ils peuvent atteindre. La figure suivante montre la simulation de la distribution d'événements des collisions dans notre hétérostructure InAs/GaAs pour deux énergies d'implantation 20 keV (a) et 40 keV (b). Notons qu'à 20 keV et à 40 keV, les ions pénétrants la couche d'InAs peuvent créer un nombre maximal de lacunes à une distance typique d'environ 150 nm et 180 nm respectivement, de la surface. Chaque ion crée une moyenne d'environ 6.8 et 9.1 respectivement de lacunes avant de s'arrêter dans la structure. Ce sont ces lacunes qui vont permettre de faciliter l'interdiffusion In/Ga au niveau des BQs.

(a) 20 keV; 6.8 lacunes/ion

(b) 40 keV; 9.1 lacunes/ion

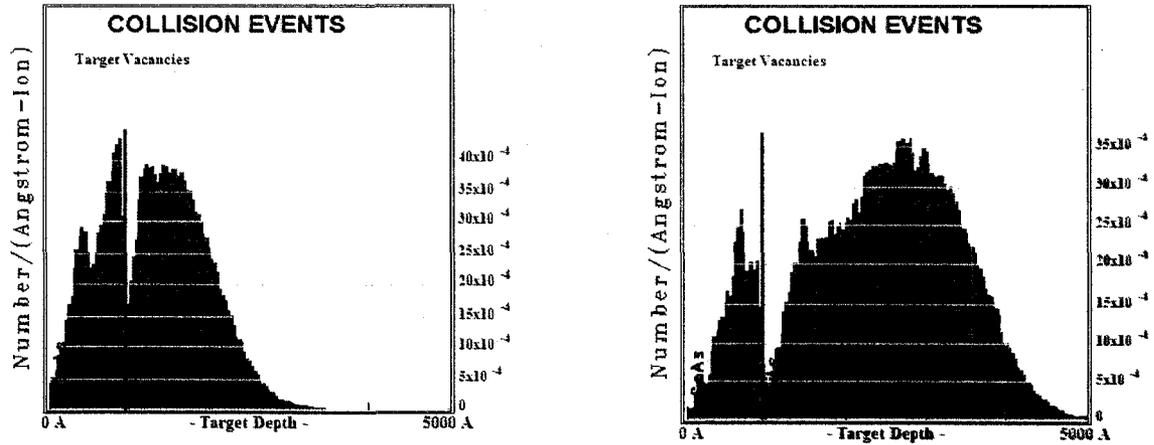


Figure 2.5 Simulation TRIM de la distribution d'événements de collisions dans l'hétérostructure pour 20 keV (a) et 40 keV (b)

Le tableau suivant montre notre liste d'échantillons et les conditions expérimentales qui ont été utilisées.

Tableau 2.1 La liste des échantillons

Échantillon	Description	Nombres/ dimensions de bouts	Recuit	Conditions d'implantation	Doses d'implantation
D194	un plan de BQs non dopées	15 morceaux (2.5 ou 3mm x 2.5 ou 3mm)	675°C pendant 30s	E= 20keV et 40keV Type d'ion : proton	Référence 2x10 ¹⁰ cm ⁻² 6x10 ¹⁰ cm ⁻² 2x10 ¹¹ cm ⁻² 6x10 ¹¹ cm ⁻² 2x10 ¹² cm ⁻² 1x10 ¹³ cm ⁻² 5x10 ¹³ cm ⁻²
D195	un plan de BQs d'InAs/GaAs (2,5MC) dopées au-dessus du plan de BQs par un dopage δ type N (2x10 ¹⁷ cm ⁻³ de Si)	15 morceaux (2.5 ou 3mm x 2.5 ou 3mm)	675°C pendant 30s	E= 20keV et 40keV Type d'ion : proton	Référence 2x10 ¹⁰ cm ⁻² 6x10 ¹⁰ cm ⁻² 2x10 ¹¹ cm ⁻² 6x10 ¹¹ cm ⁻² 2x10 ¹² cm ⁻² 1x10 ¹³ cm ⁻² 5x10 ¹³ cm ⁻²
D196	un plan de BQs d'InAs/GaAs (2,5MC) dopées en-dessous du plan de BQs par un dopage δ type N (2x10 ¹⁷ cm ⁻³ de Si)	15 morceaux (2.5 ou 3mm x 2.5 ou 3mm)	675°C pendant 30s	E= 20keV et 40keV Type d'ion : proton	Référence 2x10 ¹⁰ cm ⁻² 6x10 ¹⁰ cm ⁻² 2x10 ¹¹ cm ⁻² 6x10 ¹¹ cm ⁻² 2x10 ¹² cm ⁻² 1x10 ¹³ cm ⁻² 5x10 ¹³ cm ⁻²

2.2.2 Recuit thermique rapide (RTA)

Suite à l'implantation ionique, les échantillons sont soumis à une étape de RTA. Le four à RTA est constitué d'une plaque de silicium chauffée à l'aide de lampes halogènes. Cette plaque jouant le rôle de porte-échantillon transfère la chaleur aux échantillons. La gaufre de silicium est en contact direct avec un thermocouple qui contrôle la température. Le recuit se fait dans une atmosphère d'azote hydrogéné servant à neutraliser les atomes d'oxygène et donc à éviter l'oxydation des échantillons. En respectant la stabilité thermique des structures, le RTA doit s'effectuer à une température critique T_c . Dans ce cas, le rôle du RTA est de déclencher le procédé d'interdiffusion In/Ga à l'interface BQs/barrières par l'activation de la diffusion des défauts ponctuels.

La figure 2.6 montre que l'étude de la stabilité thermique sur nos échantillons non-implantés a permis de fixer la température la plus élevée pour laquelle on n'a pas un décalage de spectre de PL à une valeur de 675 °C sachant que le recuit est réalisé pendant 30 s. On constate que le décalage en longueur d'onde des raies d'émission commence à 700 °C.

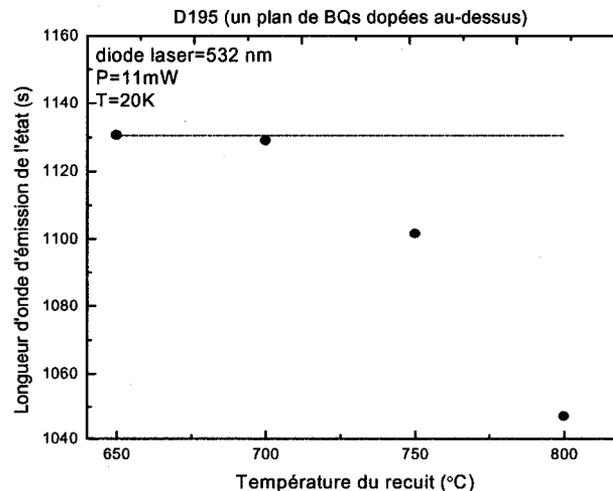


Figure 2.6 Décalage vers le bleu de la longueur d'onde d'émission de l'état (s) en fonction de la température du RTA

2.3 La technique de caractérisation

Dans ce mémoire, on a utilisé comme technique de caractérisation de nos échantillons la photoluminescence en continue (PL).

2.3.1 Principe

La photoluminescence est la technique la plus utilisée pour caractériser optiquement les matériaux semiconducteurs et plus précisément la largeur de bande interdite. Elle consiste à exciter, à l'aide d'une source lumineuse, les électrons de la bande de valence vers des niveaux de la bande de conduction. Ceci nécessite que l'énergie d'excitation soit plus importante que l'énergie de gap. La désexcitation d'un électron à partir de la bande de conduction vers la bande de valence peut se faire de façon radiative, donc avec émission d'un photon. On mesure l'intensité de la lumière émise pour différentes longueurs d'onde.

2.3.2 Dispositif expérimental

Le montage de photoluminescence est présenté à la figure 2.7. Les échantillons à caractériser sont mis dans un cryostat dans lequel on crée un vide de 10^{-4} Torr grâce à une pompe mécanique. Les échantillons dans la chambre seront aussi refroidis jusqu'à 20 K par une pompe cryogénique (cryostat à cycle fermé d'He), ce qui augmente le signal de PL.

Dans nos mesures on a utilisé comme source d'excitation une diode laser verte de longueur d'onde $\lambda=532$ nm. Le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon sur une tache d'environ 200 μm de diamètre après être haché à une fréquence de 350 Hz. Les photons émis par l'échantillon sont focalisés par un système de deux lentilles vers la fente d'entrée (fixée à 400 μm) du spectromètre. Un filtre passe-haut > 850 nm est utilisé devant cette fente pour filtrer la raie d'excitation du laser. Dans le spectromètre, les photons sont dispersés grâce à un réseau de diffraction de 600 traits/mm avec un angle de blaze à 1 μm . À la fente de sortie (fixée à 800 μm), le signal est détecté par un détecteur au germanium refroidi à l'azote liquide (77 K) assurant la conversion du signal lumineux en signal électrique. Le détecteur est suivi d'un amplificateur de courant (réglage sur une sensibilité de 20 nA/V) puis d'un

amplificateur synchrone (fréquence de modulation du signal fixé à 350 Hz) relié au hacheur permettant de minimiser le bruit de mesure.

On utilise un logiciel d'acquisition et un contrôleur pour le déplacement du réseau du spectromètre. On enregistre le spectre de PL présentant la variation de l'intensité lue par l'amplificateur synchrone en fonction de la longueur d'onde lue par le spectromètre.

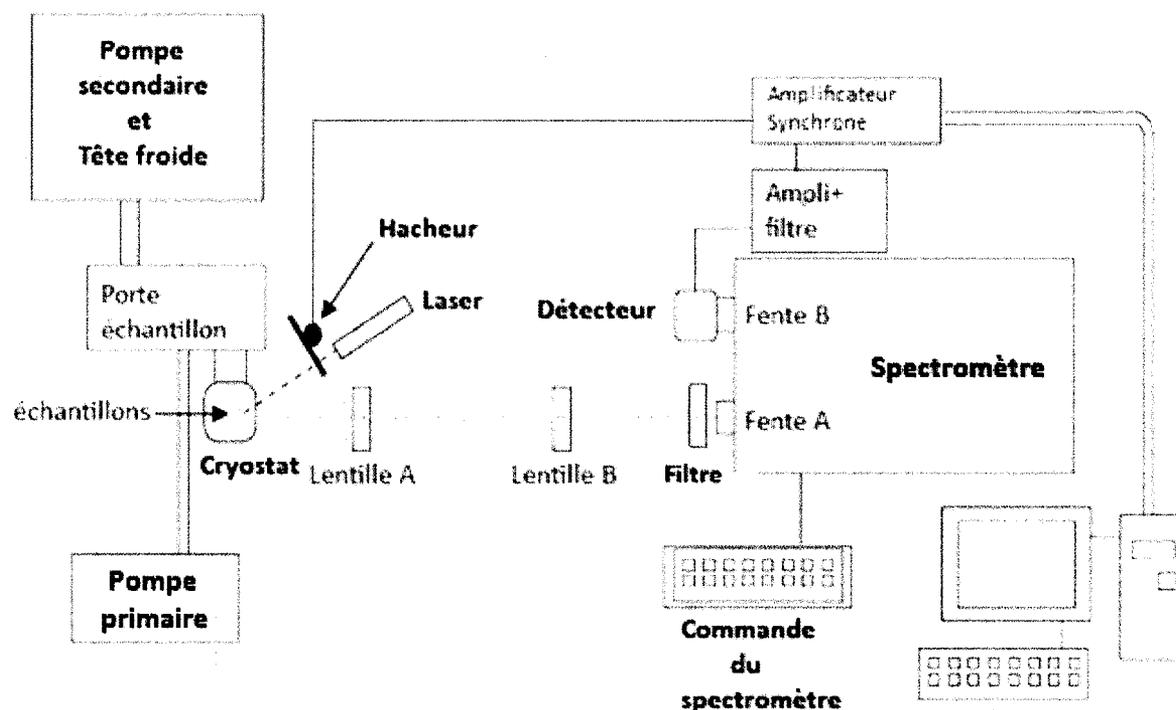


Figure 2.7 Schéma du dispositif expérimental de photoluminescence stationnaire (Genest, 2008)

Pour l'étude de l'uniformité des propriétés optiques des BQs, nous avons utilisé un montage de cartographie de PL (figure 2.8), installé dans le laboratoire du Pr J. Dubowski, en génie électrique et génie informatique. L'excitation est effectuée par un laser He-Ne de longueur d'onde 633 nm. Les faisceaux sont collectés par un ensemble de miroirs et sont dirigés vers un objectif mobile placé au-dessus de l'échantillon mobile. La taille du faisceau d'excitation est d'environ $1\mu\text{m}$. La polarisation des faisceaux sortants est linéaire et la puissance mesurée à l'échantillon est 0.56 mW. Le faisceau de PL est collecté avec le même objectif mais

redirigé, en utilisant une lame séparatrice, vers d'autres séries de miroirs qui mène à un filtre à l'entrée du spectromètre. Le spectromètre diffracte la bande d'émission avec une résolution spatiale de 300L/mm. Le réseau est tournée afin qu'une seule longueur d'onde, d'une résolution de 1nm, soit sélectionnée et redirigée vers le détecteur de silicium. Le système de balayage X-Y de l'échantillon permet d'effectuer des cartographies de PL sur des surfaces typiques de quelques mm avec un pas minimum de 1 μ m.

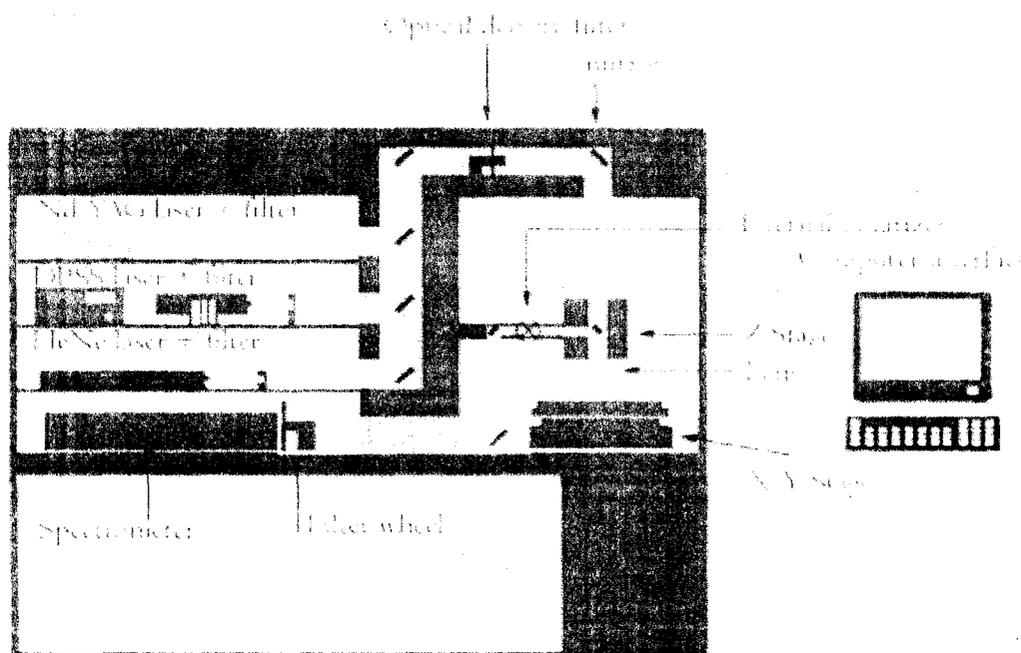


Figure 2.8 Schéma du dispositif expérimental de la cartographie de photoluminescence

Chapitre 3

Résultats et analyse

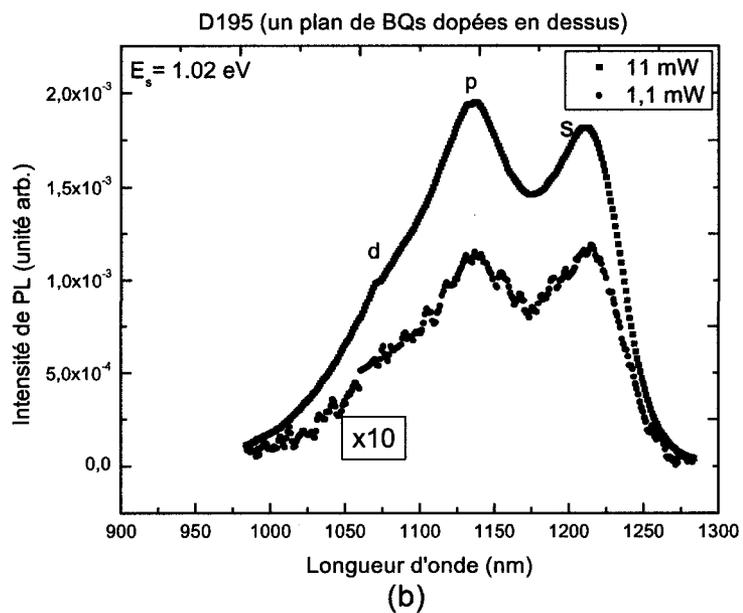
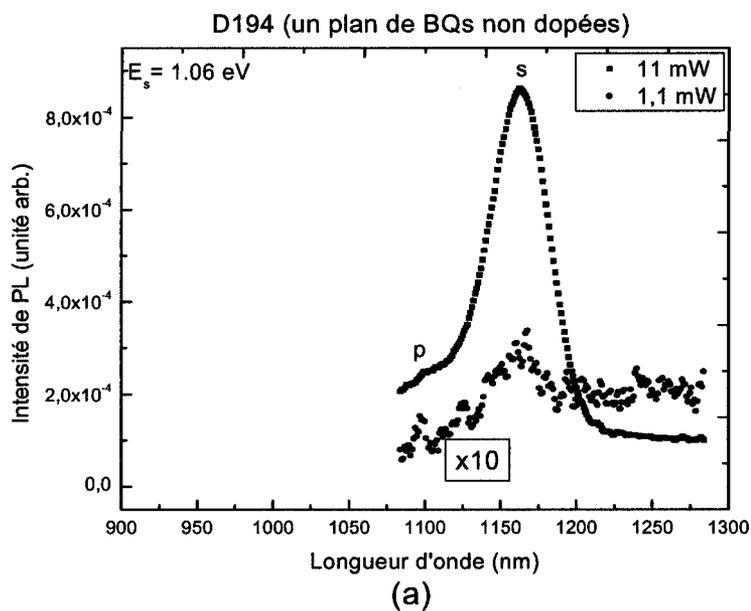
Dans ce chapitre, les résultats de caractérisation optique de nos structures sont présentés. La première partie du chapitre est consacrée à l'étude des propriétés optiques des BQs de trois séries d'échantillons D194, D195 et D196 en fonction de la puissance d'excitation et de la température de l'échantillon. La deuxième partie présente l'influence du procédé d'interdiffusion sur les propriétés optiques des BQs et étudie l'influence du dopage sur le procédé d'interdiffusion des BQs InAs/GaAs.

3.1 Propriétés optiques des BQs des échantillons tels que crûs

3.1.1 Variation des propriétés optiques des BQs en fonction de la puissance d'excitation

Les mesures de PL sont effectuées sur un échantillon de chaque série (D194, D195 et D196). La manipulation se fait à la température de la pièce ($T=300$ K) et à deux puissances d'excitation; $P_1=11$ mW et $P_2= P_1/10= 1,1$ mW. On a utilisé comme source d'excitation une diode laser émettant dans le vert à une longueur d'onde de 532 nm. Un filtre neutre divisant par 10 est mis dans le trajet du faisceau d'excitation afin d'étudier la PL à deux puissances d'excitation.

La figure 3.1 montre les spectres de PL des trois échantillons. L'intensité de PL à 1,1 mW est multipliée par 10 pour qu'elle soit plus claire.



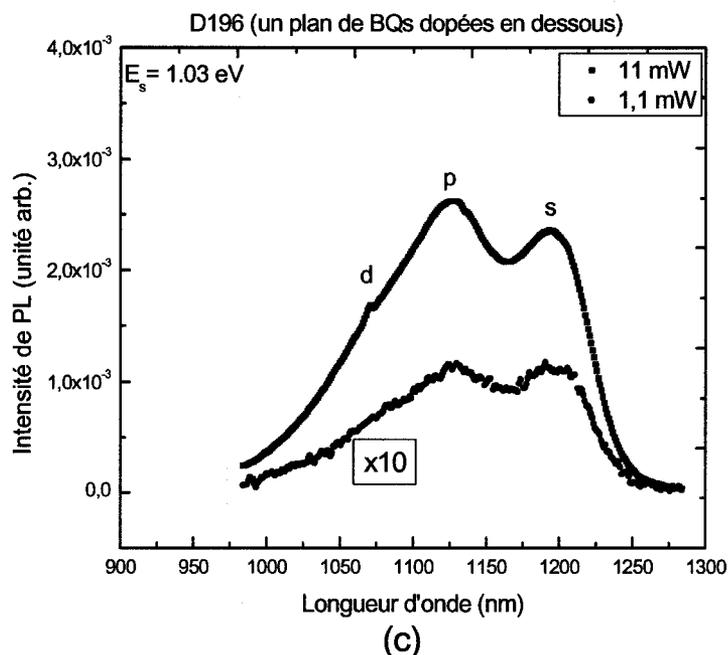


Figure 3.1 Spectres de PL à $T=300$ K à deux puissances d'excitation des échantillons : D194 (a), D195 (b), D196 (c)

Dans le spectre (a) de l'échantillon D194, on voit la présence d'une seule raie d'émission importante associée à la recombinaison des porteurs (électrons et trous) des états "s" de la boîte quantique. La raie d'émission associée aux états "p" est à peine perceptible. Le degré de remplissage des états "s" n'est donc pas complet pour cet échantillon non dopé, et ce même pour une puissance d'excitation laser de 11 mW. À plus faible puissance d'excitation le niveau de signal de PL devient très faible pour cet échantillon, le niveau de bruit de fond est même dominant aux grandes longueurs d'ondes ($\lambda > 1200$ nm).

On constate que les spectres des échantillons D195 et D196 sont similaires. On voit clairement les deux raies associés aux niveaux "s" et "p" et on distingue également l'influence de la raie associée à l'état "d" sur l'allure du spectre à haute énergie. Il semble que le niveau de dopage contribue au remplissage des états électroniques "s" des BQs. Même si le dopage ne contribue pas au remplissage des états de trous, la faible séparation en énergie

entre les différents états excités de trous est telle qu'il est possible de voir des transitions optiques à partir de ces états excités, et ce même pour un niveau d'excitation laser de 1,1 mW. De plus, lorsqu'on augmente la puissance d'excitation de 1,1 mW à 11 mW, on voit clairement que la raie d'émission associée aux états "p" des BQs prend de l'importance par rapport à la raie d'émission des états "s".

Pour bien interpréter les spectres de PL, on a fait une comparaison des paramètres importants de chaque échantillon (λ^{\max} , I^{integ} , FWHM) pour les raies d'émission de types "s" et "p" respectivement. Le tableau suivant présente une récapitulation de ces caractéristiques.

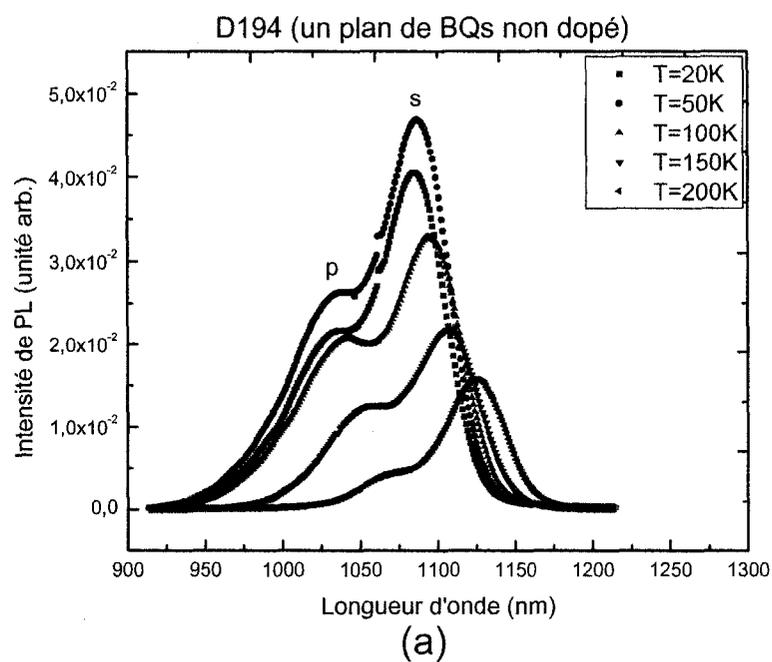
Tableau 3.1 Comparaison des spectres de PL des différents échantillons

	D194	D195	D196
λ_s^{\max} (nm)	1162	1211	1200
I_s^{integ}	0.058	0.12	0.12
FWHM _s (nm)	20	23	22
λ_p^{\max} (nm)	1103	1139	1134
I_p^{integ}	0.026	0.165	0.18
FWHM _p (nm)	21	31	33

On peut également noter à la figure 3.1 que la position du maximum de la raie d'émission associée aux niveaux "s" diffère d'un échantillon à l'autre. On note tout d'abord un décalage vers le rouge de la raie d'émission de l'échantillon D195 ($\lambda=1213$ nm) par rapport à celle de l'échantillon D194 ($\lambda=1163$ nm). Ceci suggère que le dopage induit soit une modification de la structure de bande des BQs (champ électrique ou états associés à des pièges en proximité de boîtes), ou soit une modification (augmentation) de la taille des BQs.

3.1.2 Variation des propriétés optiques des BQs en fonction de la température de l'échantillon

Pour cette étude, on fixe la puissance d'excitation à 11 mW. Les mesures de PL sont prises à différentes températures de l'échantillon (20-200 K). Les résultats sont présentés à la figure 3.2.



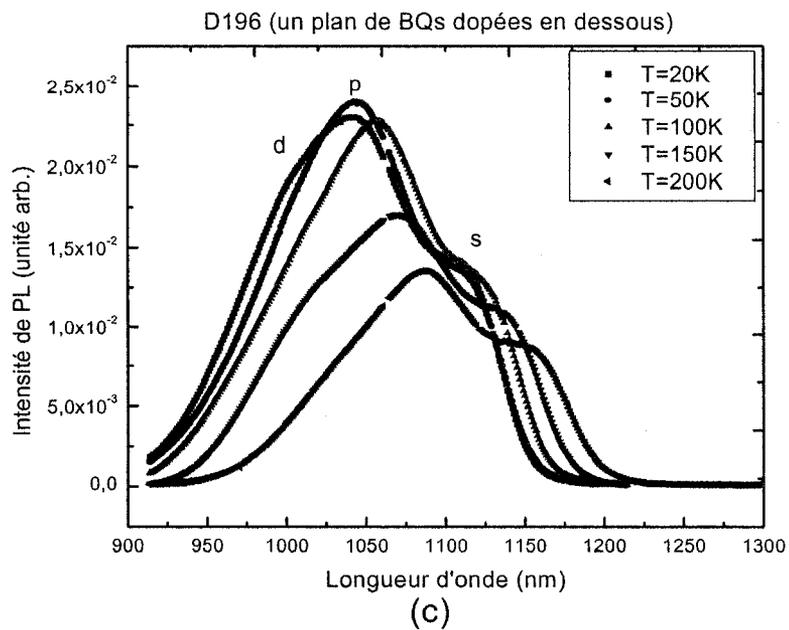
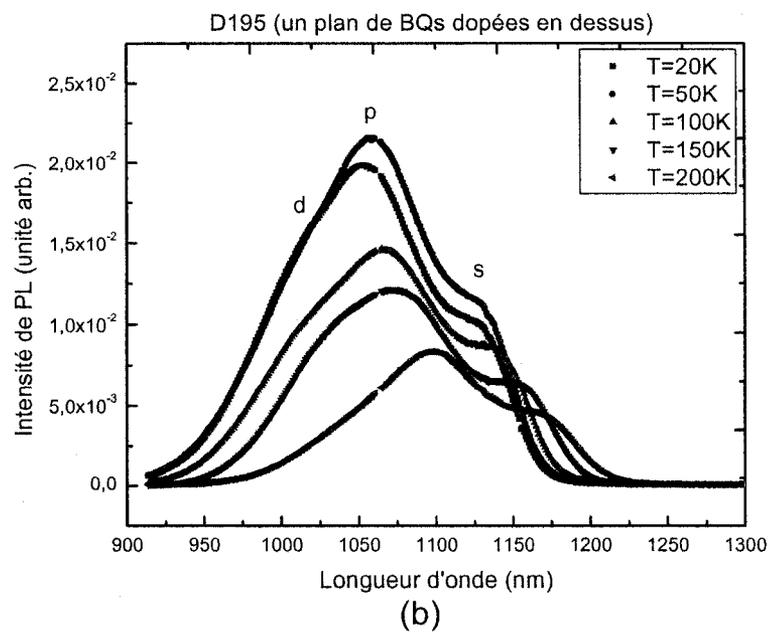


Figure 3.2 Spectres de PL à $P=11$ mW à différentes températures des échantillons : D194 (a), D195 (b), D196 (c)

On constate, à la figure 3.2, que la longueur d'onde du maximum de signal de PL augmente avec la température (décalage vers le rouge) donc que l'énergie du photon émis diminue. Ceci peut être expliqué par le décalage en température de la bande interdite du semiconducteur. Notons également qu'une partie du décalage peut être attribuée à l'échappement des porteurs des BQs de petites tailles vers des BQs de plus grandes tailles. Dans ce dernier cas on devrait observer une diminution de la largeur à mi-hauteur des raies avec la température (montré plus loin à la figure 3.4 (b)). On note également que le degré de remplissage des BQs est important pour les échantillons à un plan de BQs dopées ; on note jusqu'à trois raies d'émission associées aux états "s", "p" et "d".

Afin de bien voir l'influence de la variation de la température de l'échantillon sur les spectres de PL, nous avons fait une analyse détaillée à l'aide de lissages à plusieurs gaussiennes. La figure 3.3 illustre un exemple de lissage obtenu pour l'échantillon D194.

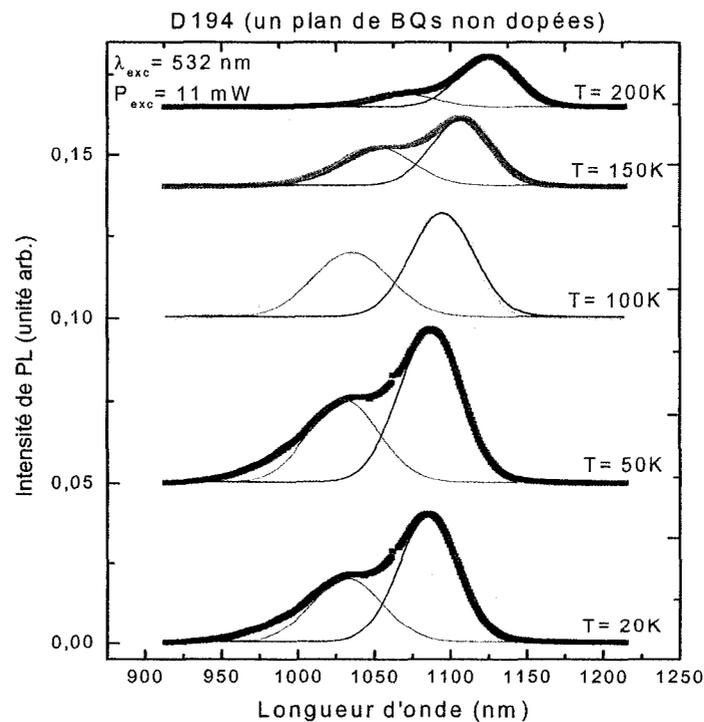


Figure 3.3 Spectres de PL de l'échantillon D194 à différentes températures avec lissage à plusieurs gaussiennes

Ce lissage du spectre est effectué à l'aide d'un modèle à deux gaussiennes. On peut tracer la variation de la largeur à mi-hauteur et de l'intensité intégrée des états "s" et "p" en fonction de la température de l'échantillon. Ceci est montré à la figure 3.4.

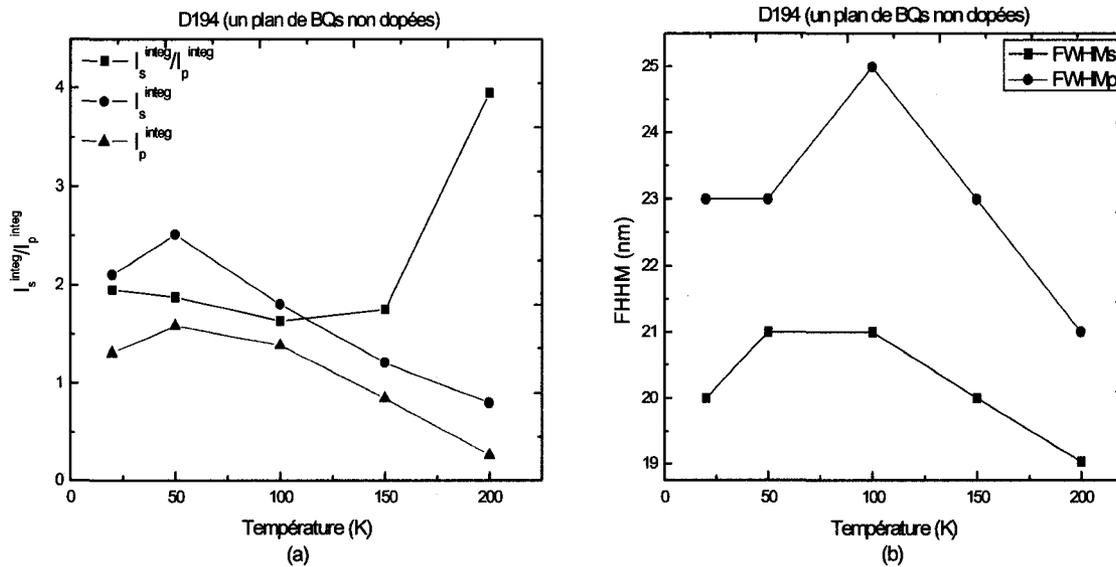


Figure 3.4 Comparaison des intensités d'émission des raies "s" et "p" (a) et des largeurs à mi-hauteur (b) de l'échantillon D194 à différentes températures

À la figure 3.4 on remarque que lorsque la température de l'échantillon augmente les intensités des différentes raies d'émission des BQs diminuent et le ratio des intensités intégrées relatives de ces raies (I_s^{integ}/I_p^{integ}) présente un comportement complexe en fonction de la température. La diminution de l'intensité de PL des BQs s'explique par un effet d'activation thermique qui permet aux porteurs de s'échapper des BQs vers la couche de mouillage où ils peuvent alors se recombiner de façon radiative ou non radiative. En ce qui à trait aux intensités relatives des différentes raies d'émission des BQs, en régime stationnaire elle est fonction de l'occupation des différents niveaux discrets des BQs. Ces populations de porteurs en régime stationnaire dépendent du taux de capture par les BQs, du taux de recombinaison radiative dans les BQs, du taux de réémission thermique vers la couche de mouillage, et du taux de recombinaison des porteurs dans la couche de mouillage (CM).

L'augmentation notable du ratio I_s/I_p entre 100 et 200 K est due à l'activation thermique qui vide plus facilement l'état "p" des BQs. Entre 20 et 80 K, on peut observer un effet inverse causé par la capture plus efficace des porteurs par les BQs (mobilité des porteurs plus grande dans la couche de mouillage).

3.2 Étude de l'uniformité des propriétés optiques des BQs des échantillons tels que crûs

L'uniformité des propriétés optiques de chaque structure sur toute la surface de l'échantillon est étudiée grâce à la cartographie de PL.

3.2.1 L'échantillon D194 (un plan de BQs non dopées)

La figure 3.5 présente la cartographie de PL de l'ensemble des échantillons de la série D194. Le code des couleurs est tel que le rouge correspond aux plus fortes intensités et le bleu aux plus faibles intensités. On remarque une non-uniformité d'intensité mesurée à la position du maximum de la raie d'émission. Ceci est associé à une non-uniformité de la densité des BQs. La couleur orangé correspond aux zones à forte densité de BQs. La densité des BQs diminue en allant vers le bleu. La figure 3.6 montre un histogramme de la distribution d'intensité sur toute la surface de l'échantillon. Les zones orangées représentent 25% de la surface totale tandis que les zones vertes représentent 35% de la surface.

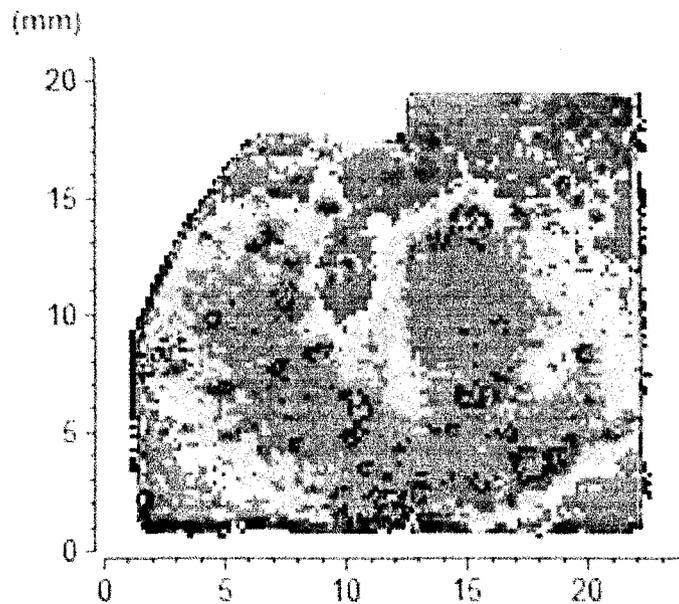


Figure 3.5 Cartographie de PL de l'ensemble des échantillons de la série D194

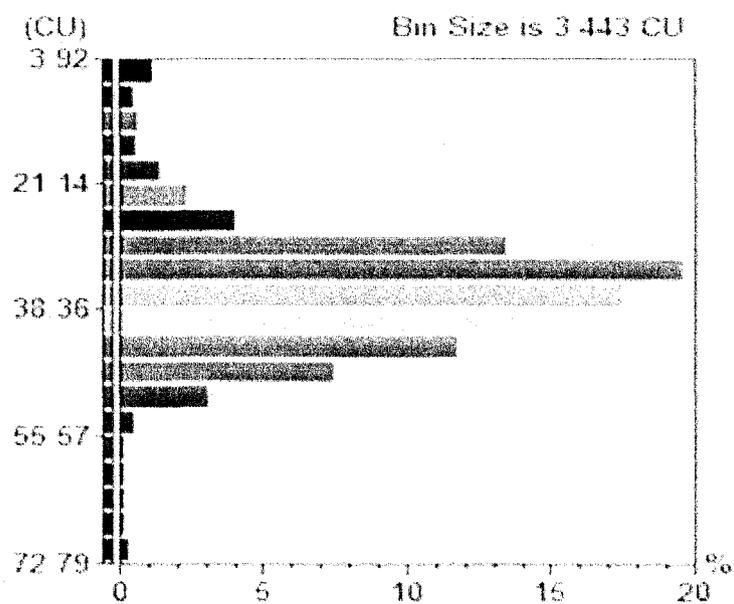


Figure 3.6 Distribution d'intensité d'émission de l'ensemble des échantillons de la série D194

Le spectre de PL enregistré à une position donnée est montré à la figure 3.7. On voit la raie d'émission de l'état "s" et un léger épaulement à haute énergie.

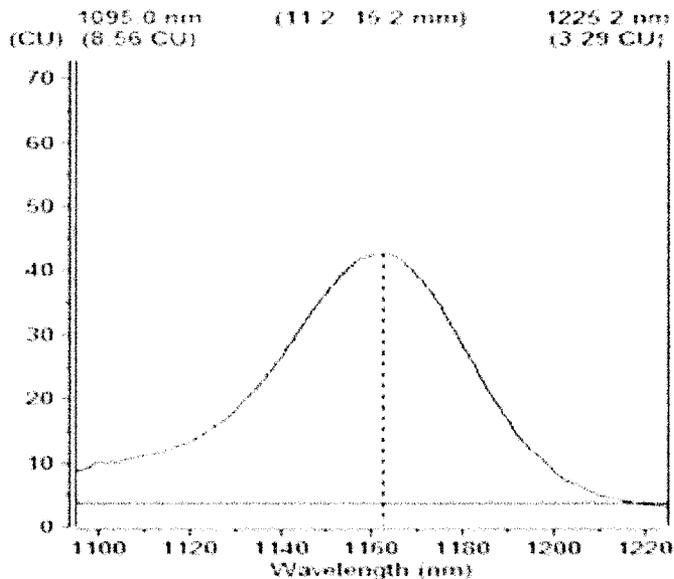


Figure 3.7 Spectre de PL enregistré à une position donnée de la série D194

La figure 3.8 montre la cartographie de PL en longueur d'onde de la raie d'émission de l'état "s" de l'ensemble des échantillons de la série D194. Le code des couleurs est tel que le vert foncé correspond aux plus faibles longueurs d'onde d'émission et le vert clair aux plus fortes longueurs d'onde d'émission. On remarque que cette série est très uniforme en longueur d'onde de la raie d'émission. En effet, la différence entre les longueurs d'onde d'émission de tous les points de la surface de cette série ne dépasse pas 20 nm.

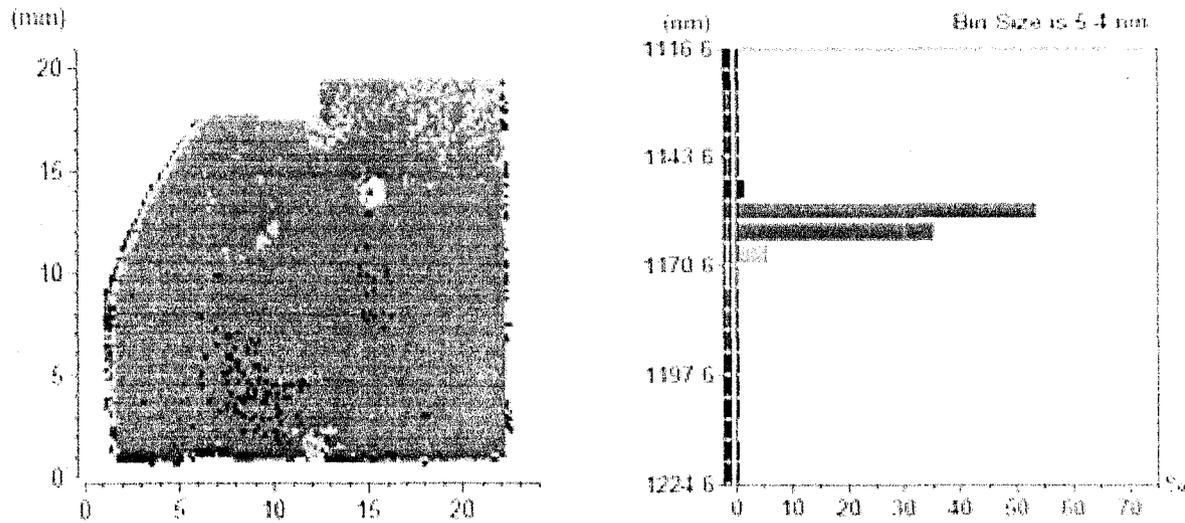


Figure 3.8 Cartographie de PL en longueur d'onde d'émission de l'ensemble des échantillons de la série D194

La figure 3.9 montre la cartographie de PL en largeur à mi-hauteur de la raie d'émission de l'état "s" de l'ensemble des échantillons de la série D194. Le code des couleurs est tel que le bleu foncé correspond aux plus faibles largeurs à mi-hauteur et le bleu clair aux plus fortes largeurs à mi-hauteur. On remarque que cette série est très uniforme en largeur à mi-hauteur de la raie d'émission de l'état "s" car 80% de tous les points de la surface de D194 ont la même largeur à mi-hauteur.

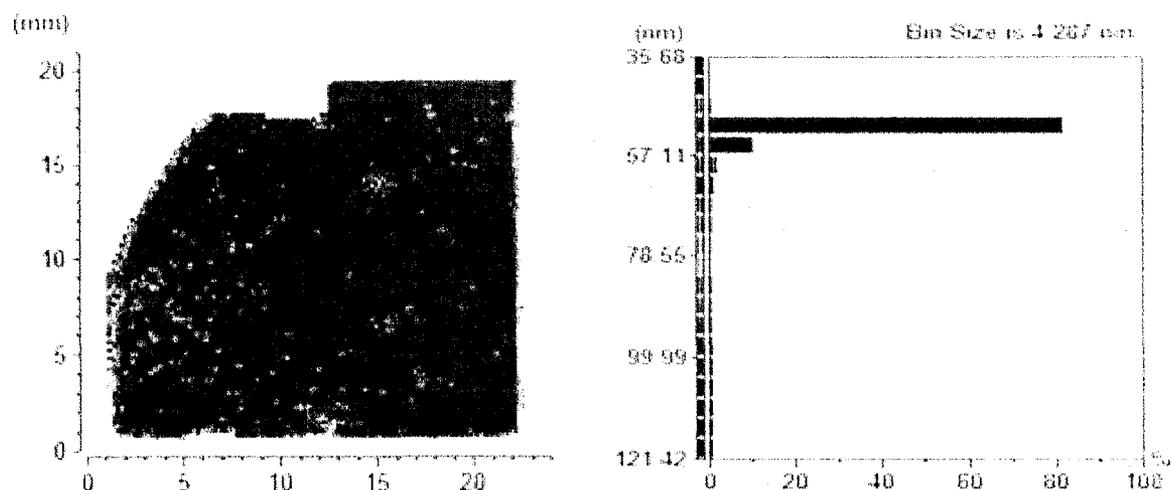


Figure 3.9 Cartographie de PL en largeur à mi-hauteur de l'ensemble des échantillons de la série D194

Puisque la série D194 présente une haute uniformité en longueur d'onde et en largeur à mi-hauteur de la raie d'émission de l'état "s", on s'attend à ce que toute variation de ces deux caractéristiques après l'interdiffusion soit due essentiellement à ce procédé. L'étude de l'effet de l'interdiffusion sur l'intensité d'émission est limitée aux fortes fluctuations étant donnée la non-uniformité de celle-ci d'un point à un autre de la surface de D194. Pour faciliter la tâche, on a divisé la série D194 en deux catégories (figure 3.10) : la partie bleue à forte densité de BQs (c'est la partie utilisée ultérieurement dans l'étude de l'effet d'interdiffusion) et la partie rouge à faible densité de BQs.

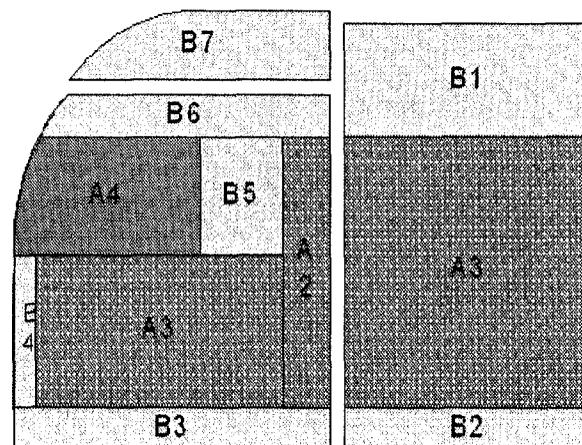


Figure 3.10 Méthode de coupure de la série D194 en deux catégories : bleu (forte densité des BQs) et rouge (faible densité des BQs)

3.2.2 L'échantillon D195 (un plan de BQs dopées en dessus)

La figure 3.11 présente la cartographie de PL de l'ensemble des échantillons de la série D195. Le code des couleurs est tel que le rouge correspond aux plus fortes intensités et le vert aux plus faibles intensités. On remarque une non-uniformité d'intensité mesurée à la position du maximum de la raie d'émission. Ceci est associé à une non-uniformité de la densité des BQs. La couleur brune correspond aux zones à forte densité de BQs. La densité de BQs diminue en allant vers le vert. La figure 3.12 montre un histogramme de la distribution d'intensité sur toute la surface de la série. 70% de l'intensité émise provient de la zone à forte densité de BQs et 30% provient d'une zone à plus faible densité de BQs.

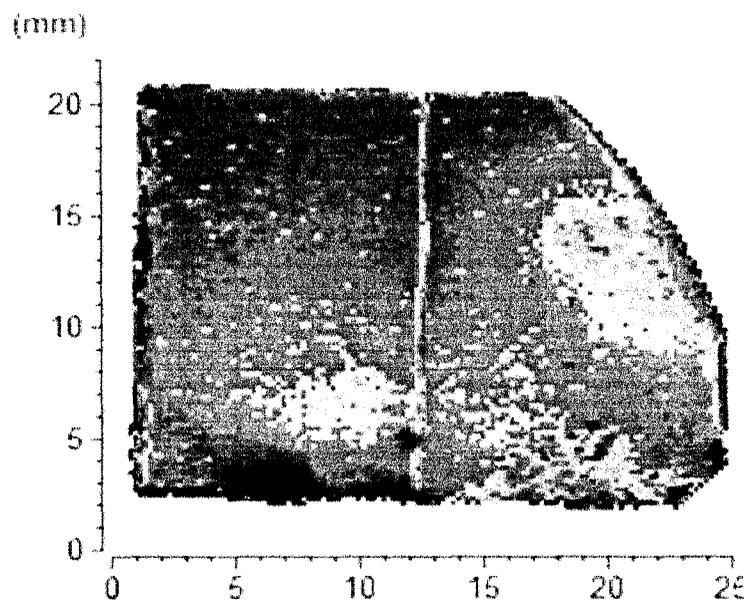


Figure 3.11 Cartographie de PL de l'ensemble des échantillons de la série D195

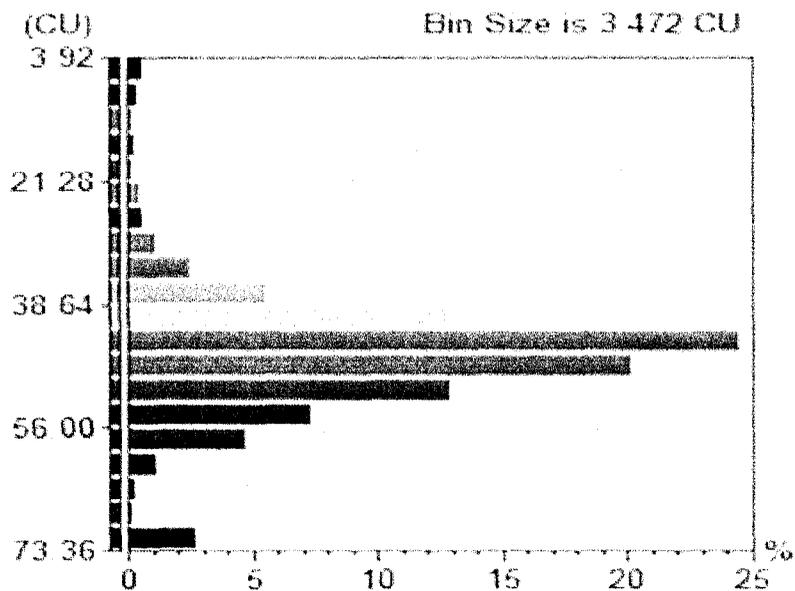


Figure 3.12 Distribution d'intensité d'émission de l'ensemble des échantillons de la série D195

Les spectres de PL enregistrés à deux positions données sont montrés à la figure 3.13 (a) et (b). On voit les raies d'émission de l'état "s" et de l'état "p". On constate une variation de

l'intensité de la raie d'émission de l'état "s" par rapport à l'intensité de la raie d'émission de l'état "p". Ceci est associé à une non-uniformité de la densité de BQs. En effet dans le premier spectre l'intensité de la raie d'émission de "s" est plus importante que celle de la raie d'émission de "p" due à une forte densité de BQs. Le deuxième spectre montre l'inverse. À faible densité de BQs, le remplissage de l'état "s" s'effectue rapidement.

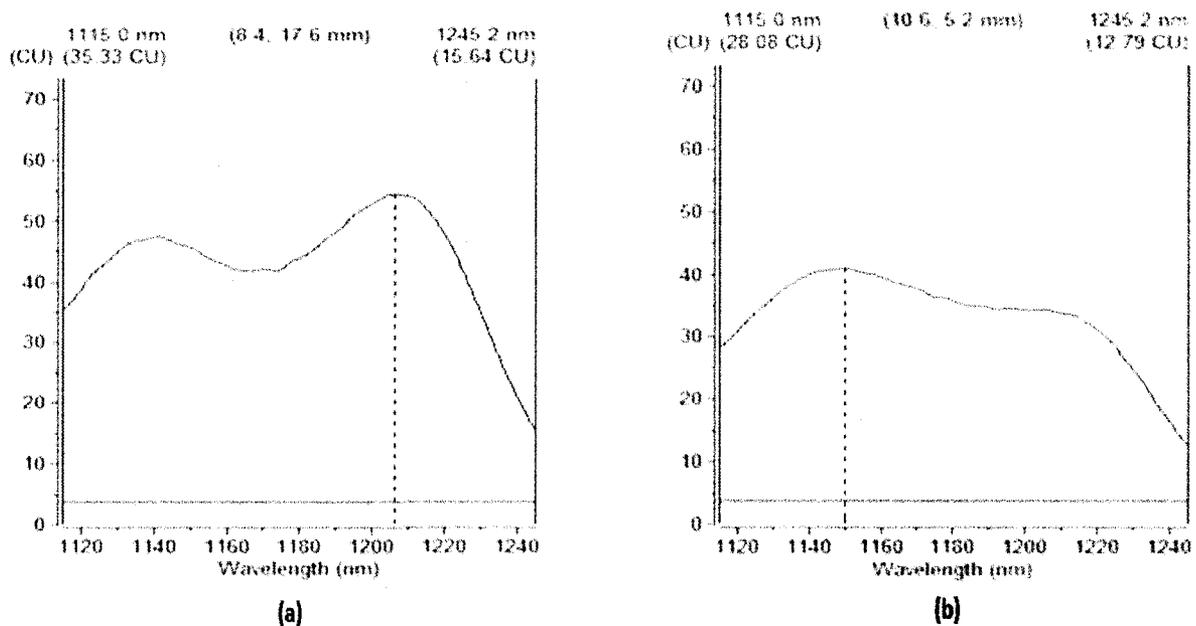


Figure 3.13 Spectres de PL enregistrés à deux positions données de la série D195

La figure 3.14 montre la cartographie de PL en longueur d'onde d'émission de l'ensemble des échantillons de la série D195. Le code des couleurs est tel que le brun correspond aux plus fortes longueurs d'onde d'émission (1210 nm) et le bleu aux plus faibles longueurs d'onde d'émission (1148 nm). Ceci est associé à la variation de l'intensité de la raie d'émission "s" par rapport à l'intensité de la raie d'émission "p". La couleur brune correspond aux zones où l'intensité de la raie d'émission "s" est dominante. L'intensité de la raie d'émission "p" devient plus importante en allant vers le bleu. On remarque que cette série est uniforme en longueur d'onde d'émission : 90% de tous les points de la surface émet à la même longueur d'onde (1210 nm) et le reste émet à la basse longueur d'onde (1148 nm).

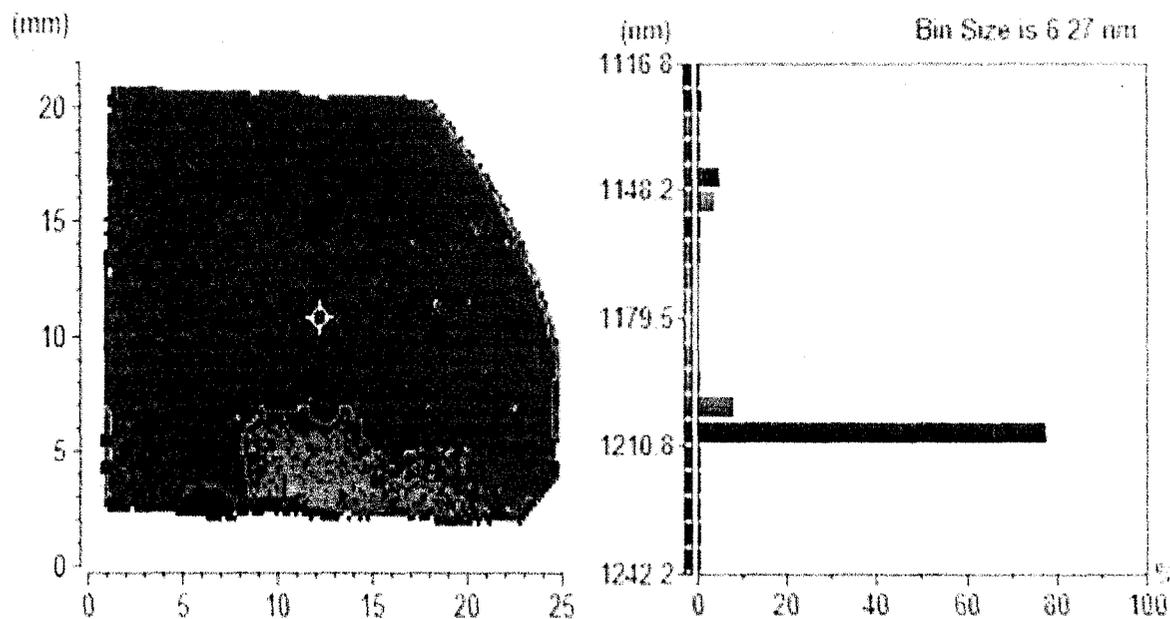


Figure 3.14 Cartographie de PL en longueur d'onde d'émission de l'ensemble des échantillons de la série D195

La figure 3.15 montre la cartographie de PL en largeur à mi-hauteur d'émission de l'ensemble des échantillons de la série D195. Cette figure n'est pas représentative car pour plusieurs points de la surface le logiciel ne peut pas calculer de véritable largeur à mi-hauteur car les raies (mélange de deux raies d'émission "s" et "p") sont trop larges. Le code des couleurs est tel que l'orangé correspond aux plus fortes largeurs à mi-hauteur et le bleu aux plus faibles largeurs à mi-hauteur. On remarque que cette série est non-uniforme en largeur à mi-hauteur.

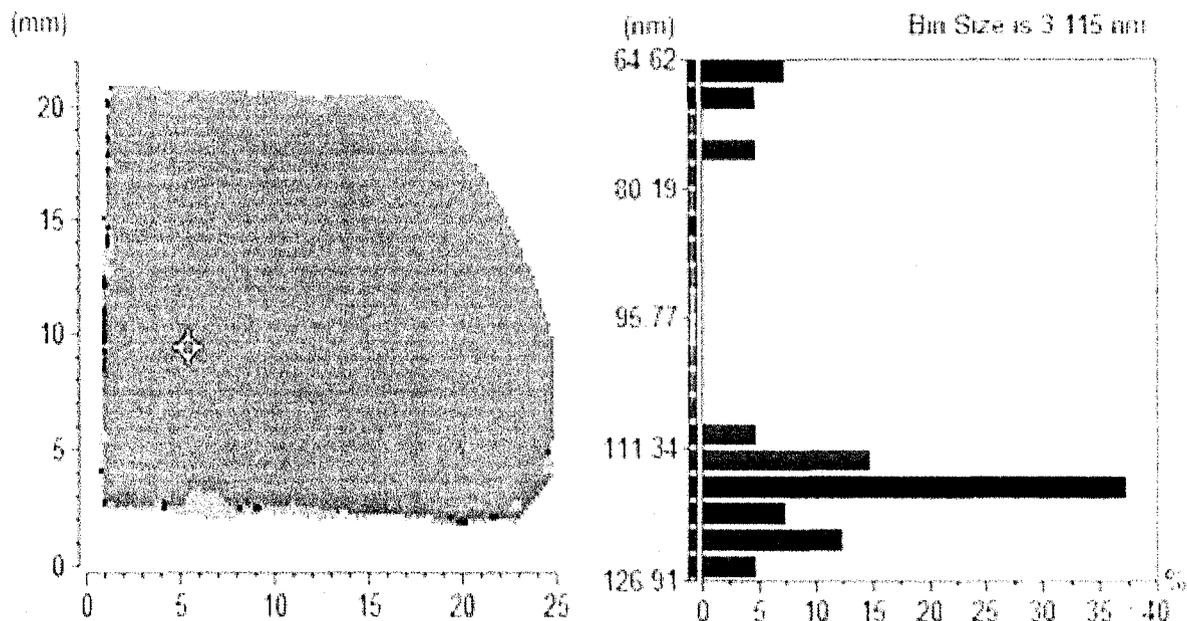


Figure 3.15 Cartographie de PL en largeur à mi-hauteur de l'ensemble des échantillons de la série D195

Pour faciliter l'étude de l'effet d'interdiffusion sur l'ensemble des échantillons de cette série, un choix des morceaux à étudier est effectué en tenant compte des zones où il y a une variation dans la densité des BQs ou dans la longueur d'onde d'émission. On divise la série D195 en deux catégories (figure 3.16) : Une colorée en rouge (c'est la partie utilisée ultérieurement dans l'étude de l'effet d'interdiffusion) présente une forte densité de BQs où c'est l'intensité d'émission de la raie "s" qui domine; Une colorée en bleu présentant une faible densité de BQs où c'est l'intensité d'émission de la raie "p" qui domine. Les parties B1 et B2 présentent une longueur d'onde d'émission qui diffère de celle du reste de la série. Pour cette série il y a quand même une ambiguïté sur la distribution de la non-uniformité de la largeur à mi-hauteur sur la surface de la gaufre.

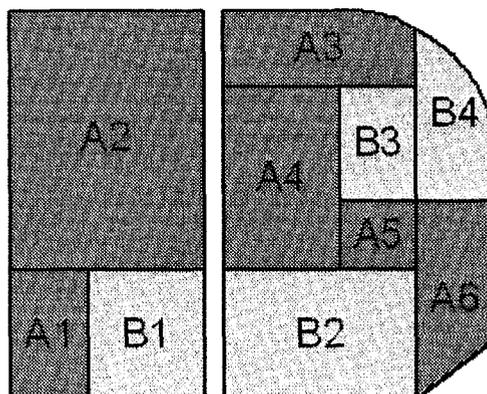


Figure 3.16 Méthode de coupure de D195 en deux catégories : rouge (forte densité des BQs) et bleu (faible densité des BQs)

3.2.3 L'échantillon D196 (un plan de BQs dopées en dessous)

La figure 3.17 présente la cartographie de PL de l'ensemble des échantillons de la série D196. Le code des couleurs est tel que l'orangé correspond aux plus fortes intensités et le bleu aux plus faibles intensités. On remarque une non-uniformité d'intensité mesurée à la position du maximum de la raie d'émission. Ceci est associé à une non-uniformité de la densité de BQs. La couleur orangée correspond aux zones à forte densité de BQs. La densité de BQs diminue en allant vers le bleu. La figure 3.18 montre un histogramme de la distribution d'intensité sur toute la surface de la gaufre : plus de 15% de l'intensité émise par l'ensemble des points de la série provient des zones à plus forte densité de BQs. 75% de l'intensité émise provient des zones à faibles densité de BQs (couleur vert avec ses différents degrés). Le reste de l'intensité émise provient de zones à encore plus faibles densité de BQ.

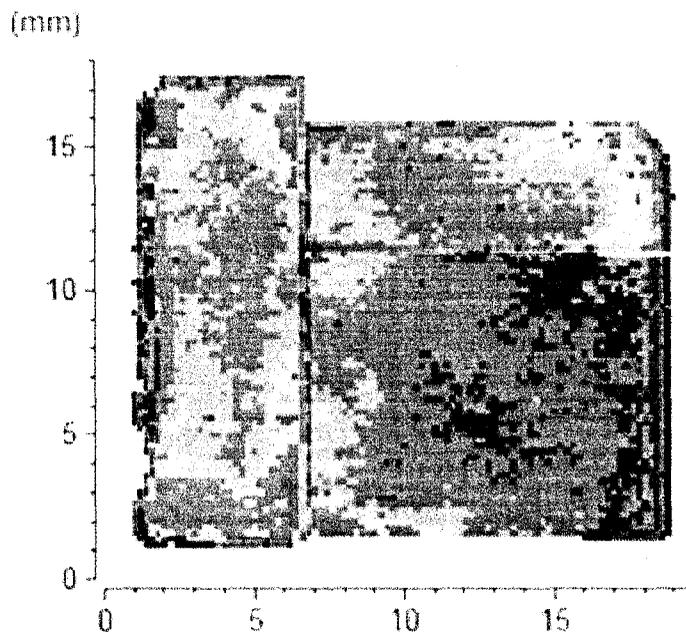


Figure 3.17 Cartographie de PL de l'ensemble des échantillons de la série D196

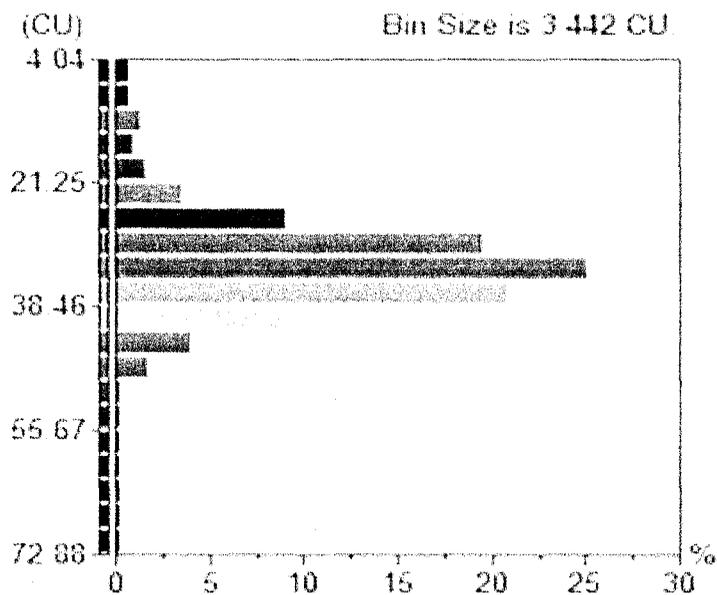


Figure 3.18 Distribution d'intensité d'émission de l'ensemble des échantillons de la série
D196

Les spectres de PL enregistrés à deux positions données sont montrés à la figure 3.19 (a) et (b). On voit les raies d'émission de l'état "s" et de l'état "p". On constate une variation de l'intensité de la raie d'émission de l'état "s" par rapport à l'intensité de la raie d'émission de l'état "p". Ceci est associé à une non-uniformité de la densité de BQs. En effet au premier spectre l'intensité de la raie d'émission de l'état "s" est plus importante que celle de la raie d'émission de l'état "p" due à une forte densité de BQs. Le deuxième spectre montre l'inverse. À faible densité de BQs, le remplissage de l'état "s" s'effectue rapidement. Cette variation de l'intensité de raie d'émission de l'état "s" par rapport à l'intensité de la raie d'émission de l'état "p" apparait clairement dans le spectre de PL en 3D montré dans la figure 3.20.

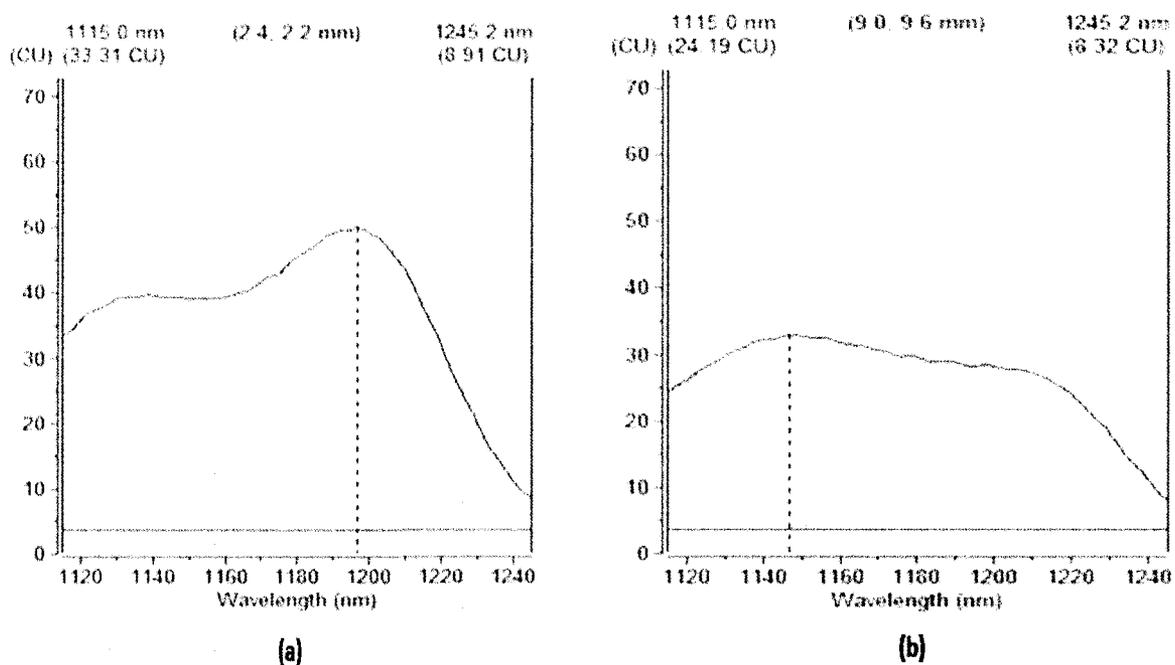


Figure 3.19 Spectres de PL enregistrés à deux positions données de la série D196

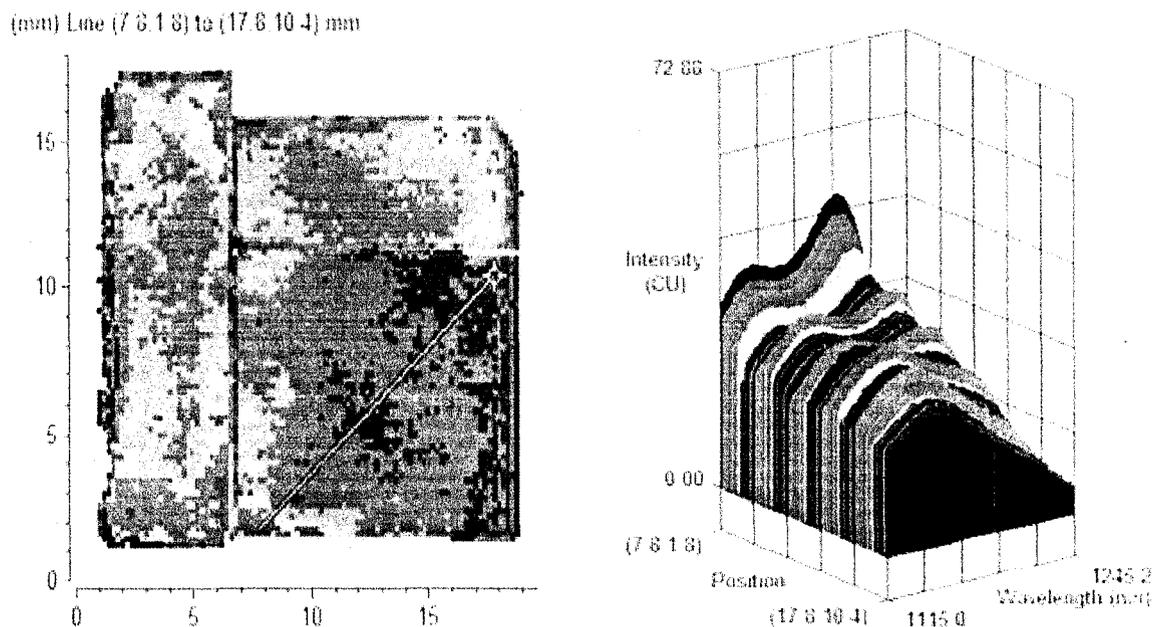


Figure 3.20 Spectres de PL en 3D enregistrés le long de la ligne diagonale de la surface de la série D196

La figure 3.21 montre la cartographie de PL en longueur d'onde d'émission de l'ensemble des échantillons de la série D196. Le code des couleurs est tel que le brun correspond aux plus fortes longueurs d'onde d'émission (1196 nm) et le violet aux plus faibles longueurs d'onde d'émission (1150 nm). Ceci est associé à la variation de l'intensité de la raie d'émission "s" par rapport à l'intensité de la raie d'émission "p". La couleur brune correspond aux zones où l'intensité de la raie d'émission "s" est dominante. L'intensité de la raie d'émission "p" devient la plus importante en allant vers le violet. On remarque que cette série est non-uniforme en longueur d'onde d'émission : 60% de tous les points de la surface émet à la forte longueur d'onde (~1196 nm) et le reste émet à la basse longueur d'onde (~1150 nm).

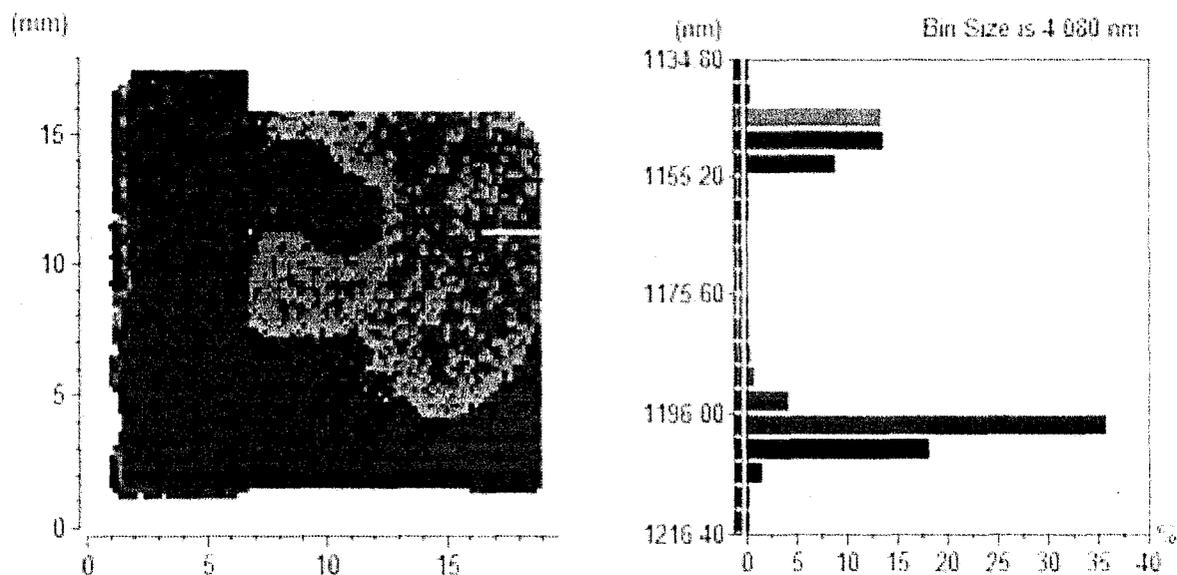


Figure 3.21 Cartographie de PL en longueur d'onde d'émission de l'ensemble des échantillons de la série D196

La figure 3.22 montre la cartographie de PL en largeur à mi-hauteur d'émission de l'ensemble des échantillons de la série D196. Cette figure n'est pas représentative car pour plusieurs points de la surface le logiciel ne peut pas calculer de véritable largeur à mi-hauteur car les raies (mélange de deux raies d'émission "s" et "p") sont trop larges. Le code de couleurs tel que le rouge correspond aux plus fortes largeurs à mi-hauteur et le violet aux plus faibles largeurs à mi-hauteur. On remarque que cette série est non-uniforme en largeur à mi-hauteur.

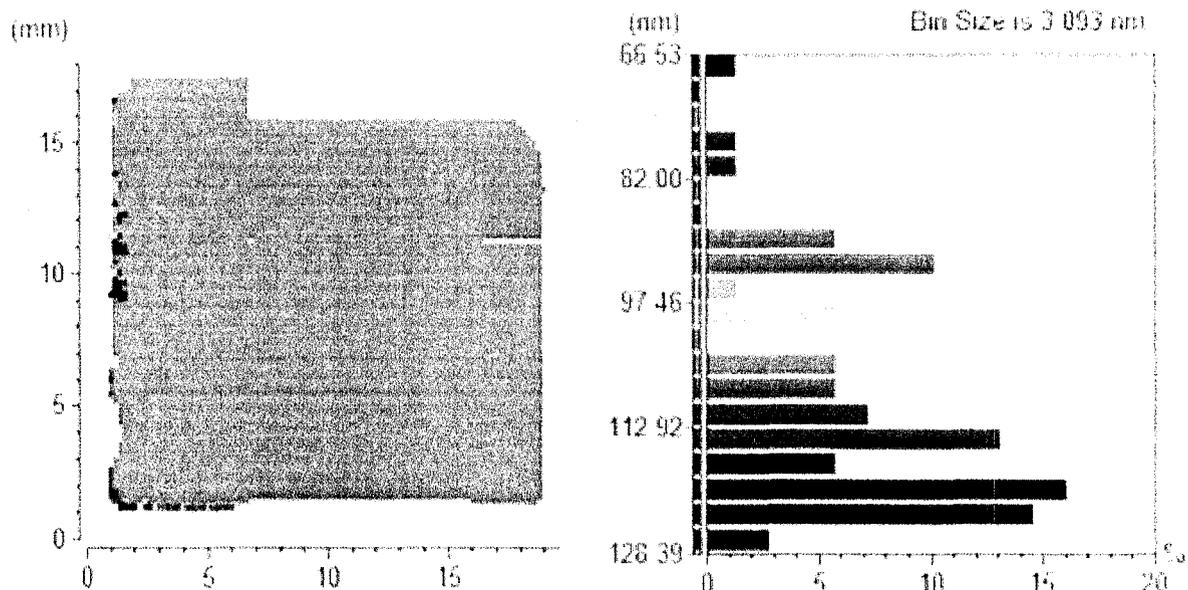


Figure 3.22 Cartographie de PL en largeur à mi-hauteur de l'ensemble des échantillons de la série D196

La non-uniformité de la série D196 est mise en évidence par les trois caractéristiques étudiées : l'intensité d'émission, la longueur d'onde d'émission et la largeur à mi-hauteur. La non-uniformité en longueur d'onde est la plus claire (séparation claire des différentes zones). Pour cela on a divisé les échantillons en s'appuyant sur les résultats de la figure 3.21. À la figure 3.23 la couleur rouge (c'est la partie utilisée ultérieurement dans l'étude de l'effet d'interdiffusion) qui émet à la longueur d'onde d'émission la plus haute (où l'intensité de la raie d'émission de l'état "s" est dominante). La couleur bleu correspond aux échantillons qui émettent à faible longueur d'onde (où l'intensité de la raie d'émission de l'état "p" est dominante). Pour cette série il y a une ambiguïté sur la distribution de la non-uniformité de l'intensité d'émission et de la largeur à mi-hauteur sur la série.

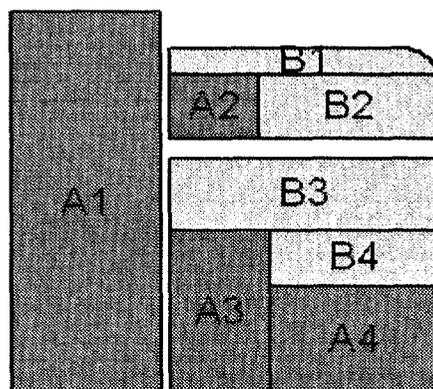


Figure 3.23 Méthode de coupure de D196 en deux catégories : rouge (émission à forte longueur d'onde) et bleu (émission à faible longueur d'onde)

3.3 Résultats de spectroscopie PL en continue après l'application du processus d'interdiffusion

La spectroscopie de PL en continue est effectuée à une faible température ($T=20$ K) et à une longueur d'onde d'excitation de 532 nm. Le but de cette étude est de voir l'influence du processus d'interdiffusion, effectué par l'implantation ionique suivit d'un RTA, sur les propriétés optiques de la structure non dopée (D194), la structure dopée au-dessus D195 et la structure dopée en-dessous du plan de BQs (D196).

3.3.1 L'échantillon D194 (un plan de BQs non dopées)

La figure 3.24 montre les spectres normalisées de PL en continue des échantillons de la série D194; l'échantillon tel crû, l'échantillon de référence (seulement recuit) et les échantillons implantés par des protons à différentes doses (2×10^{10} - 5×10^{13} cm^{-2}) pour deux énergies d'implantation 20 et 40 keV puis recuits par RTA à $T=675^\circ\text{C}$ pendant 30s. L'excitation est effectuée par une diode laser à une puissance d'excitation de 50 μW .

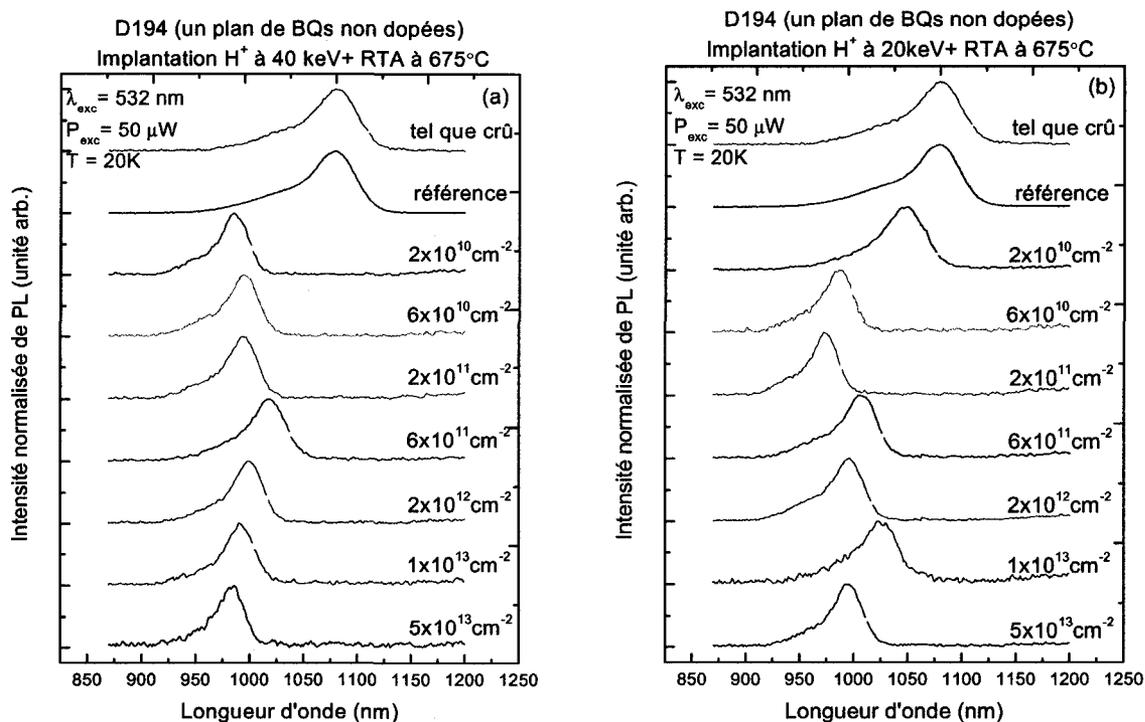


Figure 3.24 Les spectres de PL en continue de la série D194 avec deux énergies d'implantation; 40 keV (a) et 20 keV (b) à $P_{exc}=50 \mu W$

À la figure 3.24, on note que la longueur d'onde d'émission de l'échantillon de référence est identique à celle de l'échantillon tel que crû. Ceci confirme que la température de recuit est bien inférieure à la limite de stabilité de la structure. La figure 3.25 présente le lissage des spectres de l'échantillon tel que crû et de l'échantillon de référence (seulement recuit). Le lissage peut être fait à l'aide de deux gaussiennes. L'intensité d'émission de PL de l'échantillon de référence est plus importante que celle de l'échantillon tel que crû. Ceci est dû au fait que le recuit enlève des défauts intrinsèques (centres de recombinaison non radiatifs) de la structure.

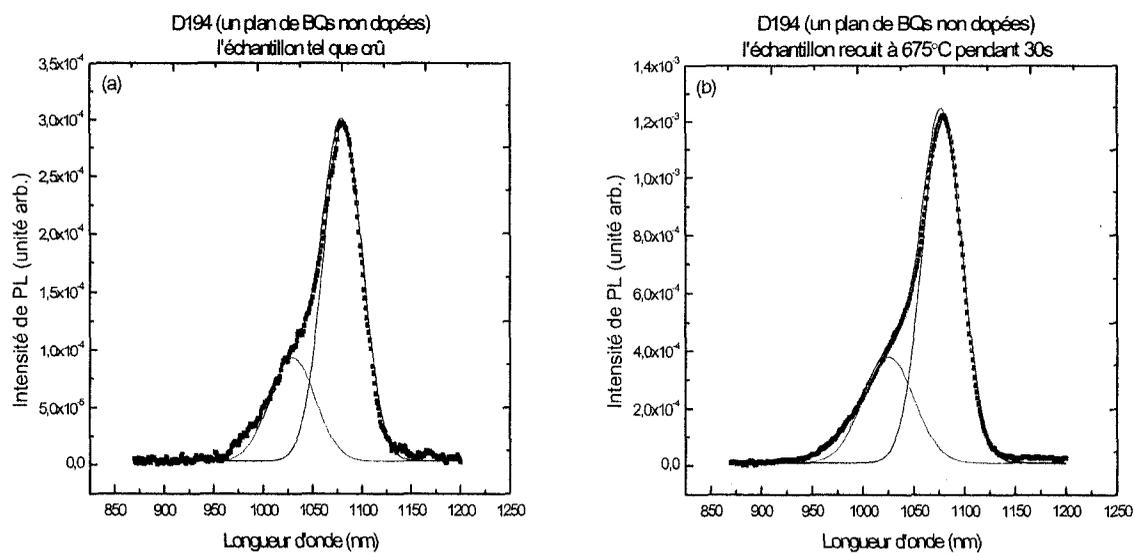


Figure 3.25 Spectres de PL de l'échantillon tel que crû (a) et de l'échantillon de référence (b) de la série D194 avec lissage à deux gaussiennes à $P_{exc}=50 \mu W$

La figure 3.26 montre les spectres normalisés de PL des mêmes échantillons en utilisant une puissance d'excitation de 11 mW.

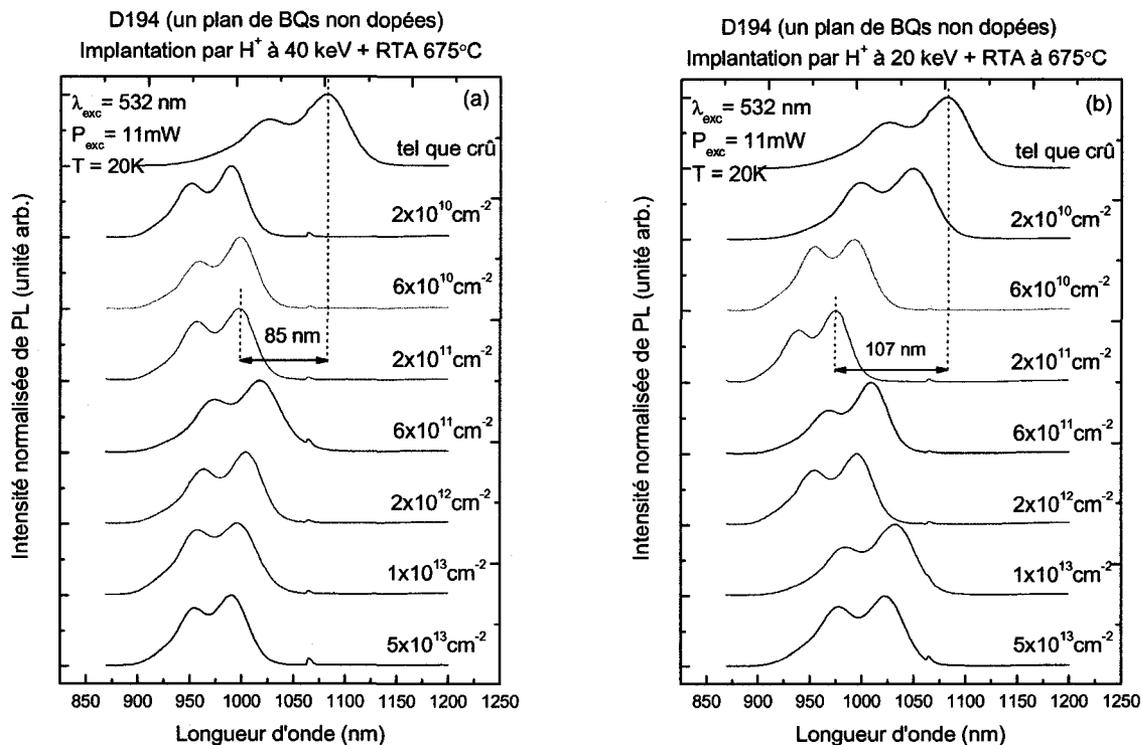


Figure 3.26 Les spectres de PL en continue de la série D194 avec deux énergies d'implantation; 40 keV (a) et 20 keV (b) à $P_{exc}=11$ mW

Pour cette puissance d'excitation on voit clairement la raie d'émission de l'état "s" et celle de l'état "p". Les lissages effectués sur les spectres montrent aussi l'influence du deuxième état excité (figure 3.27).

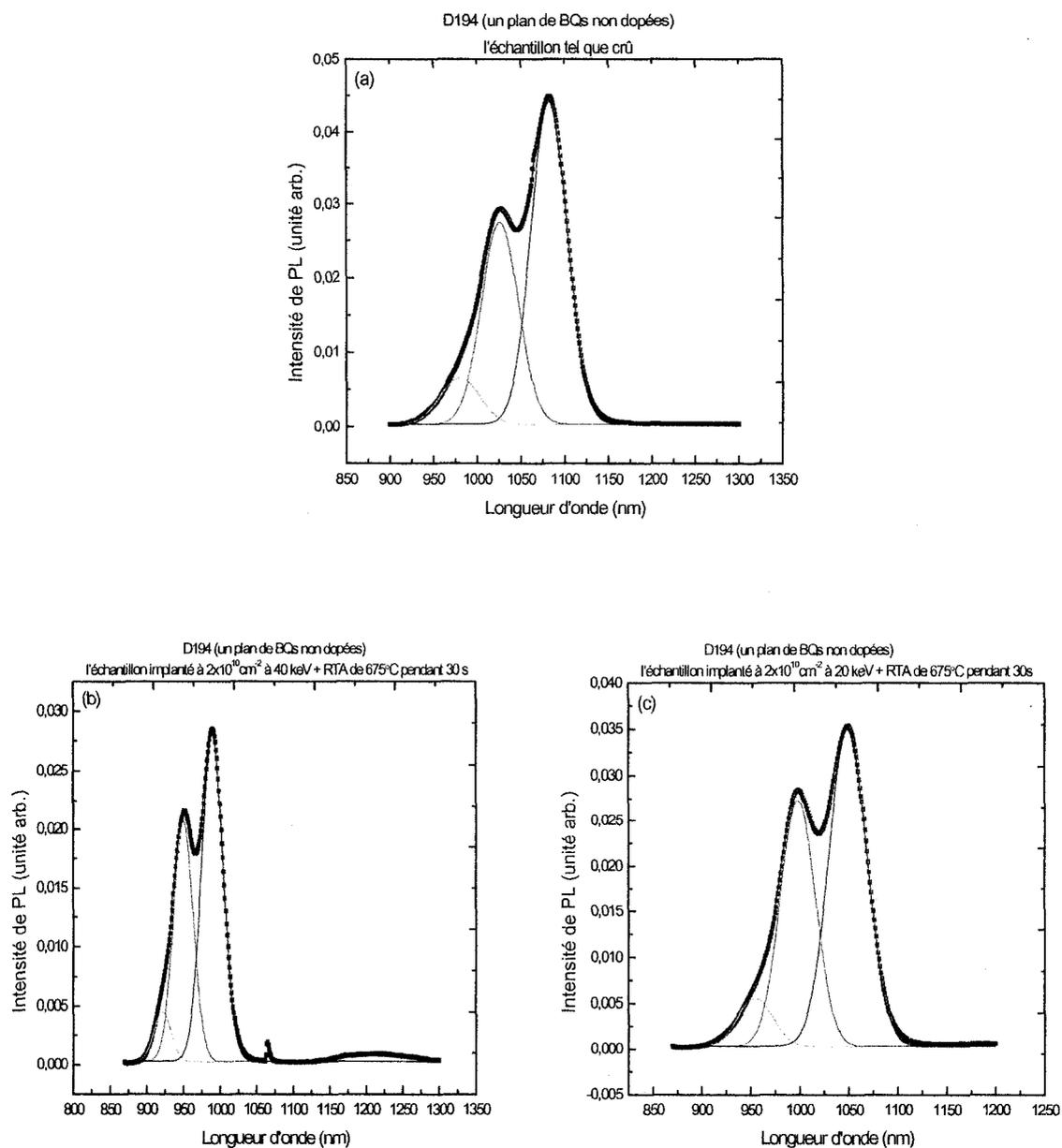


Figure 3.27 Spectres de PL de 3 échantillons; (a) échantillon tel crû, (b) échantillon implanté à $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ à 40 keV+RTA, (c) échantillon implanté à $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ à 20 keV+RTA de la série D194 avec lissage à trois gaussiennes à $P_{\text{exc}}=11 \text{ mW}$

L'étude de l'effet de processus d'interdiffusion est étudiée à cette puissance d'excitation. Une analyse de ces lissages permet d'étudier le décalage en énergie des spectres de PL (figure 3.28), la variation de la largeur à mi-hauteur (figure 3.29) et l'évolution de l'intensité intégrée de PL (figure 3.30) en fonction de la dose d'ions d'implantation.

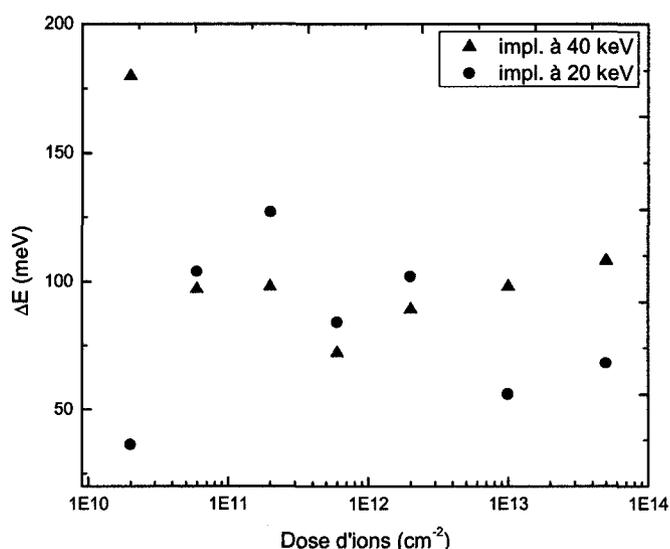


Figure 3.28 Le décalage en énergie de la raie d'émission de l'état "s" des spectres PL en fonction de la dose d'implantation

Les figures 3.26 et 3.28 montrent un décalage vers le bleu, par rapport à l'échantillon tel que crû, des raies d'émission de PL des échantillons implantés. À 40 keV, un décalage de 180 meV est observé même pour l'échantillon implanté à la dose la plus faible ($2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$). On note aussi une diminution du décalage vers le bleu pour les échantillons implantés entre 6×10^{10} et $6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Ceci représente un comportement inhabituel pour ce genre de structures dû au caractère spécial de l'échantillon implanté à $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Finalement, un décalage de 108 meV est observé pour la dose d'implantation la plus importante ($5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$). Une étude sur une structure similaire (Ilahi et al., 2007) montre un comportement très différent où le décalage vers le bleu augmente graduellement en fonction de la dose d'implantation jusqu'à une limite d'ajustement de gap de 130 meV à $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Ce résultat est tout à fait surprenant et difficile à expliquer. Il est à noter que le décalage observé pour

nos échantillons ne semble pas associé au seul recuit thermique car on est en principe sous le seuil de la stabilité thermique de la structure. On montre à la figure 3.24 que le recuit n'a pas d'effet sur le décalage des raies si la structure est non-implantée. Le décalage observé pour l'échantillon implanté à $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ suggère la présence de défauts intrinsèques dans la structure qui sont activés par les ions d'implantation.

Il est intéressant de noter à la figure 3.27 (b) l'apparition d'une bande d'émission autour de 1200 nm. Cette bande d'émission apparaît surtout pour les échantillons fortement interdiffusés (grand décalage). Nous croyons que lorsque le degré d'interdiffusion est grand, certains agrégats de 2 ou 3 boîtes peuvent fusionner pour donner une bande d'émission plus large à basse énergie. Reste à comprendre pourquoi le degré d'interdiffusion est si important même à faible dose? Est-ce que l'activation des défauts intrinsèques est réduite à plus fortes doses? Nous n'avons pas de réponses claires.

Pour une énergie d'implantation de 20 keV, à faible dose d'implantation ($2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$), le spectre de PL est décalé de 36 meV par rapport à celui de l'échantillon tel que crû. Ce décalage augmente jusqu'à 127 meV pour l'échantillon implanté à $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. La diminution de décalage vers le bleu apparaît à la dose d'ions de $6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Le décalage est d'environ 70 nm pour la dose la plus importante. Le décalage observé pour l'échantillon implanté à $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ suggère la présence de défauts intrinsèques dans la structure qui sont activés par les ions d'implantation. À cette dose, le degré d'interdiffusion induit par les défauts intrinsèques est plus faible qu'à 40 keV.

La figure 3.29 correspond au graphique de la largeur à mi-hauteur de la raie d'émission "s" en fonction de la dose d'implantation pour les deux énergies d'implantation 20 et 40 keV.

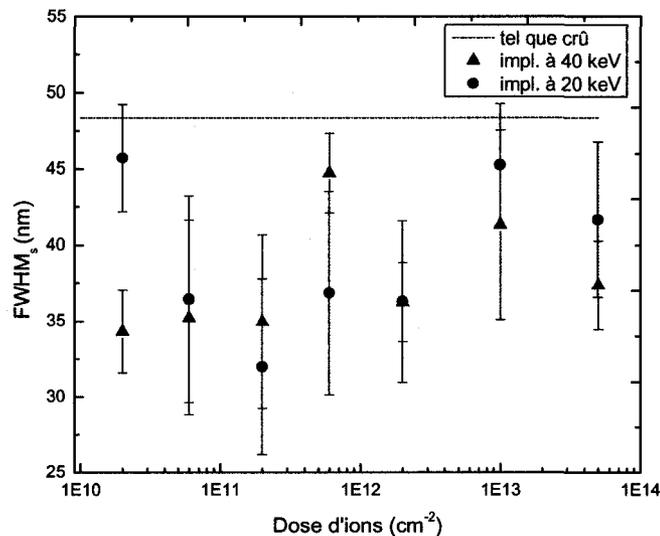


Figure 3.29 Variation de la largeur à mi-hauteur de la raie d'émission de l'état "s" en fonction de la dose d'implantation

La courbe obtenue pour les échantillons implantés avec des ions à 20 keV présente un minimum à une dose de $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ et semble augmenter légèrement à plus forte dose. Pour les échantillons implantés avec des ions à 40 keV, la largeur à mi-hauteur est relativement constante en fonction de la dose d'implantation, outre un point aberrant à une dose de $6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Les barres d'erreurs sur tous les points sont importantes, ce qui rend l'analyse de ces comportements difficile à faire. Notons toutefois que la largeur à mi-hauteur de la raie d'émission des BQs interdiffusées est toujours inférieure à celle de l'échantillon tel que crû. Ceci est attendu car le procédé d'interdiffusion tend à améliorer l'uniformité en taille, forme et composition des BQs (Barik et al., 2007). À très fortes doses, on s'attend à former des défauts complexes agissant comme centres de recombinaison non radiatifs et un effet de ces défauts sur l'énergie d'émission des BQs. La variation spatiale aléatoire de ces défauts cause une saturation ou une légère augmentation de la largeur à mi-hauteur de la raie d'émission d'un grand ensemble de BQs.

La figure 3.30 montre l'évolution de l'intensité intégrée normalisée de PL de la raie d'émission de l'état "s" en fonction de la dose d'implantation pour les deux énergies d'implantation 20 et 40 keV.

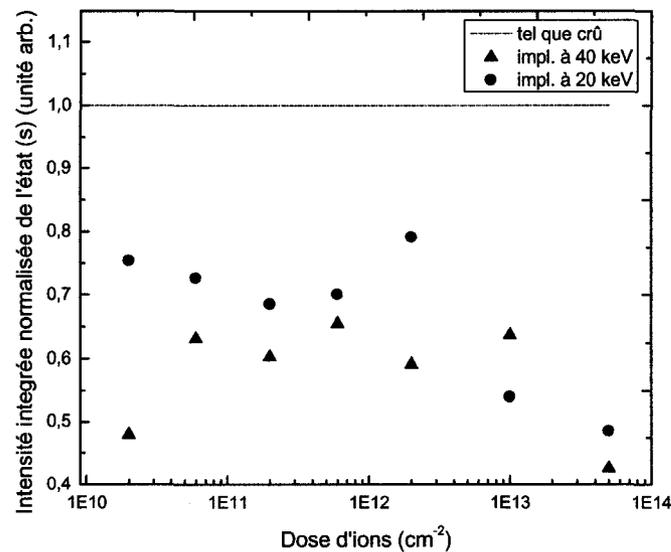


Figure 3.30 Variation de l'intensité intégrée normalisée de PL de la raie d'émission de l'état "s" en fonction de la dose d'implantation

L'intensité intégrée de PL est normalisée à celle de l'échantillon tel que crû. Une diminution de l'intensité intégrée de PL est constatée pour tous les échantillons implantés. Ceci pourrait être dû à la création des défauts non radiatifs induits par l'implantation. Il est toutefois étonnant que ceci survienne à très faible dose. Ainsi on suggère qu'une partie des porteurs se recombine dans des agrégats de 2 à 3 BQs formés suite au procédé d'implantation suivi du recuit. Les agrégats vont luminescer à plus faible énergie (voir figure 3.27 (b)). Une étude plus détaillée est faite dans une section suivante sur les échantillons implantés puis recuits trois fois. À fortes doses d'implantation, on retrouve un comportement associé à une augmentation progressive du nombre de défauts non radiatifs. Sur toute la série des échantillons étudiés les points à ($2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ à 40 keV) et ($2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ à 20 keV) semblent

aberrants et nous n'avons pas d'interprétations rigoureuses à fournir pour expliquer ceci. Des mesures sont à refaire sur de nouvelles séries d'échantillons.

La spectroscopie PL en continue effectuée sur la série D194 (un plan de BQs non dopées) montre des résultats différents de ceux obtenus lors d'études antérieures (Ilahi et al., 2007). Ceci n'est pas dû à un effet de remplissage car les mêmes comportements sont obtenus en utilisant une puissance d'excitation de $50 \mu\text{W}$ (voir figure 3.24). Par rapport aux études antérieures, il semble que l'interdiffusion démarre à plus faible dose d'implantation et que le procédé soit moins sensible à la dose d'implantation. Est-ce que l'explication provient des défauts intrinsèques à la structure? Ceci reste à confirmer.

Afin de confirmer les résultats étonnants obtenus dans cette section il faudrait reprendre une analyse complète sur une toute nouvelle série d'échantillons implantés et recuits. Faute de temps ceci n'a pas été complété avant la rédaction de ce mémoire. Toutefois, il a été possible de faire subir de nouveaux traitements de recuit thermique à tous les échantillons de la série D194 déjà implantés et recuits à 675°C pendant 30s. Nous leur avons fait subir un deuxième RTA pendant 30s et un troisième RTA pendant 60s. La figure 3.31 montre les spectres de PL en continue de trois échantillons non implantés mesurés à une puissance d'excitation de 11mW.

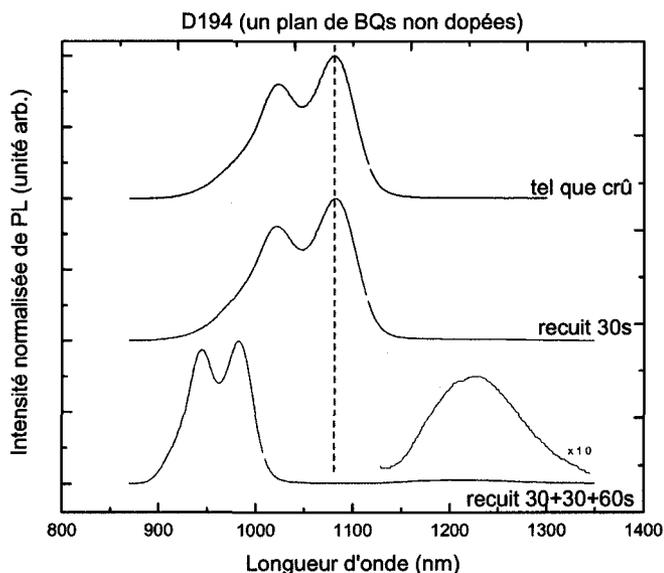


Figure 3.31 Spectres de PL des échantillons; tel que crû, recuit une fois pendant 30s et recuit trois fois pendant 30+30+60s de la série D194

Les spectres de l'échantillon tel que crû et l'échantillon de référence (recuit une seule fois) sont non décalés (comme c'est déjà mentionné dans la figure 3.24). Pour l'échantillon recuit plus longtemps, on observe un décalage vers le bleu et l'apparition d'une bande d'émission à basse énergie. Ce comportement montre que les BQs peuvent être interdiffusées par la seule présence des défauts intrinsèques. Les résultats montrent qu'il y a encore une fois corrélation entre le décalage vers le bleu des raies principales et l'apparition d'une nouvelle bande d'émission à basse énergie. Ceci renforce l'interprétation donnée précédemment pour l'origine de cette bande d'émission : recombinaison des porteurs dans des agrégats de plusieurs boîtes induits par le recuit thermique rapide.

Une étude effectuée sur les échantillons implantés sera très utile pour renforcer cette corrélation entre le degré de décalage et l'apparition de la bande d'émission. La figure 3.32 montre les spectres de PL en continue de quelques échantillons implantés mesurés à une puissance d'excitation de 11mW.

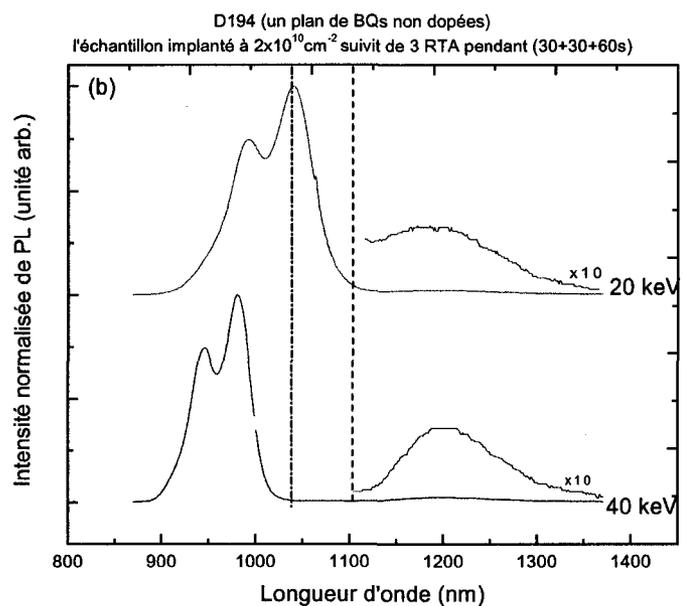
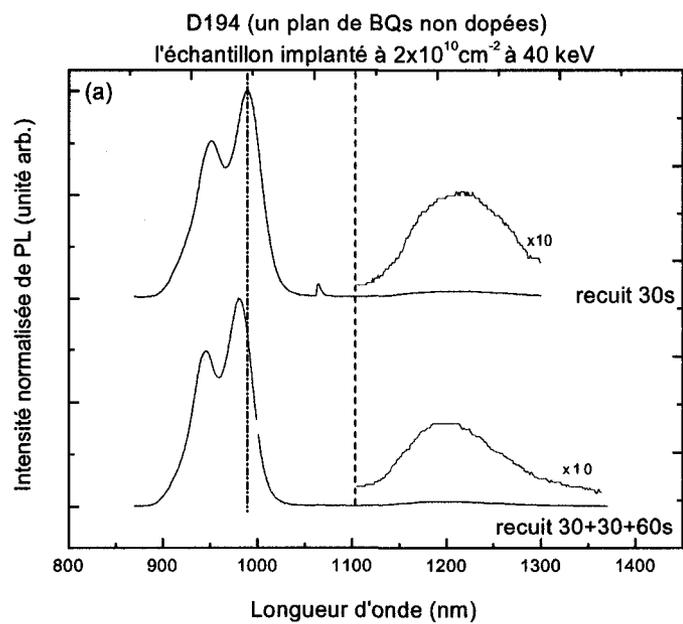


Figure 3.32 Spectres de PL des échantillons implantés à $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ de la série D194; en fonction (a) du nombre de recuit et (b) de l'énergie d'implantation

Pour l'échantillon implanté à $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ avec des ions à 40 keV, on voit un décalage vers le bleu pour l'échantillon recuit une fois (comme c'est déjà mentionné à la figure 3.26 (a)). Ce décalage s'améliore faiblement suite à l'application de trois recuits. Le décalage suggère la présence de défauts intrinsèques dans la structure qui sont activés par les ions d'implantation même à faibles doses. Ceci est accompagné par l'apparition d'une bande d'émission à faible énergie. La figure (b) montre les spectres des échantillons implantés à $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ avec des ions à 40 et 20 keV. Le décalage vers le bleu de l'échantillon implanté à 40 keV est plus important que celui de l'échantillon implanté à 20 keV. Donc le degré d'interdiffusion est plus important à 40keV. Ceci apparait même dans la largeur à mi-hauteur des raies. On voit encore la corrélation entre le décalage vers le bleu et l'apparition d'une bande d'émission.

3.3.2 L'échantillon D196 (un plan de BQs dopées en dessous)

La figure 3.33 montre les spectres normalisés de PL des échantillons de la série D196 : l'échantillon tel que crû et les échantillons implantés par des protons à différentes doses (2×10^{10} - $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$), pour deux énergies d'implantation 20 et 40 keV, puis recuits par RTA à 675°C pendant 30s. L'excitation est réalisée par une diode laser à une puissance d'excitation de $50 \mu\text{W}$.

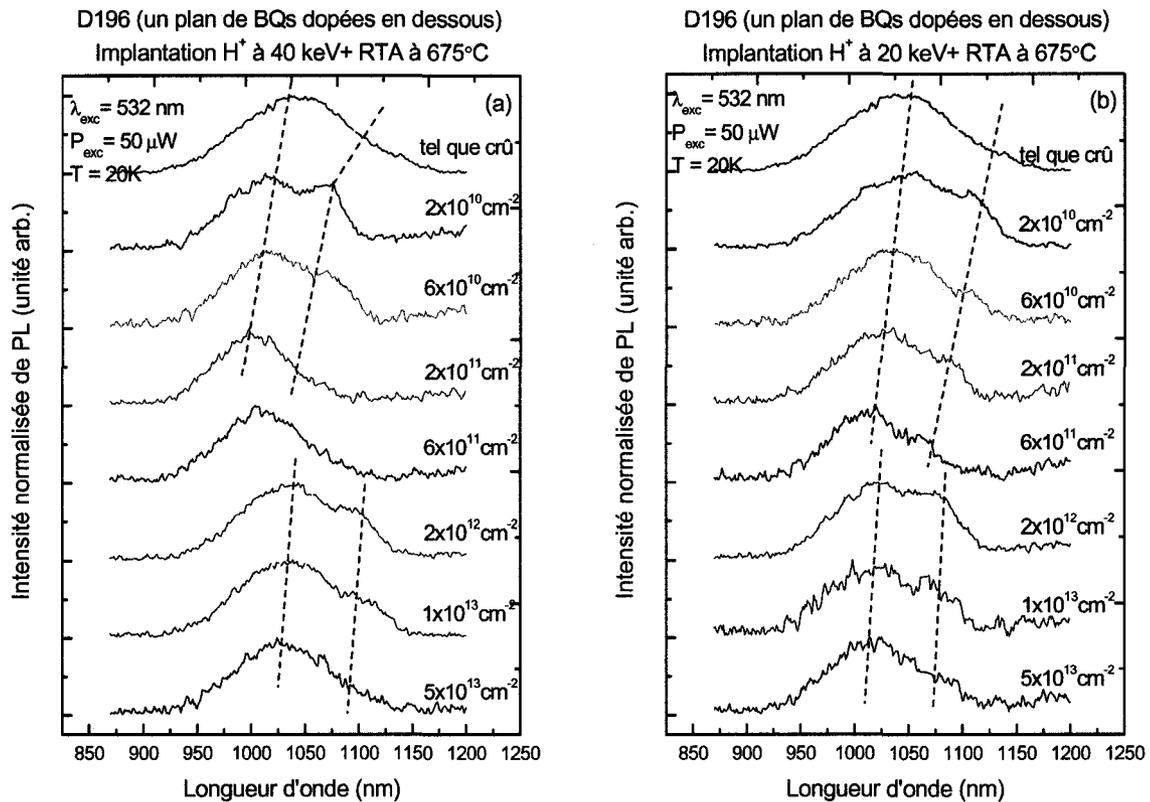


Figure 3.33 Les spectres de PL en continue de la série D196 avec deux énergies d'implantation; 40 keV (a) et 20 keV (b) à $P_{exc}=50 \mu\text{W}$

La figure 3.34 montre les lissages effectués sur ces spectres. Malgré le fait qu'on excite à faible puissance laser ($50 \mu\text{W}$) on voit le remplissage des états "s" et une bande d'émission "p" dominante.

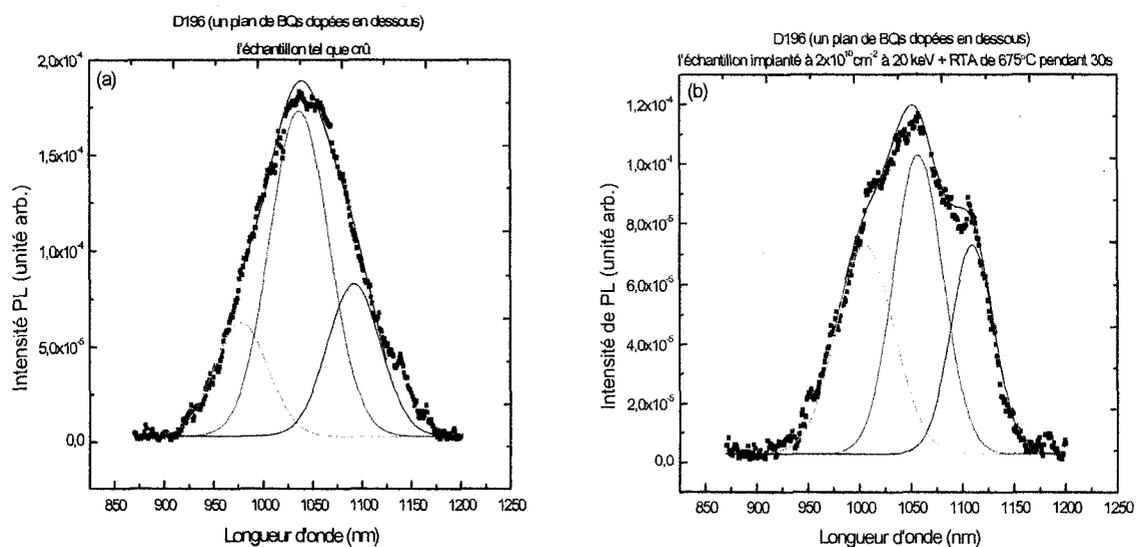


Figure 3.34 Spectres de PL de 2 échantillons; (a) échantillon tel crû et (c) échantillon implanté à $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ à 20 keV+RTA de la série D196 avec lissage à trois gaussiennes à $P_{\text{exc}}=50 \mu\text{W}$

Afin de faire de meilleurs lissages, on utilise une puissance d'excitation de 11 mW. La figure 3.35 montre les spectres normalisés de PL des mêmes échantillons à cette puissance d'excitation.

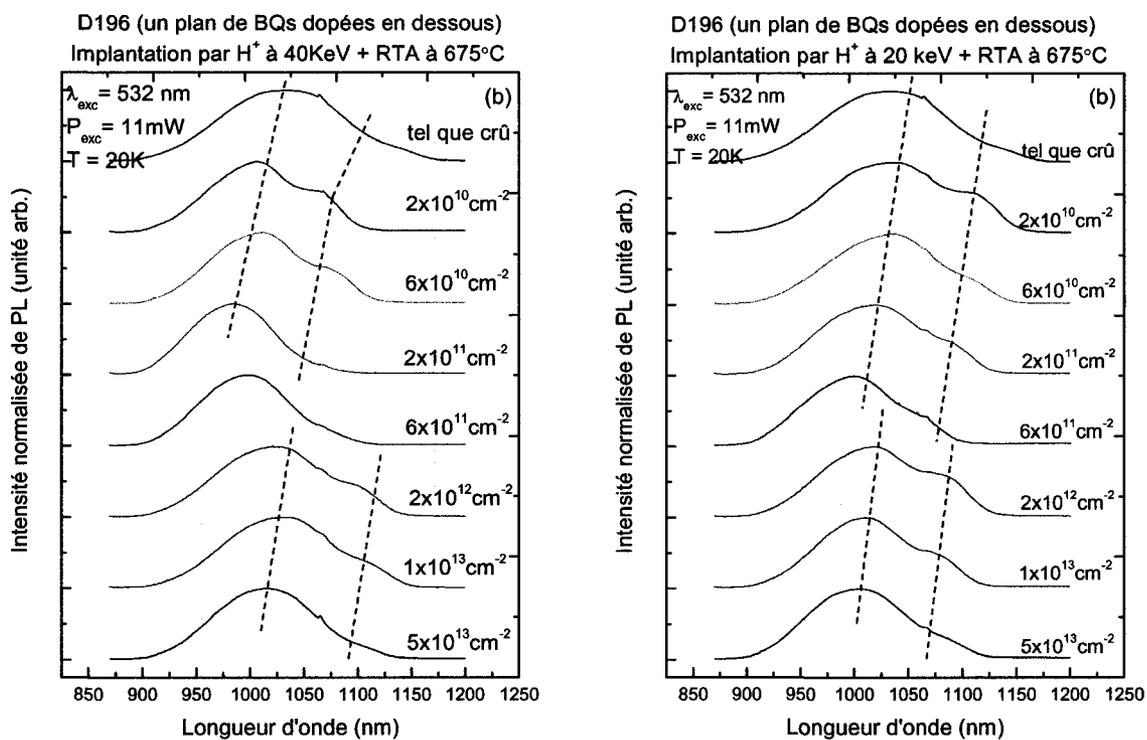


Figure 3.35 Les spectres de PL en continue de la série D196 avec deux énergies d'implantation; 40 keV (a) et 20 keV (b) à $P_{exc}=11 \text{ mW}$

Pour cette puissance d'excitation on voit les raies d'émission "s" et "p" des BQs. Les lissages effectués sur les spectres montrent plus clairement le deuxième état excité "d" (figure 3.36).

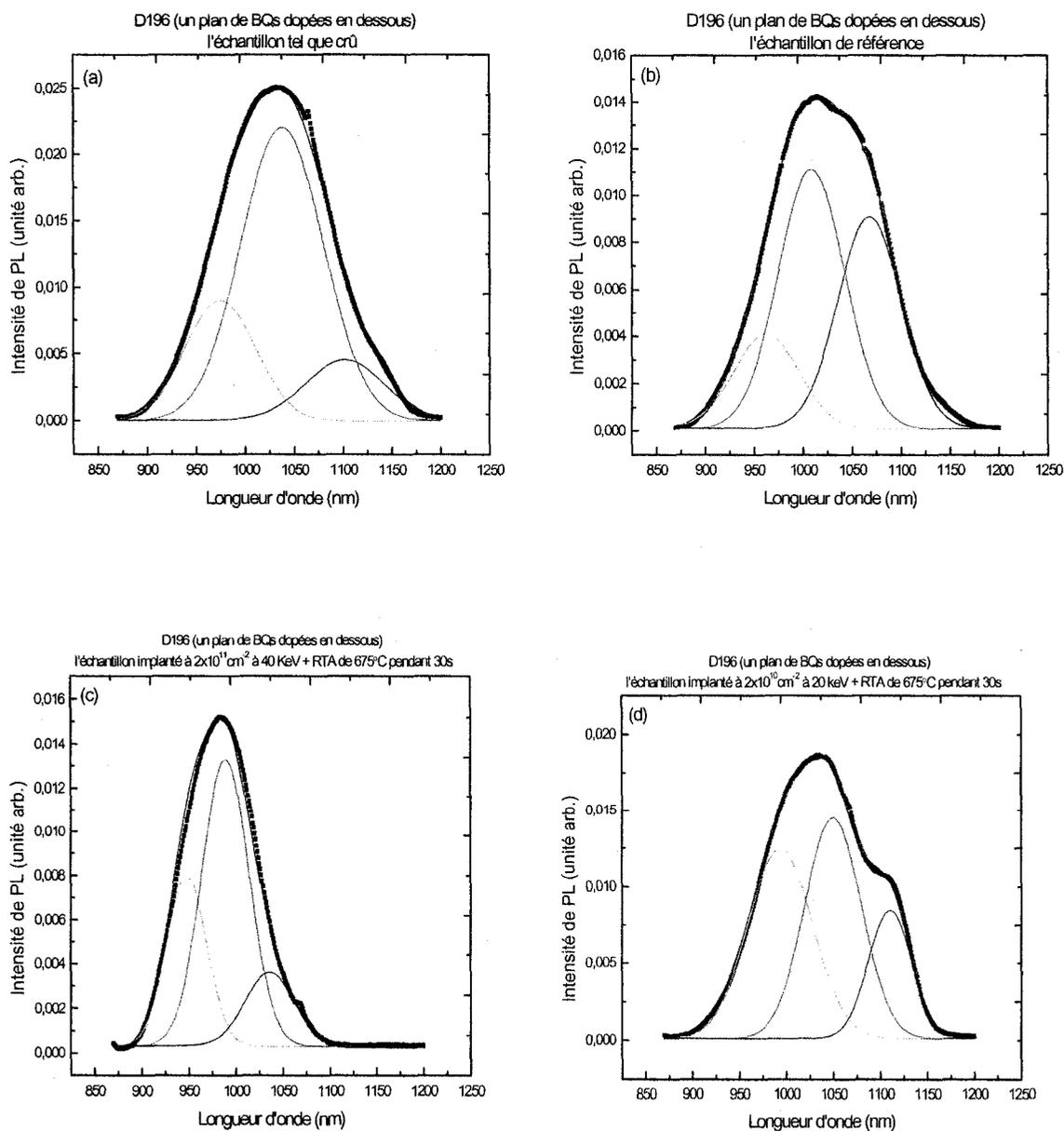


Figure 3.36 Spectres de PL de 4 échantillons; (a) échantillon tel que crû, (b) échantillon de référence, (c) échantillon implanté à $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ à 40 keV+RTA, (c) échantillon implanté à $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ à 20 keV+RTA de la série D196 avec lissage à trois gaussiennes à $P_{\text{exc}}=11 \text{ mW}$

La figure 3.33 et 3.35 montre un décalage vers le bleu graduel à partir de la dose la plus faible jusqu'à $6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Un décalage vers le rouge apparaît à $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, puis le décalage

vers le bleu se poursuit jusqu'à la forte dose d'implantation. Le décalage observé à faibles doses suggère la présence de défauts intrinsèques dans la structure qui sont activés par les ions d'implantation. Le décalage est faible par rapport à la série non dopée, où une différence de 100 meV a été observée, pour les fortes doses à 40 keV. Ceci suggère que le plan de dopage freine le procédé d'interdiffusion. Ceci pourrait être dû au blocage de la diffusion des lacunes et/ou la recombinaison de celles-ci au niveau du plan de dopants.

Une analyse des lissages, présentés à la figure 3.36, permet d'étudier la variation de la largeur à mi-hauteur (figure 3.37) et l'évolution de l'intensité intégrée de PL (figure 3.38) en fonction de la dose d'ions d'implantation.

La figure 3.37 montre l'évolution de la largeur à mi-hauteur de la raie d'émission en fonction de la dose d'implantation.

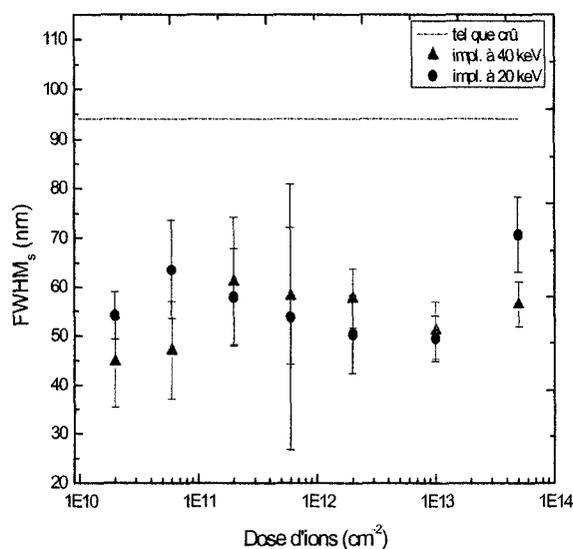


Figure 3.37 Variation de la largeur à mi-hauteur de la raie d'émission de l'état "s" en fonction de la dose d'implantation

Une diminution de la largeur à mi-hauteur est observée pour les échantillons implantés à 20 et 40 keV par rapport à celle de l'échantillon tel que crû. Ceci est attendu car le procédé

d'interdiffusion tend à améliorer l'uniformité des BQs. Considérant les barres d'erreurs importantes, la variation de la dose d'implantation n'a pas d'effet significatif sur la largeur à mi-hauteur de la raie d'émission. Ceci renforce l'idée que pour cette structure le plan de dopage joue le rôle de freinage du procédé d'interdiffusion.

Voyons l'effet de ce plan de dopage sur l'intensité intégrée de la raie d'émission. La figure 3.38 montre la variation de l'intensité intégrée de PL en fonction de la dose d'implantation.

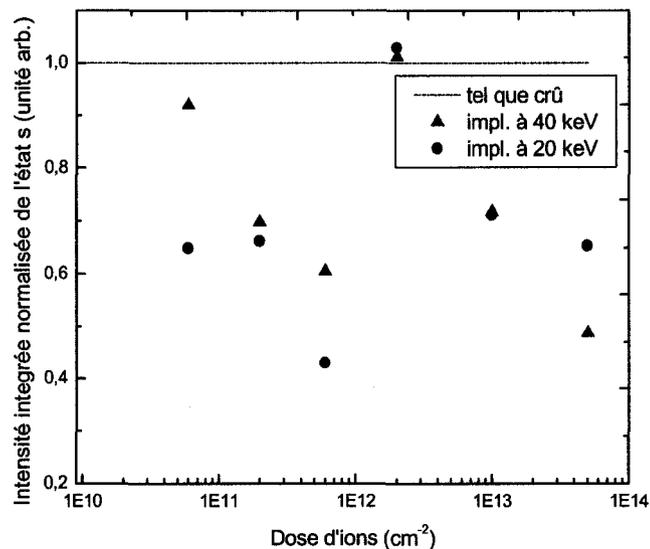


Figure 3.38 Variation de l'intensité intégrée normalisée de PL de la raie d'émission de l'état "s" en fonction de la dose d'implantation

L'intensité intégrée de PL est normalisée à celle de l'échantillon tel que crû. Une légère diminution de l'intensité intégrée de PL est constatée pour tous les échantillons implantés. Ceci pourrait être dû à la création des défauts non radiatifs induits par l'implantation quoique cette diminution apparaisse même à faibles doses. Il y a peut être encore un effet subtil lié à des défauts intrinsèques aux échantillons tel que crû. Notons finalement une augmentation de l'intensité pour l'échantillon implanté à la dose $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Curieusement, c'est la dose à laquelle on observe un changement de comportement dans le décalage de la raie d'émission (voir figure 3.35). Cette coïncidence suggère qu'il y aurait un processus de diffusion de

lacunes facilitant à faibles doses qui devient moins actif à partir de $\sim 2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ à cause d'une augmentation des défauts complexes induits par l'implantation. Le décalage vers le bleu se poursuivrait tout de même lorsque la dose augmente, car le nombre de lacunes créées continue d'augmenter.

En conclusion, la spectroscopie PL en continue effectuée sur la série D196 (un plan de BQs dopées en dessous) montre que l'interdiffusion démarre à faible dose d'implantation et que le procédé est peu sensible à la dose d'implantation. Ceci n'est pas dû à un effet de remplissage des états de BQs car les mêmes comportements sont obtenus en utilisant une puissance d'excitation de $50 \mu\text{W}$ (voir figure 3.33). Ce qui est intéressant pour cette structure, c'est que le plan de dopage joue un rôle de freinage du procédé d'interdiffusion et/ou le plan de dopage en surface nuit au procédé de diffusion des lacunes dans le volume et vers le plan de BQs. Est-ce que la position de plan de dopage influe aussi sur le procédé d'interdiffusion? La section suivante traite de cette question.

3.3.3 L'échantillon D195 (un plan de BQs dopées en dessus)

La figure 3.39 montre les spectres normalisés de PL en continue des échantillons de la série D195 : l'échantillon tel que crû et les échantillons implantée par des protons à différentes doses (2×10^{10} - $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) pour deux énergies d'implantation 20 et 40 keV puis recuits par RTA à 675°C pendant 30s. L'excitation est réalisée par une diode laser verte à une puissance d'excitation de $50 \mu\text{W}$.

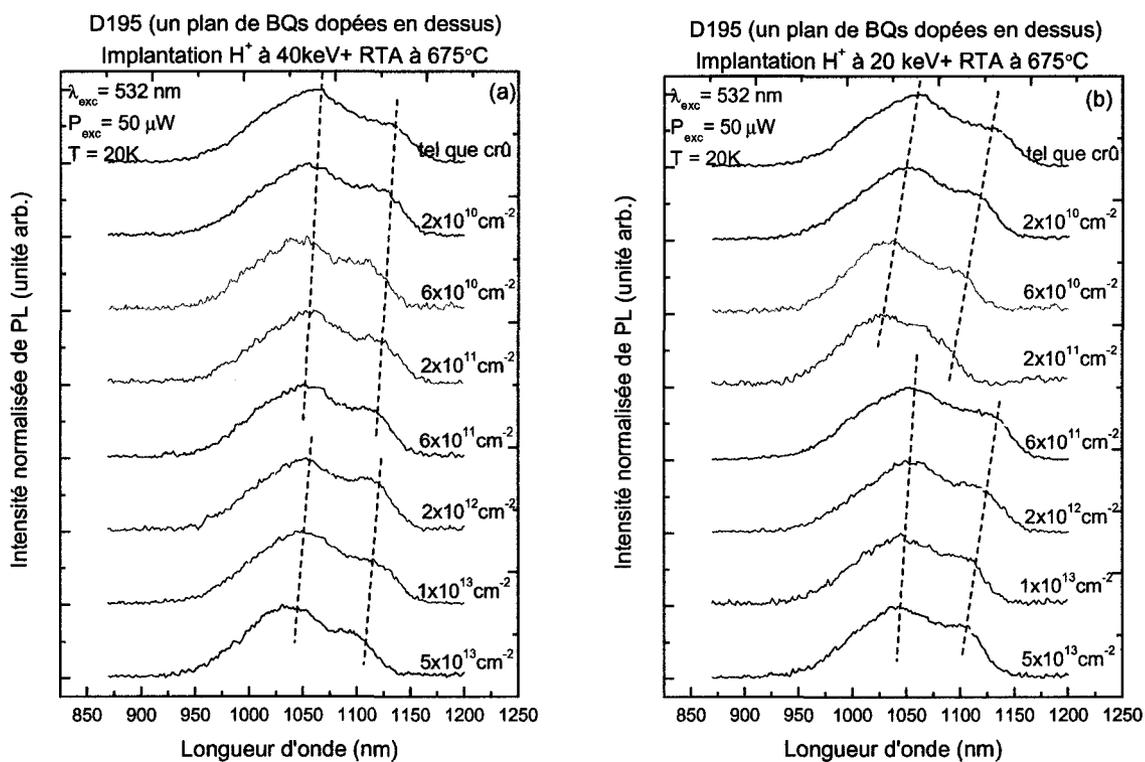


Figure 3.39 Les spectres de PL en continue de la série D195 avec deux énergies d'implantation; 40 keV (a) et 20 keV (b) à $P_{exc}=50 \mu\text{W}$

Les lissages effectués sur quelques spectres sont montrés à la figure 3.40. Les deux premiers états excités "p" et "d" apparaissent même à cette puissance d'excitation.

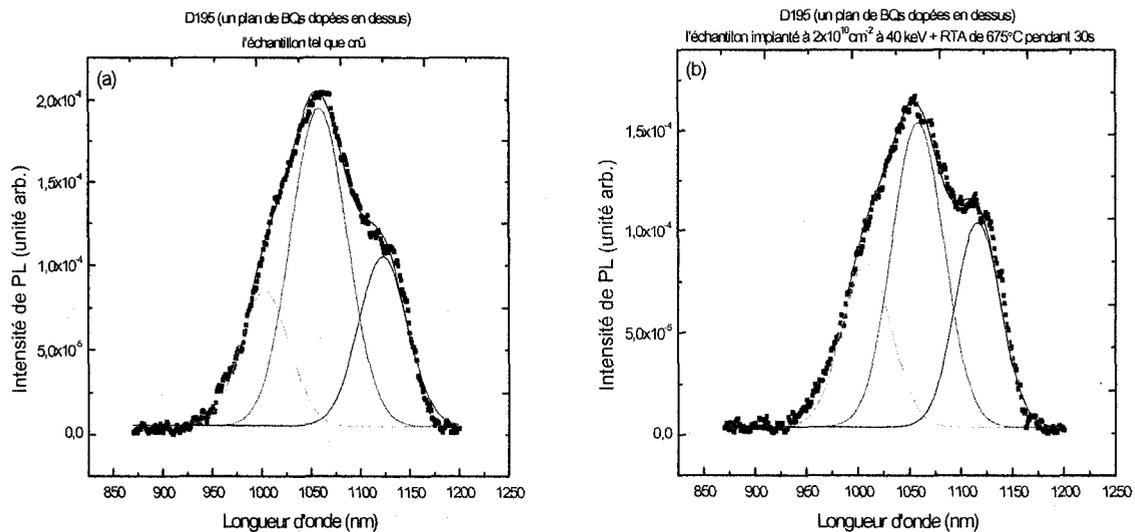


Figure 3.40 Spectres de PL de 2 échantillons; (a) échantillon tel que crû et (c) échantillon implanté à $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ à 20 keV+RTA de la série D196 avec lissage à trois gaussiennes à

$$P_{\text{exc}} = 50 \mu\text{W}$$

Afin d'obtenir de meilleurs lissages, on utilise une puissance d'excitation de 11mW. La figure 3.41 montre les spectres normalisés de PL des mêmes échantillons à cette puissance d'excitation.

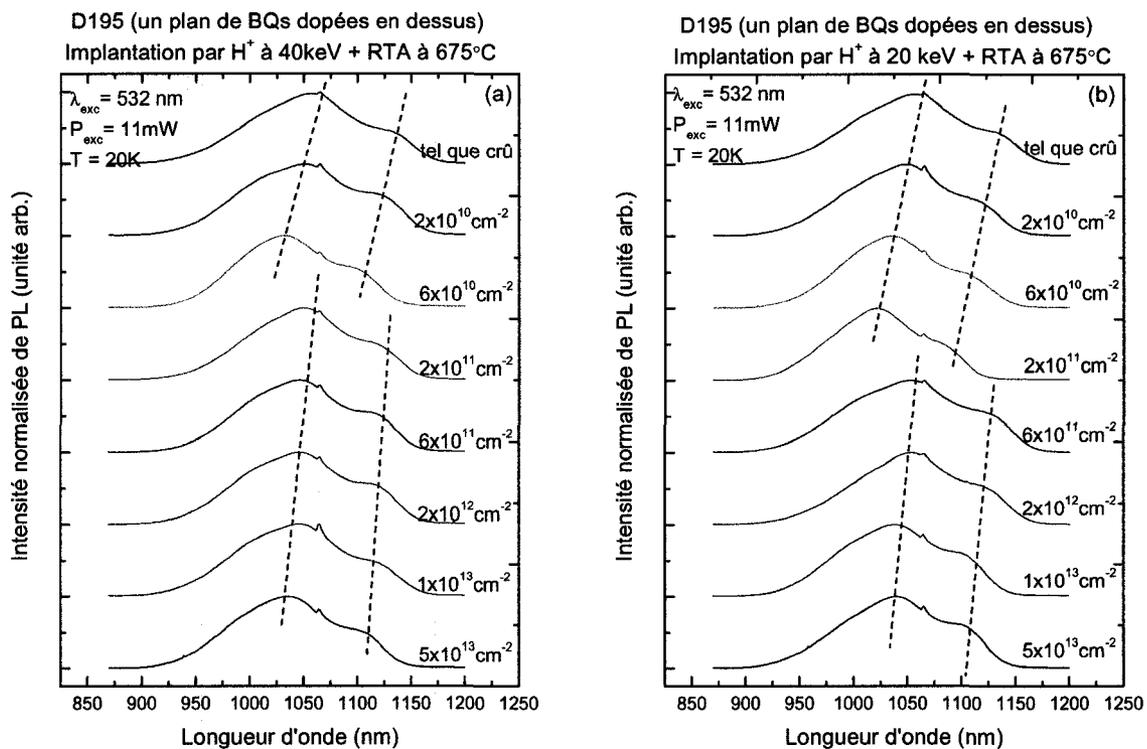


Figure 3.41 Les spectres de PL en continue de la série D195 avec deux énergies d'implantation; 40 keV (a) et 20 keV (b) à $P_{exc}=11 \text{ mW}$

Pour cette puissance d'excitation on voit clairement les raies d'émission "s" et "p" des BQs et la signature des raies "d" à plus basses longueurs d'onde (figure 3.42).

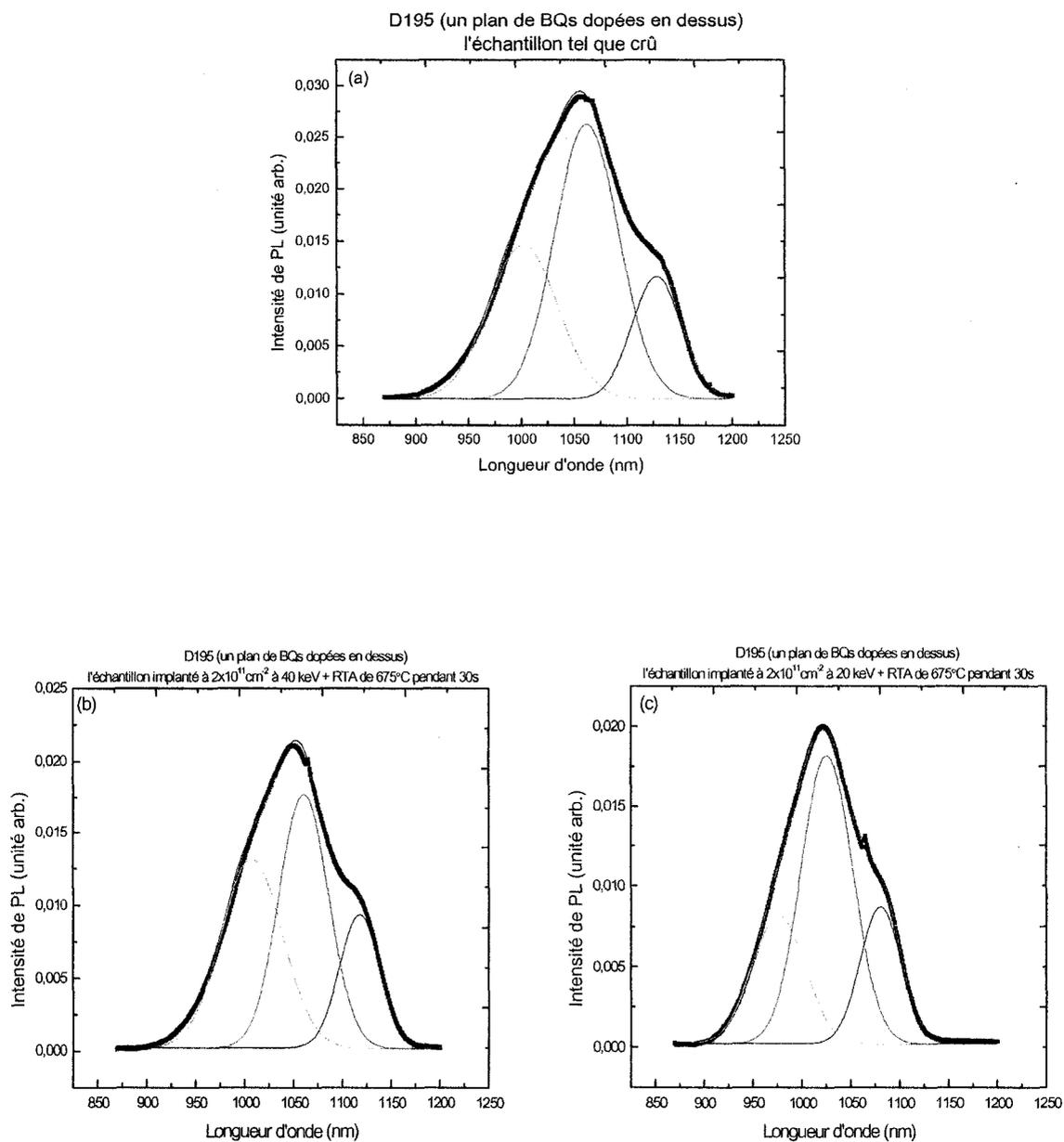


Figure 3.42 Spectres PL de 3 échantillons ; ; (a) échantillon tel que crû, (b) échantillon implanté à $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ à 40 keV+RTA, (c) échantillon implanté à $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ à 20 keV+RTA de la série D196 avec lissage à trois gaussiennes à $P_{\text{exc}}=11 \text{ mW}$

Une analyse de ces lissages gaussiens permet d'étudier le décalage en énergie des spectres de PL (figure 3.43), la variation de la largeur à mi-hauteur (figure 3.44) et l'évolution de l'intensité intégrée de PL (figure 3.45) en fonction de la dose d'ions d'implantation.

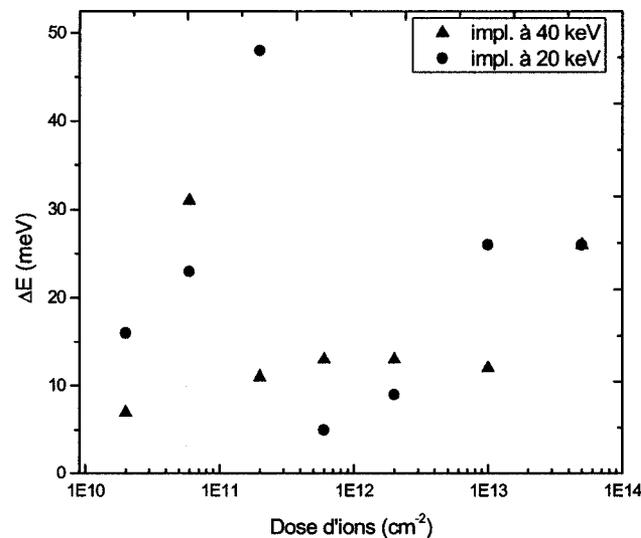


Figure 3.43 Le décalage en énergie de la raie d'émission de l'état "s" des spectres PL en fonction de la dose d'implantation

Les figures 3.41 et 3.43 montrent un décalage vers le bleu des raies d'émission de PL des échantillons implantés par rapport à l'échantillon tel que crû. Cette série est très uniforme en longueur d'onde d'émission (figure 3.14). Donc le décalage en énergie est dû essentiellement au procédé d'interdiffusion. À 40 keV on observe à faibles doses que les spectres sont décalés légèrement jusqu'à 30 meV. Le décalage est plus faible à $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ (seulement 10 meV) puis augmente de nouveau à plus forte dose d'implantation jusqu'à 26 meV. À 20 keV on observe presque le même comportement sauf que le point de brisure du décalage vers le bleu survient à $6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. De plus le décalage en énergie sature à fortes doses d'implantation.

La figure 3.44 correspond au graphique de la largeur à mi-hauteur de la raie d'émission "s" en fonction de la dose d'implantation pour les deux énergies d'implantation 20 et 40 keV.

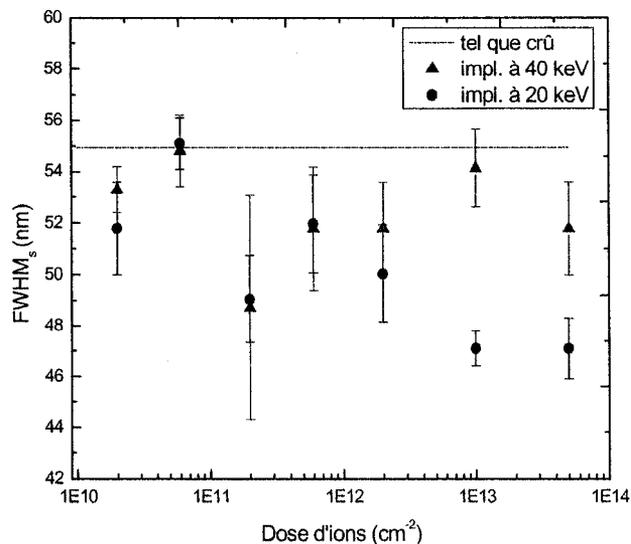


Figure 3.44 Variation de la largeur à mi-hauteur de la raie d'émission de l'état "s" en fonction de la dose d'implantation

Une faible diminution de la largeur à mi-hauteur est observée pour les échantillons implantés à 20 et 40 keV par rapport à celle de l'échantillon tel que crû. L'amélioration de l'uniformité des BQs par le procédé d'interdiffusion est limitée. En tenant compte des barres d'erreur, la variation de la dose d'implantation n'a pas d'effet significatif sur la largeur à mi-hauteur de la raie d'émission. Ceci renforce l'idée que pour cette structure le plan de dopage joue le rôle de freinage du procédé d'interdiffusion qui tend à uniformiser les BQs en taille et en composition. En comparant les 2 structures on note toutefois que l'amélioration de l'uniformité des BQs est plus efficace dans le cas où les BQs sont dopées en dessous malgré que le degré d'interdiffusion ne soit pas important.

Finalement, la figure 3.45 montre la variation de l'intensité intégrée de PL en fonction de la dose d'implantation.

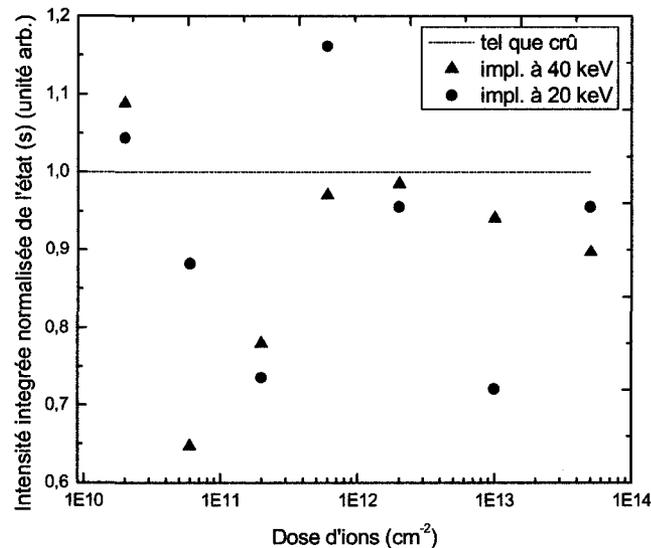


Figure 3.45 Variation de l'intensité intégrée normalisée de PL de la raie d'émission de l'état "s" en fonction de la dose d'implantation

L'intensité intégrée de PL est normalisée à celle de l'échantillon tel que crû. Une légère diminution de l'intensité intégrée de PL est constatée pour tous les échantillons implantés à l'exception de quelques points à ($2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) et ($6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ à 20 keV). Noter qu'il est possible que l'on ait choisi un mauvais bout d'échantillon de référence où la densité de BQs est plus faible. Cette série est non-uniforme en intensité d'émission (voir figure 3.17).

En conclusion, la spectroscopie PL en continue effectuée sur la série D195 (un plan de BQs dopées au-dessus) montre des résultats similaires à ceux de la série D196 (un plan de BQs dopées en-dessous). Ce qui est intéressant pour cette structure est que le plan de dopage situé au dessus des BQs joue aussi un rôle de freinage du procédé d'interdiffusion et/ou le plan de dopage en surface nuit au procédé de diffusion des lacunes dans le volume et vers le plan de BQs. Pour les énergies d'implantation choisies, il semble que la position du plan de dopage n'a pas beaucoup d'influence sur le degré d'interdiffusion obtenu.

La figure 3.46 est une explication de ce qui se passe dans une structure dopée que se soit au dessus ou en-dessous suite à l'application de la technique d'interdiffusion (implantation

ionique suivit d'un RTA). Le faible degré d'interdiffusion pourrait être dû au blocage de la diffusion des lacunes et/ou la recombinaison de celles-ci au niveau du plan de dopants. On peut même imaginer que des champs de contrainte attirent les lacunes vers le plan de dopants où ils disparaissent ou forment des défauts complexes qui deviennent statiques.

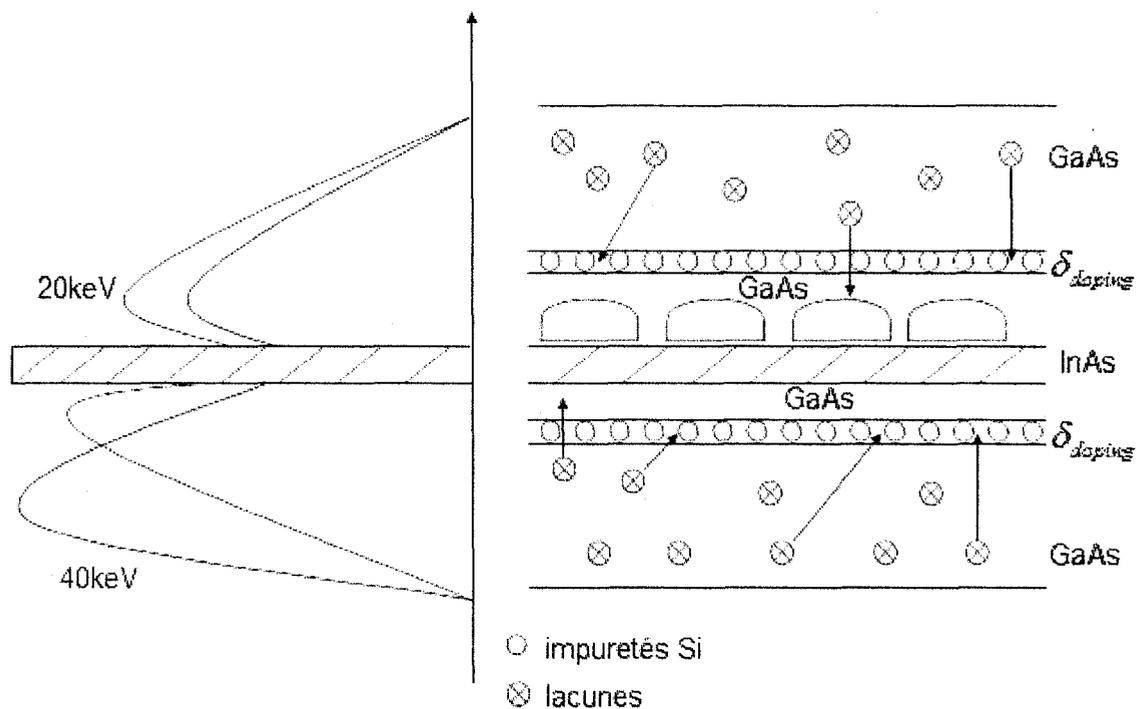


Figure 3.46 Schéma explicatif d'une structure à deux plans de dopages situés au-dessus et en-dessous du plan de BQs

Conclusion

Une étude de l'influence d'une technique d'interdiffusion de matériaux III-V sur les propriétés optiques d'un grand ensemble de BQs InAs sur GaAs a été réalisée. La technique utilisée vise à introduire des lacunes par implantation de protons et à faire diffuser celles-ci jusque dans la région des BQs à l'aide d'un traitement de recuit thermique rapide. La présence des lacunes favorisent l'inter-diffusion des éléments In/Ga à l'interface InAs/GaAs. Cette technique, développée et expérimentée dans les salles blanches de microélectronique de l'Université de Sherbrooke, permet de décaler vers le bleu les raies d'émission des boîtes quantiques tout en minimisant le nombre de défauts non-radiatifs introduits à proximité des plans de BQs.

Trois séries d'échantillons ont été étudiés : 1) une série d'échantillons à BQs non-dopées, 2) une série d'échantillons à BQs dopées N à l'aide d'un plan de dopage- δ inséré au-dessus du plan de BQs, et 3) une série d'échantillons à BQs dopées N à l'aide d'un plan de dopage- δ inséré en-dessous du plan de BQs. La densité de boîtes quantiques ($\sim 5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) et les dimensions de ces BQs sont comparables pour ces trois échantillons. L'implantation de protons dans ces structures a été réalisée pour 2 énergies différentes (20 et 40 keV) et à diverses doses (2×10^{10} à 5×10^{13} ions / cm^2). Les propriétés optiques et électroniques des boîtes quantiques ont été caractérisées à l'aide d'une technique de photoluminescence (PL) en continue. Un montage de cartographie de la PL a permis d'étudier l'uniformité des propriétés optiques de l'échantillon tel que crû sur une surface typique de 5 cm^2 . Nos résultats de caractérisation montrent que la distribution en taille et en composition des BQs est faible et comparable à celle des meilleurs échantillons de cette famille de matériaux élaborés par croissance épitaxiale par jets moléculaires. D'importantes fluctuations en densité locale de BQs ont toutefois été observées.

L'influence du procédé d'inter-diffusion sur la longueur d'onde d'émission, la largeur à mi-hauteur et l'intensité intégrée de la raie d'émission a été analysée. Les résultats obtenus sur une structure à BQs non-dopées montrent que l'interdiffusion permet d'obtenir de forts décalage vers le bleu, jusqu'à 110 nm, avec peu de création de centres de recombinaison non radiative, l'intensité intégrée de la raie d'émission diminue d'au plus par un facteur 3 aux plus hautes doses d'implantation ($5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$). L'inter-diffusion démarre à des doses d'implantation aussi faible que $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ et on note une faible dépendance des propriétés optiques des BQs avec la dose d'implantation. Des défauts intrinsèques à la structure semblent jouer un rôle sur le fort degré d'inter-diffusion observé à faible dose d'implantation. Nos résultats ont montré que l'apparition d'une bande d'émission à faible énergie est corrélée au fort degré d'inter-diffusion observé pour certains échantillons implantés et recuit. Cette bande est associée à la recombinaison de porteurs dans des agrégats de quelques BQs qui se formeraient à la suite du procédé d'inter-diffusion.

Pour les structures à boîtes quantiques dopées de type N, nos résultats indiquent que le procédé d'inter-diffusion des BQs est moins efficace dans ce cas. Le décalage en longueur d'onde est limité à environ 30 nm. Il semble que le plan de dopage- δ freine la diffusion des lacunes qui ne peuvent atteindre les BQs et participer à l'inter-diffusion. Ces lacunes pourraient se recombiner avec des anti-sites en proximité des plans de dopage ou alors former des défauts complexes qui agissent comme barrière à la diffusion des lacunes vers le plan de boîtes quantiques. Pour les énergies des ions d'implantation choisies (20 keV et 40 keV), il semble que la position du plan de dopants (au-dessus ou en-dessous du plan de BQs) ait peu d'influence sur la limite de décalage des raies d'émission et sur les propriétés des BQs inter-diffusées. Le déplacement des raies d'émission avec la dose d'implantation présente deux régimes distincts: le décalage vers le bleu progressif à faibles doses d'implantation, entre 2×10^{10} et $6 \times 10^{11} \text{ ions/cm}^2$, puis un autre décalage vers le bleu mais beaucoup plus faible à partir d'environ 2×10^{12} jusqu'à $5 \times 10^{13} \text{ ions/cm}^2$. Il semble qu'à cette dose seuil d'environ $2 \times 10^{12} \text{ ions/cm}^2$ l'implantation induit des défauts qui freinent la diffusion des lacunes. Or cette dose est bien inférieure au seuil d'amorphisation de la structure qui est d'environ $1 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$. De plus, l'intensité intégrée de la raie d'émission ne chute pas drastiquement à

partir de ce seuil de dose d'implantation. Ces résultats soulèvent beaucoup de questions qui n'ont pu être répondues parfaitement au moment de la rédaction de ce mémoire.

Quelques perspectives intéressantes peuvent être dégagées de ce travail. Dans un premier temps il serait primordial de vérifier à l'aide de trois autres séries d'échantillons que les résultats sont bien reproductibles. Afin de s'affranchir des problèmes d'uniformité en densité de BQs, nous suggérons de sélectionner encore plus rigoureusement les petits bouts d'échantillons à utiliser avant l'implantation + recuit et d'effectuer systématiquement les mesures de spectres de PL sur chaque petit échantillon avant et après le procédé d'interdiffusion. Aussi il faudrait répéter le procédé d'interdiffusion aux diverses doses sur des échantillons des séries dopées pour lesquels la couche de recouvrement en surface, dopée N, a été enlevée. Dans un deuxième temps, il serait intéressant d'explorer d'autres énergies d'implantation, comme 10 et 60 keV, afin de mieux distinguer l'influence de la position du plan de dopage par rapport au plan des BQs et aux distributions de lacunes créées en profondeur dans nos structures. Finalement, nous proposons d'étudier l'influence de la densité de BQs sur le degré d'uniformité du procédé d'interdiffusion. Nous croyons que si nous avons un échantillon à faible densité de BQs ($<1 \times 10^{10}$ BQs/cm²) les fluctuations de densité local serait plus faibles et la probabilité de formation d'agrégats serait largement diminuée. Ces structures à boîtes quantiques diluées permettraient à notre avis d'obtenir des largeurs de raies d'émission de BQs inter-diffusées beaucoup plus fines. Sur le plan fondamental, ces structures permettraient d'étudier beaucoup plus facilement la physique des transitions inter-niveaux de la bande de conduction des BQs dopées N.

Références

- Barba, D., Salem, B., Morris, D., Aimez, V. et Beauvais, J. (2005). Ion channeling effects on quantum well intermixing in phosphorus-implanted InGaAsP/InGaAs/InP. *Journal of Applied Physics*, vol. 98, p. 054904-1-054904-5.
- Barik, S., Tan, H.H. et Jagadish, C. (2007). Comparison of proton and phosphorous ion implantation-induced intermixing of InAs/InP quantum dots. *Nanotechnology*, vol. 18, p. 1-4.
- Chauvin, N. (2006). Spectroscopie de la boîte quantique unique dans les systèmes InAs sur InP et InAs sur GaAs émettant à 1.3 μ m et 1.5 μ m: application aux sources localisées.
- Cusack, M.A., Jaros, M. et Briddon, P.R. (1998). Electronic properties and optical spectra of InAs/GaAs self-assembled quantum dots. *Microelectronic Engineering*, vol. 43-44, p. 91-98.
- Dion, C., Desjardins, P., Chicoine, M., Schiettekatte, F., Poole, P.J. et Raymond, S. (2007). Drastic ion-implantation-induced intermixing during the annealing of selfassembled InAs/InP(001) quantum dots. *Nanotechnology*, vol. 18, p. 1-4.
- Dubowski, J.J., Allen, C.N. et Fafard, S. (2000). Laser-induced InAs/GaAs quantum dot intermixing. *Applied Physics Letters*, vol. 77 n 22, p. 3583-3585.
- Epler, J.E., Burham, R.D., Thornton, R.L., Paoli, T.L. et Bashaw, M.C. (1986). Laser induced disordering of GaAs-AlGaAs superlattice and incorporation of Si impurity. *App.Phys.Lett*, vol. 49 (21), p. 1447-1449.
- Fafard, S., Liu, H.C., Waslewski, Z.R., Mccaffrey, J.P., Spanner, M., Raymond, S., Allen, C.N., Hinzer, K., Lapointe, J., Struby, C., Gao, M., Hawrylak, P., Gould, C., Sacharjda, A. et Zawadzki, P. (2000). Quantum dot devices. *Proceedings of Spie*, vol. 4078, p. 100-113.

Fu, L., Lever, P., Tan, H.H. et Jagadish, C. (2003). Suppression of interdiffusion in InGaAs/GaAs quantum dots using dielectric layer of titanium dioxide. *Applied Physics Letters*, vol. 82 n 16, p. 2613-2615.

Fu, L., Lever, P., Tan, H.H., Jagadish, C., Reece, P. et Gal, M. (2005). Study of intermixing in InGaAs/(Al)GaAs quantum well and quantum dot structures for optoelectronic/photonic integration. *IEE Proceedings-Circuits, Devices and Systems*, vol. 152 N 5, p. 491-496.

Gallo, P. (2006). Nanostructures III-V pour l'électronique de spin 34 p.

Genest, J. (2008). Interdiffusion de puits quantiques contrôlée par irradiation laser excimère pour l'intégration de composants photoniques, 115 p.

Glattli, D.C. et Sanquer, M. (2005). Vers des processeurs quantiques ? Des Nanosciences au Nanotechnologies, vol. 52,

Goldstein, L., Glas, F. et Marzin, J.Y. (1985). Growth by molecular beam epitaxy and characterization of InAs/GaAs strained-layer superlattices. *App.Phys.Lett*, vol. 47, p. 1099-1101.

Guimard, D., Tatebayashi, J., Nishioka, M., Yang, T., Tsukamoto, S. et Arakawa, Y. Les diodes lasers à bases des boîtes quantiques auto-assemblées de InAs/GaAs pour les télécommunications optiques. In Anonyme .

Hsu, T.M., Lan, Y.S. et Chang, W.H. (2000). Tuning the energy levels of self-assembled InAs quantum dots by rapid thermal annealing. *Applied Physics Letters*, vol. 76 N 6, p. 691-693.

Ilahi, B., Salem, B., Aimez, V., Sfaxi, L., Maaref, H. et Morris, D. (2007). Post-growth engineering of InAs/GaAs quantum dots' band-gap using proton implantation and annealing. *Nanotechnology*, vol. 17, p. 3707-3709.

Jensen, P. (1996). Fabriquer des objets à l'échelle atomique : comment, alimenté par une pluie d'atomes, un film ultramince se construit. ISSN 0029-5671 CODEN RCCHBV, p. 42-47.

Jin Soo, K., Cheul-Ro, L. et Sung, U.H. (2007). Structural and optical properties of shape-engineered InAs quantum dots in a GaAs matrix emitting at 1.27 μm . *Journal of Crystal Growth*, vol. 305 n1, p. 78-82.

Joyce, P.B., Krzyzewski, T.J., Bell, G.R. et Jonesa, T.S. (2001). Surface morphology evolution during the overgrowth of large InAs–GaAs quantum dots. *Applied Physics Letters*, vol. 79 N 22, p. 3615-3617.

Leonard, D., Pond, K. et Petroff, P.M. (1994). Critical layer thickness for self-assembled InAs islands on GaAs. *Physical Review B*, vol. 50 n16, p. 11687-11692.

Nakata, Y., Sugiyama, Y. et Sugawara, M. (1999). Self-assembled InGaAs/GaAs quantum dots. 119-132 p. 60.

Perret, N. (2001). Propriétés optiques et mécanismes de relaxation de l'énergie des porteurs dans les boîtes quantiques.

Renard, J. (2002). Fabrication et caractérisation des structures à puits quantiques modifiées par interdiffusion spatialement sélective. 15 p.

Zaaboub, Z., Ilahi, B., Sfaxi, L., Maaref, H., Salem, B., Aimez, V. et Morris, D. (2008). Inhomogeneous broadening and alloy intermixing in low proton dose implanted InAs/GaAs self-assembled quantum dots. *Nanotechnology*, vol. 19, p. 1-6.

Zaâboub, Z., Ilahi, B., Sfaxi, L., Maaref, H., Salem, B., Aimez, V. et Morris, D. (2008). Optical investigation of phosphorous-ion-implantation induced InAs/GaAs quantum dots' intermixing. *Physics Letters A*, vol. 372, p. 1-11.