HAL
open science

Analyse des propriétés structurales et électroniques des boîtes quantiques InAs(P)/InP(001): vers la réalisation d'une source de photons uniques efficace aux longueurs d'onde des télécommunications

Bruno Fain

▶ **To cite this version:**

Bruno Fain. Analyse des propriétés structurales et électroniques des boîtes quantiques InAs(P)/InP(001): vers la réalisation d'une source de photons uniques efficace aux longueurs d'onde des télécommunications. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Ecole Polytechnique X, 2012. Français. NNT : . pastel-00776836

HAL Id: pastel-00776836

https://pastel.hal.science/pastel-00776836v1

Submitted on 16 Jan 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT
de l'Ecole Polytechnique

pour l'obtention du grade de Docteur de l'Ecole Polytechnique

présentée par

Bruno Fain

Analyse des propriétés structurales et électroniques des boîtes quantiques InAs(P)/InP(001) : vers la réalisation d'une source de photons uniques efficace aux longueurs d'onde des télécommmunications

soutenue le 25 septembre 2012
devant le jury composé de :

Emmanuel Rosencher	Examinateur
Jean-Michel Gérard	Examinateur
Bruno Grandidier	Rapporteur
Mathieu Kociak	Rapporteur
Isabelle Sagnes	Directrice de thèse
Jean-Christophe Girard	Encadrant (Invité)
Gilles Patriarche	Encadrant (Invité)

Remerciements

Je tiens d'abord à remercier les membres du jury d'avoir évalué mes travaux, en particulier Bruno Grandidier et Mathieu Kociak qui ont accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. C'était un plaisir et un honneur de soutenir ma thèse devant Emmanuel Rosencher et Jean-Michel Gérard qui m'ont initié à la physique des boîtes quantiques dès 2008.

Je souhaite aussi remercier la direction du laboratoire, Jean-Yves Marzin puis Dominique Mailly, pour m'avoir accueilli au LPN. Je remercie également la Direction Générale de l'Armement pour avoir financé mes travaux.

J'ai été encadré par plusieurs chercheurs au cours de cette thèse, aux personnalités et aux méthodes très différentes : je remercie chaleureusement chacun d'entre eux pour son suivi et sa bienveillance, pour m'avoir poussé à aller toujours plus loin, et pour avoir joué le jeu d'une thèse pluridisciplinaire.

Un grand merci à Isabelle Sagnes qui a su m'ouvrir tellement de portes avec un dynamisme hors du commun. Merci pour ta disponibilité et ta confiance ! Etre ton thésard est une sacrée expérience.

Un grand merci à Jean-Christophe Girard pour avoir encadré la partie « microscopie à effet tunnel ». Merci de m'avoir enseigné avec patience les subtilités du STM, et de m'avoir transmis ton goût du détail.

Un grand merci à Gilles Patriarche pour m'avoir initié avec passion à la microscopie électronique en transmission. Merci pour ta disponibilité, ta confiance sur le microscope et pour ta bonne humeur en toutes circonstances.

Merci également à Isabelle Robert et Alexios Beveratos, qui m'ont beaucoup apporté au quotidien et ont insufflé les problématiques optiques dans les caractérisations par microscopie tout au long de ce travail.

Je remercie également Ludov-c Largeau pour ses multiples conseils et coups de main, et Grégoire Beaudoin pour sa motivation sans faille pour faire tourner la MOCVD. J'ai aussi beaucoup bénéficié du travail de Christophe David pour la préparation des pointes, le maintien en condition du STM et les images AFM. Merci aussi à Olivia pour les rayons X et la scie, parfois capricieuse !

Merci à Guillemin Rodary et Zhao-Zhong Wang pour les discussions autour du STM et l'aide qu'ils m'ont apportée sur la manip. Je remercie aussi Izo Abram dont les conseils se sont toujours révélés pertinents. Merci à Aristide Lemaître, pour les échantillons à boîtes quantiques couplées ; merci à Jean-Christophe Harmand pour le collage Indium-Gallium. Frank Glas m'a également beaucoup appris sur les subtilités du HAADF ; enfin, je remercie le groupe ELPHYSE dans son ensemble pour toutes les discussions que nous avons partagées.

Travailler au LPN permet de rencontrer des chercheurs de différentes spécialités. Parmi les nombreux chercheurs du laboratoire avec qui j'ai pu échanger, je remercie en particulier Bernard Etienne, Karim Ouerghi, Jean-Marie Moison et Olivier Krebs. Je remercie aussi Robert et Sylvain qui ont égayé avec intelligence et humour les repas à la cantine. Merci aussi à tous ceux qui m'ont transporté en voiture, notamment Sylvain et Isabelle R. !

Une pensée à tous les (ex-)thésards et (ex-)post-doc : Adrien, pour l'invit', la semoule et l'opéra. Richard, pour le tour en moto mémorable et tout le reste ; Rémy, pour

sa disponibilité et sa gentillesse. Merci à Mathieu pour m'avoir guidé vers les TPs d'Orsay. Merci à Maia pour avoir mis un peu gaieté dans le bureau des thésards ; merci à Xavier H., Thomas, Reda, Tiffany, Patrick, et tous les autres d'avoir facilité ma vie au labo. Une mention spéciale à Armand, bon courage à toi pour la dernière année ! Je tiens à remercier à part Nicolas Péré-Laperne pour m'avoir encadré à Northwestern et pour ses conseils à l'époque. Tu as raison, le LPN c'est très bien ! Keep going... Je pense aussi à tous les stagiaires : Léonard, Marien, Solène, Majid, Medhi, Fouad...

Toutes ces années au LPN m'ont permis de tisser des liens particuliers avec David, mon camarade de thèse et bien plus. Au-delà des aspects recherches (une petite partie seulement des discussions scientifiques que nous avons eues ensemble se retrouvent dans ce manuscript !), tu m'as beaucoup apporté sur le plan humain. Tu es vraiment un chic type, à très bientôt au restaurant !

Je remercie également ma famille pour m'avoir toujours entouré : Maman, Sabine, Lionel, Lucie (Quand tu sauras lire, tu verras qu'il ne s'agit pas de "boîtes aquatiques" !) et Florence, Agnès, Norbert, Timon et Adrien, Xavier et Marion, et la famille plus éloignée. Je pense aussi à mes poteaux de toujours, présents de près ou de loin. Enfin, j'embrasse ma marraine Marie-Claire qui m'accompagne depuis tant d'années.

Mes derniers mots vont à Edwige, mon rayon de soleil au quotidien...

Dieu a créé le volume, le diable la surface.

Wolfgang Pauli

A mon oncle Jean Fain

Table des matières

Introduction **17**

1 Vers des émetteurs de photons uniques aux longueurs d'onde des télécommunications **19**
1.1 Les boîtes quantiques pour l'émission de photons uniques 19
1.1.1 Structure électronique des boîtes quantiques 19
1.1.2 Applications des boîtes quantiques 21
1.2 Croissance des boîtes quantiques par épitaxie en phase vapeur aux organo-métalliques 22
1.2.1 Epitaxie en phase vapeur aux organo-métalliques 22
1.2.2 Description du bâti de croissance 23
1.2.3 Mode de croissance Stranski-Krastanov 24
1.3 Enjeux de la thèse 26
1.3.1 Propriétés des boîtes quantiques auto-assemblées InAsP/InP 26
1.3.2 Croissance sélective de boîtes quantiques localisées 28

2 Caractérisation des boîtes quantiques InAsP/InP(001) par microscopie et spectroscopie à effet tunnel **31**
2.1 Microscopie et spectroscopie à effet tunnel 32
2.1.1 Principe de la microscopie à effet tunnel 32
2.1.2 Description du microscope à effet tunnel 33
2.1.3 Notions théoriques sur le courant tunnel 35
2.1.4 Mesures topographiques et spectroscopiques 37
2.1.5 Préparation des pointes pour la microscopie à effet tunnel 39
2.2 Caractérisation préalable et préparation de l'échantillon pour la microscopie à effet tunnel par la tranche 39
2.2.1 Description de la séquence de croissance 39
2.2.2 Caractéristiques structurales des boîtes quantiques 39
2.2.3 Caractéristiques optiques des boîtes quantiques 40
2.2.4 Préparation pour la microscopie à effet tunnel par la tranche 41
2.3 Etude des surfaces InP(110) par microscopie et spectroscopie à effet tunnel 43
2.3.1 Etudes topographiques 43
2.3.2 Mesures de spectroscopie à effet tunnel 44
2.3.3 Effets de courbure de bande à la surface InP(110) 46
2.4 Etudes des boîtes quantiques clivées InAsP/InP(001) par microscopie et spectroscopie à effet tunnel 51
2.4.1 Etudes topographiques 51
2.4.2 Mesures de spectroscopie à effet tunnel 54
2.4.3 Etablissement du courant à travers une boîte quantique clivée 55

2.4.4 Effets de courbure de bande 56
2.4.5 Etude des fonctions d'onde des boîtes quantiques clivées 62
2.4.6 Discussion sur la largeur des pics de conductance différentielle 77
2.4.7 Contribution des niveaux de trous au courant tunnel 79
2.5 Microscopie et spectroscopie à effet tunnel à la surface InP(001) et sur les boîtes quantiques de surface 88
2.5.1 Microscopie et spectroscopie à effet tunnel à la surface InP(001) . . . 88
2.5.2 Etude des boîtes quantiques de surface par microscopie à effet tunnel 95
2.5.3 Mesures de spectroscopie à effet tunnel sur la surface InP(001) et sur les boîtes quantiques de surfaces 98
2.5.4 Conclusion sur l'étude de la surface InP(001) 99
2.6 Conclusion 100

3 Croissance des boîtes quantiques InAs(P)/InP par épitaxie en phase vapeur aux organo-métalliques 101
3.1 Microscopie électronique en transmission 101
3.1.1 Description du microscope électronique à transmission 102
3.1.2 Modes de fonctionnement du microscope 105
3.1.3 Préparation des échantillons pour la microscopie électronique en transmission 111
3.1.4 Mesure de composition d'une boîte quantique 112
3.2 Optimisation de la qualité optique des échantillons 115
3.2.1 Influence de la température et du flux de TMIn 117
3.2.2 Influence des flux d'éléments V 120
3.2.3 Mesure de la composition de la couche de mouillage 124
3.2.4 Conclusion 128
3.3 Etudes structurales des boîtes quantiques localisées par microscopie électronique en transmission 129
3.3.1 Introduction 129
3.3.2 Procédure de préparation pour la microscopie électronique en transmission 134
3.3.3 Croissance sélective d'îlots localisés 136
3.3.4 Etude structurale des boîtes quantiques localisées 137
3.3.5 Estimation de la vitesse de croissance dans la nano-ouverture 146
3.3.6 Recouvrement des îlots localisés 149
3.3.7 Analyse de la déformation dans les îlots localisés 151
3.3.8 Conclusion 153

Conclusion et perspectives 155

Annexe A - Résolution énergétique des mesures de spectroscopie tunnel 157

Annexe B - Calcul de la probabilité de transmission tunnel à travers une barrière de potentiel triangulaire 159

Annexe C - Articles en premier auteur 161

Annexe D - Liste des communications 173

Bibliographie 177

Introduction

Les boîtes quantiques auto-assemblées semiconductrices sont des îlots qui confinent les porteurs de charge dans les trois directions de l'espace. Ce confinement tridimensionnel se traduit par une structure électronique discrète, à l'origine de l'analogie entre les boîtes quantiques et les systèmes atomiques. Ce modèle de l'atome artificiel, qui assimile la boîte quantique à un système à deux niveaux, suggère notamment que les boîtes quantiques émettent des photons uniques.

Les boîtes quantiques en tant qu'objets individuels ont ainsi fait l'objet d'un grand nombre d'études dans les années 1990, qui ont notamment démontré l'émission de photons uniques [1, 2]. En contrôlant leurs propriétés de luminescence via les conditions de croissance, par l'application de champs externes (magnétiques ou électriques) ou bien par des effets de cavité (notamment l'accélération du processus d'émission spontanée par effet Purcell), il a été possible de produire à partir de tels nano-émetteurs des photons uniques indiscernables [3-5] ou bien des photons intriqués [6]. De tels états quantiques de la lumière sont au cœur des technologies de l'information quantique, notamment la cryptographie quantique.

La plupart de ces expériences ont été menées sur des boîtes auto-assemblées InAs épitaxiées sur substrat GaAs, qui émettent à des longueurs d'onde inférieures à 1µm. Or, le déploiement des technologies de l'information quantique, en particulier les communications quantiques à longue distance, nécessite le développement de sources opérant dans la plage de longueurs d'onde des télécommunications sur fibre (notamment la bande O à 1.3µm et la bande C à 1.55µm). La plupart des expériences actuelles recourent à des sources paramétriques qui présentent une probabilité non-nulle d'émission de paires de photons, limitant la fiabilité de la communication. De fait, l'ingénierie de sources de photons uniques aux longueurs d'onde des télécommunications est aujourd'hui un enjeu important. Pour atteindre ces longueurs d'onde, une solution consiste à utiliser des boîtes quantiques épitaxiées sur substrat InP. Cependant, si la croissance des boîtes quantiques InAs/GaAs est bien maitrisée, c'est loin d'être le cas des boîtes quantiques InAs(P)/InP. La compréhension de la croissance des boîtes quantiques InAsP/InP(001) par épitaxie en phase vapeur aux organo-métalliques (EPVOM) a fait l'objet d'études poussées au Laboratoire de Photonique et de Nanostructures.

Au début de cette thèse, les études de microphotoluminescence menées sur ces objets permettaient de distinguer deux types de comportements [7]. Aux basses longueurs d'onde (en deçà de 1.4µm), la discrétisation des niveaux d'énergie au sein des boîtes se traduisait par un spectre de raies fines, associées à l'émission de photons uniques. En revanche, aux grandes longueurs d'onde, le spectre d'émission présentait des pics de luminescence reposant sur un fond spectral de luminescence continu et intense. Pour mieux comprendre

l'apparition de ces deux régimes, il s'est avéré nécessaire d'effectuer une analyse détaillée des propriétés structurales et électroniques de ces nano-objets. Dans ce but, j'ai employé deux techniques complémentaires, la microscopie à effet tunnel et la microscopie électronique en transmission. La microscopie à effet tunnel permet d'étudier les propriétés structurales et électroniques de nanostructures individuelles ; elle a été mise en œuvre pour appréhender la structure électronique des boîtes quantiques de différentes morphologies. En parallèle, la microscopie électronique en transmission a été utilisée pour la caractérisation structurale des boîtes quantiques, en corrélation avec les conditions de croissance.

Ce mémoire est organisé en trois parties. Dans le premier chapitre, nous introduisons les problématiques spécifiques aux boîtes quantiques émettant vers 1.3µm et 1.55µm. Les mécanismes de croissance et les propriétés optiques des boîtes quantiques InAs(P)/InP sont présentés. Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des boîtes quantiques auto-assemblées par microscopie et spectroscopie à effet tunnel. Nous détaillons comment les niveaux électroniques de conduction et de valence apparaissent dans les mesures de spectroscopie en prenant en compte les effets de courbure de bande induits par la pointe. Les fonctions d'onde des niveaux de conduction sont comparées à des simulations par éléments finis. Les résultats sont interprétés dans le contexte de l'émission de photons uniques. Dans le troisième chapitre, nous analysons l'influence des paramètres de croissance sur les propriétés optiques des boîtes quantiques auto-assemblées. Nous détaillons ensuite comment nous avons développé la croissance sélective de boîtes quantiques localisées dans des nano-ouvertures afin de réaliser un couplage déterministe entre les boîtes quantiques et les microcavités. En conclusion, nous dressons le bilan de ces travaux et présentons les perspectives possibles.

Chapitre 1

Vers des émetteurs de photons uniques aux longueurs d'onde des télécommunications

Au-delà de ses aspects fondamentaux, la vérification expérimentale de la violation des inégalités de Bell au début des années 80 a suscité un engouement certain autour des sources de lumière non conventionnelles susceptibles d'être utilisées dans des systèmes de cryptographie et de traitement de l'information quantique [8-13]. En particulier, les sources de photons uniques et intriqués ont été envisagées pour des protocoles de cryptographie quantique à longue distance [14]. Cependant, la mise en œuvre de telles sources dans le réseau de fibres optiques actuel requiert une émission à une longueur d'onde de 1.55µm, un des minima d'absorption de la silice. Les sources de photons uniques déja étudiées reposant sur l'excitation d'un système émetteur à niveaux d'énergie discrets (atomes [15,16], ions [17], molécules [18], centres colorés du diamant [19], nanocristaux colloidaux [20], boîtes quantiques InGaAs/GaAs [21]) ne permettent pas, pour la plupart, l'obtention de photons uniques dans la fenêtre spectrale des télécommunications sur fibre. En revanche, les boîtes quantiques InAs(P)/InP, en tant qu'objets individuels, sont des nanostructures prometteuses pour l'émission de photons uniques à 1.55µm, tout en étant compatibles avec les technologies de l'optoélectronique.

Dans ce chapitre, nous résumons d'abord l'intérêt de la communauté scientifique pour les boîtes quantiques par un bref historique. Nous présentons ensuite la croissance des boîtes quantiques sur substrat InP par épitaxie en phase vapeur aux organo-métalliques. Enfin, les problématiques spécifiques de l'émission de photons uniques à partir de telles nanostructures sont détaillées.

1.1 Les boîtes quantiques pour l'émission de photons uniques

1.1.1 Structure électronique des boîtes quantiques

Une boîte quantique est une nanostructure qui confine les porteurs de charge dans les trois directions de l'espace. Ce confinement tridimensionnel conduit à une structure électronique discrète, qualitativement différente de la structure électronique des puits quantiques qui ne confinent les porteurs que dans une seule direction (Fig. 1.1). Ainsi, une boîte quantique présente des niveaux électroniques discrets, localisés dans la bande de conduction

(niveaux électroniques de conduction) et dans la bande de valence (niveaux de trou).

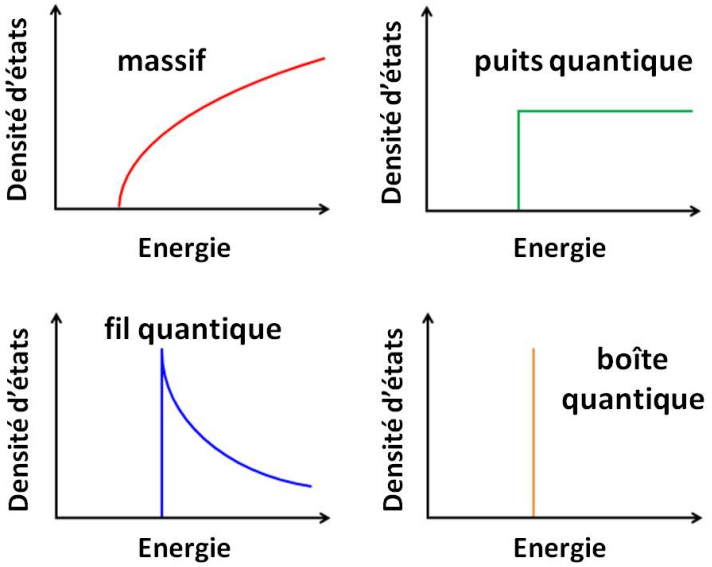


FIGURE 1.1 – *Densité d'états électronique d'un matériau semiconducteur en fonction de sa dimensionnalité.*

La figure 1.2 présente de manière simple la structure électronique des boîtes quantiques InAs(P)/InP. La transition fondamentale de la boîte quantique est la recombinaison d'un électron et d'un trou, situés respectivement au niveau fondamental de la bande de conduction et de la bande de valence. Cette paire électron-trou est appelée exciton [1]. L'énergie de l'exciton est notamment déterminée par la hauteur de la boîte quantique et les décalages de bande entre le matériau hôte et le matériau de la boîte quantique. Les décalages de bande dépendent du système considéré (InAs/InP et InAs/GaAs, par exemple) et de la contrainte des matériaux. La détermination de tels décalages est toujours l'objet de travaux de recherche [22-26]. Le décalage des bandes de conductions des matériaux InP et InAs est d'environ 0.7eV [23].

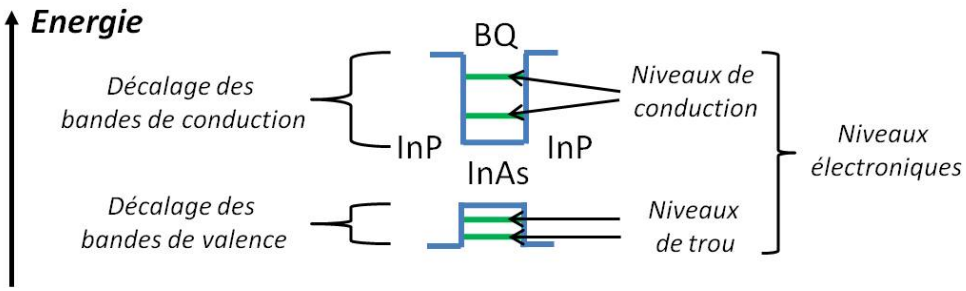


FIGURE 1.2 – *Niveaux électroniques discrets d'une boîte quantique InAs(P)/InP. Les énergies des niveaux électroniques de conduction (resp. de valence) dépendent notamment du décalage entre la bande de conduction (resp. de valence) de l'InP et de l'InAs(P).*

Deux paires électrons-trous peuvent être formées en peuplant les niveaux fonda-

1. Nous appelons les paires électron-trou formées dans les boîtes quantiques des excitons bien que l'appellation d'exciton ne soit pas rigoureuse, l'interaction coulombienne n'intervenant qu'au second ordre.

mentaux de conduction et de valence, dégénérés en spin (Fig. 1.3). A cause de l'interaction coulombienne entre les porteurs, ces deux paires n'ont pas la même énergie. Ainsi, la première paire qui se recombine émet un photon à une longueur d'onde différente de l'exciton ; on l'appelle bi-exciton. En raison de cette levée de dégénérescence entre l'exciton et le biexciton, les boîtes quantiques sont susceptibles d'émettre des photons uniques : la longueur d'onde d'émission des boîtes dépend du nombre de porteurs piégés dans la boîte et de fait, la probabilité qu'une boîte quantique émette deux photons à l'énergie de la transition excitonique au cours d'un même cycle d'excitation peut être très faible. Ainsi, pour produire des photons un par un, il suffit de piéger des paires électron-trou dans la boîte (par excitation optique par exemple) et de ne sélectionner spectralement que la raie de luminescence associée à la transition excitonique [9].

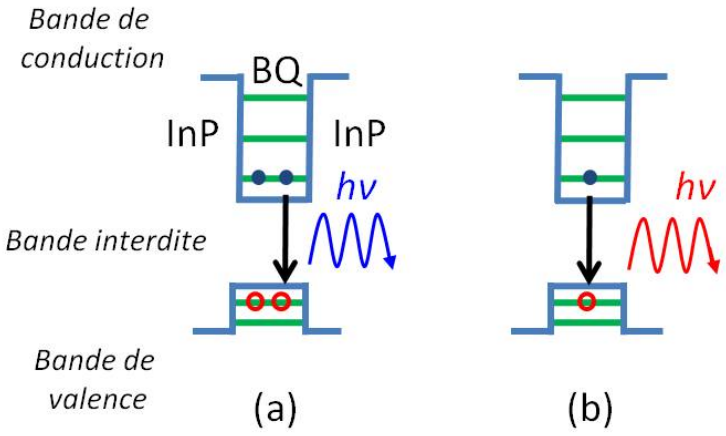


FIGURE 1.3 – *Schéma représentant l'émission du biexciton (a) puis de l'exciton (b). Dans une boîte quantique, la structure électronique discrète impose que seules deux paires électron-trou au maximum peuplent le niveau fondamental. De plus, à cause de l'interaction coulombienne, la longueur d'onde du biexciton est différente de celle de l'exciton.*

1.1.2 Applications des boîtes quantiques

Après leur découverte à la fin des années 80, les boîtes quantiques auto-assemblées ont été rapidement considérées comme un milieu à gain prometteur. Par rapport aux diodes lasers à puits quantiques développées dans les années 1970 [27, 28], les lasers à boîte quantiques devaient présenter de meilleures caractéristiques (plus faible courant de seuil, plus faible sensibilité du courant de seuil à la température) grâce à la réduction de la dimensionnalité de la zone active [29, 30]. De plus, la longueur d'onde de ces lasers devaient également être moins sensible aux modulations en courant (facteur de henry α_H proche de 0). Le développement des lasers à boîtes quantiques InAs/GaAs ont en effet permis de démontrer une baisse du courant de seuil [31], une bande passante jusqu'à 10GHz [32] et une baisse du facteur de Henry [33]. De plus, les lasers à blocage de mode à base de boîtes quantiques bénéficient de la très grande plage spectrale de gain/absorption des boîtes [34].

Parallèlement, des expériences de microphotoluminescence ont dégagé la spécificité des boîtes quantiques isolées [35]. Ces travaux ont mis en évidence les effets multi-excitoniques [9] et la dépendance de la longueur d'onde d'émission en fonction du nombre de porteurs piégés [36]. Ils ont démontré la possibilité d'émettre des photons uniques [1,2]

et indiscernables [3-5] à partir de tels nano-objets. Enfin, des expériences d'électrodynamique quantique en cavité (couplage lumière-matière en cavité) ont été reproduites à l'état solide à l'aide de boîtes quantiques [13, 37-40].

Les travaux pionniers sur les boîtes quantiques ont porté sur le système InAs/GaAs [41]. Les boîtes quantiques sur substrat InP ont été développées plus tard, au cours des années 90. L'intérêt premier du système InAs(P)/InP est la possibilité de fabriquer des boîtes quantiques susceptibles d'émettre à 1.55µm, la longueur d'onde des télécommunications sur fibre, ce qui reste difficile avec le système InAs/GaAs [42] en raison du fort désaccord de maille (7.2 %). L'étude des boîtes quantiques sur substrat InP(001) présente un certain nombre de difficultés spécifiques. Le comptage de photons uniques est particulièrement ardu dans la plage de longueur d'onde s'étalant de 1.2 à 1.8µm en raison du manque de détecteur efficace et peu bruité à ces longueurs d'onde. Les études optiques des boîtes InAs(P)/InP(001) sont donc plus rares et moins poussées que les études des boîtes InGaAs/GaAs [43-46]. De plus, l'épitaxie de ces boîtes quantiques est moins mature que la croissance des boîtes quantiques sur substrat GaAs. Au laboratoire, un effort particulier a été consacré à la croissance des boîtes quantiques InAs(P)/InP par épitaxie en phase vapeur aux organo-métalliques.

1.2 Croissance des boîtes quantiques par épitaxie en phase vapeur aux organo-métalliques

1.2.1 Epitaxie en phase vapeur aux organo-métalliques

L'épitaxie en phase vapeur aux organo-métalliques (EPVOM) est une technique d'épitaxie aujourd'hui très répandue dans l'industrie, car elle permet d'épitaxier des hérérostructures avec une grande vitesse de croissance (4µm/heure) sur de grandes surfaces. En EPVOM, les éléments à épitaxier sont introduits dans la chambre de réaction sous la forme de précurseurs gazeux, entraînés par un gaz vecteur ; au laboratoire, nous utilisons l'hydrogène. Une pression de 70 Torr est maintenue dans la chambre de croissance.

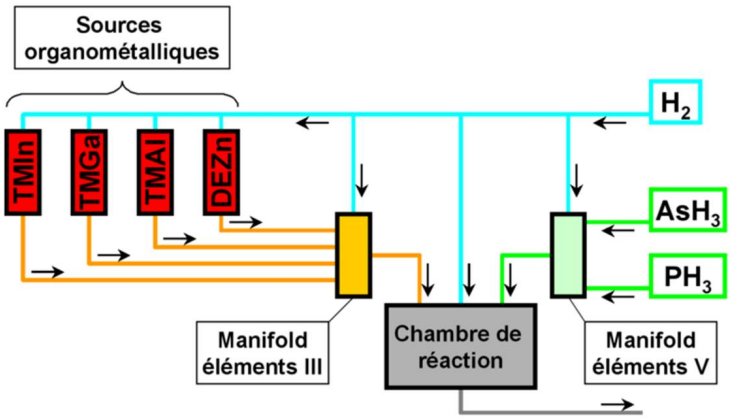


FIGURE 1.4 – *Schéma des flux gazeux en épitaxie en phase vapeur aux organo-métalliques, d'après la thèse d'Adrien Michon [47].*

Les précurseurs utilisés dans ce travail sont des organométalliques (trimetylindium (TMIn), Trimethylgallium (TMGa), diethylzinc (DeZn)), et des hydrures (arsine (AsH_3),

phosphine (PH_3)). Les deux types de précurseurs sont réunis dans deux compartiments séparés (les *manifolds*), puis envoyés dans la chambre de croissance (Fig. 1.4). Ils se décomposent alors par pyrolyse dans la phase gazeuse. Ces réactions forment d'une part les adatomes (atomes adsorbés sur le substrat) qui s'incorporent à la surface (indium, zinc, phosphore, arsenic), et d'autre part des radicaux carbonés et de l'hydrogène. Les espèces migrent à la surface du cristal en formation et s'y incorporent.

L'épitaxie en phase vapeur aux organo-métalliques se différencie de l'épitaxie par jet moléculaire (EJM) par de nombreux aspects. En particulier, l'EJM est réalisée sous ultra-vide à partir de précurseurs atomiques. De plus, l'EJM présente l'avantage d'être couplée avec un dispositif de diffraction d'électrons (RHEED pour *Reflection high-energy electron diffraction*). Cela n'est pas possible en EPVOM, car les conditions de croissance ne sont pas compatibles avec un RHEED (pas d'ultra-vide) : la caractérisation fine ne peut être effectuée qu'après la fin de la croissance[2].

1.2.2 Description du bâti de croissance

L'ensemble des épitaxies réalisées dans le cadre de ce travail de thèse a été effectué avec un bâti de croissance Veeco D180 (Fig. 1.5(a)).

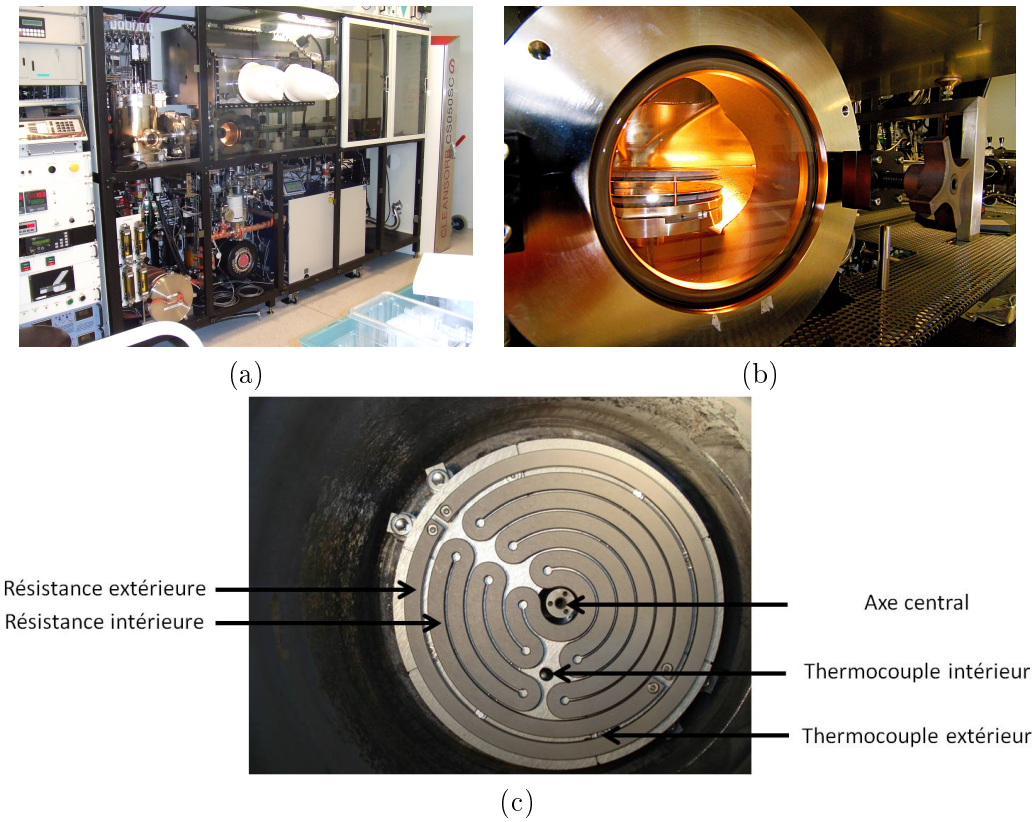


FIGURE 1.5 – *(a) Bâti d'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques. (b) Le suscepteur dans le sas avant transfert dans la chambre de croissance. (c) Système d'asservissement en température situé sous le suscepteur. Les thermocouples sont asservis en température via les résistances.*

2. La croissance peut néanmoins être suivie *in situ* par réflectométrie.

L'échantillon est posé sur le suscepteur (Fig. 1.5(b)), au centre de la chambre de croissance. Le suscepteur tourne autour de l'axe vertical de manière à ce que la croissance soit uniforme. La température à la surface du cristal est contrôlée via deux résistances et deux thermocouples situés sous le suscepteur et les résistances(Fig. 1.5(c)). Le système est asservi de manière à maintenir les mesures des thermocouples à deux valeurs de consigne. La consigne du thermocouple extérieur est plus grande car les pertes thermiques sont plus importantes sur les bords du suscepteur. Par la suite, la température de croissance désigne la température de consigne du thermocouple intérieur.

Un pyromètre, situé au-dessus du suscepteur, complète le système de contrôle de la température. Cependant, le pyromètre mesure l'émission de l'échantillon à une longueur d'onde de 930 nm ; il n'est pas adapté aux faibles températures de croissance, comme la température de croissance des boîtes quantiques (500°C).

1.2.3 Mode de croissance Stranski-Krastanov

Le mode de croissance Stranski-Krastanov permet de fabriquer un grand nombre de boîtes quantiques par dépôt de couches minces sans procédure de gravure. La formation des boîtes quantiques In(Ga)As/GaAs par ce mode de croissance a été effectuée en 1985 au CNET, à Bagneux [41], par épitaxie par jet moléculaire. Par la suite, les techniques d'EPVOM et EJM ont été employées, entre autres, pour la croissance de boîtes quantiques InAs/GaAs et InAs(P)/InP.

Le mode de croissance Stranski-Krastanov, décrit sur la figure 1.6, repose sur le désaccord de maille entre le matériau déposé et la matrice. Le désaccord de maille est de 7.2% pour le système InAs/GaAs et de 3.2% pour le système InAs/InP (tableau 1.1) [3].

Matériau	Paramètre de maille (nm)	Bande interdite (eV)		
		300K	77K	4K
InP	0.58687	1.35	1.41	1.42
GaAs	0.565325	1.42	1.51	1.52
InAs	0.60583	0.35	0.405	0.415

Tableau 1.1 – *Paramètres de maille et bande interdite des trois matériaux semiconducteurs InP, GaAs et InAs (structure zinc-blende).*

Le dépôt d'InAs sur le substrat forme d'abord une couche bidimensionnelle, la couche de mouillage. Au-delà d'une certaine épaisseur critique, qui dépend du désaccord de maille, la nucléation d'îlots tridimensionnels est favorisée par la minimisation de l'énergie du cristal, qui comprend à la fois l'énergie mécanique liée à la contrainte accumulée et les énergies de surface. Les aspects cinétiques doivent également être pris en compte : par exemple, les boîtes quantiques InAsP épitaxiées par EPVOM ne sont formés que dans des conditions de croissance particulières, à basse température (environ 500 ° C), détaillées dans la thèse d'Adrien Michon réalisée au laboratoire de 2004 à 2007 [47].

Les boîtes quantiques ainsi formées sont disposées de manière aléatoire sur la couche de mouillage et présentent une certaine dispersion en taille. Les caractéristiques moyennes des boîtes quantiques dépendent, entre autres, du désaccord de maille entre l'InAs et le substrat. En raison de la plus forte contrainte, les boîtes quantiques In(Ga)As/GaAs sont de plus petites tailles, typiquement 20-30 nm d'extension latérale pour 2-3 nm de haut,

3. Nous ne considérons que la structure zinc-blende dans l'ensemble de ce travail.

que les boîtes quantiques InAs(P)/InP, de 50 nm de large environ pour 5 nm de haut. Par conséquent, la longueur d'onde d'émission des boîtes quantiques, qui dépend principalement de la hauteur de la boîte, dépasse difficilement 1.3µm dans le système In(Ga)As/GaAs [42]. Le système InAs(P)/InP est donc le système de choix pour la longueur d'onde 1.55µm. L'ajout de phosphore permet également de contrôler la longueur d'onde d'émission et d'améliorer l'efficacité quantique des boîtes quantiques (voir chapitre 3).

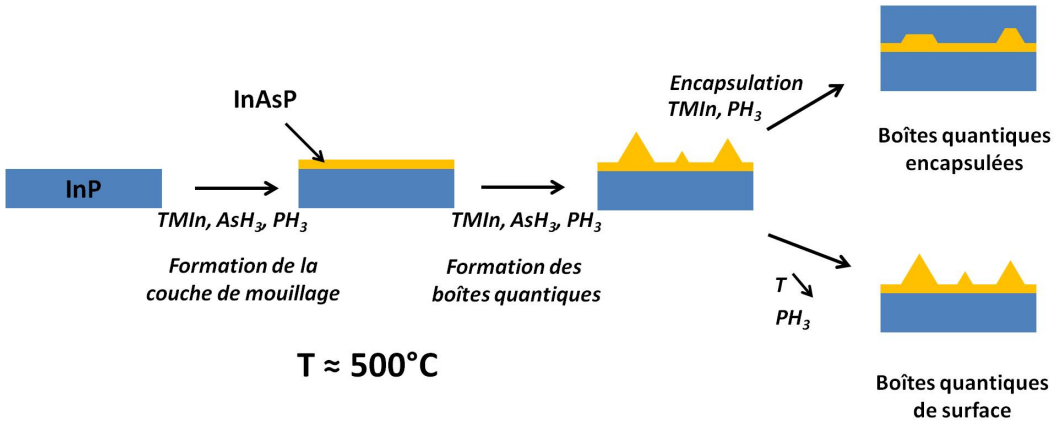


FIGURE 1.6 – *Formation des boîtes quantiques InAsP par le mode croissance Stranski-Krastanov. L'arrêt de la croissance après le dépôt d'InAsP donne des boîtes quantiques de surface ; le redépôt d'InP donne des boîtes quantiques encapsulées.*

Il est possible d'arrêter la croissance après le dépôt d'InAs(P), ce qui donne des boîtes quantiques de surface. Dans nos expériences, pour obtenir de telles boîtes, la température est descendue jusqu'à température ambiante sous flux d'éléments V (PH_3) de manière à minimiser la désorption des boîtes quantiques.

Le redépôt de matériau hôte (InP ou GaAs) sur les îlots tridimensionnels, appelé encapsulation, affecte profondément la forme des boîtes quantiques. Durant cette étape, le sommet des boîtes quantiques désorbe. Au final, les boîtes quantiques encapsulées ont une forme de pyramide tronquée. Les boîtes quantiques de surface et les boîtes quantiques encapsulées ne sont donc pas similaires, car la désorption des boîtes durant l'encapsulation et durant la descente en température n'est pas la même.

Les caractéristiques des boîtes quantiques dépendent des paramètres de croissance ; cela a été étudié en détail durant la thèse d'Adrien Michon [47]. Les paramètres-clefs sont :

- la température de croissance des boîtes quantiques, paramètre critique, qui doit être proche de 500 °C. Nous revenons sur ce paramètre dans la section 3.2.1.

- le temps de croissance, qui détermine la quantité d'InAsP déposée à la surface, et par là-même la hauteur des boîtes quantiques.

- les flux d'éléments V qui déterminent la composition des boîtes quantiques, via le rapport des précurseurs en éléments V $\frac{PH_3}{AsH_3}$, dans la gamme de flux étudiée lors de la thèse d'Adrien Michon. L'étude de l'influence des flux d'éléments V sur les propriétés des boîtes quantiques est complétée dans le chapitre 3.

- la vitesse de croissance qui est déterminée par le flux de TMIn, car la croissance est limitée par la quantité d'éléments III (In). La vitesse de croissance donne, avec le temps de croissance, la quantité de matière totale déposée sur l'échantillon, si bien qu'on peut contrôler de cette manière la hauteur des boîtes quantiques. La vitesse de croissance modifie également la longueur de diffusion des adatomes d'indium à la surface, et par là-même la

densité des boîtes quantiques, qui peut ainsi être ajustée entre 9.10^8 cm^{-3} et 3.10^{10} cm^{-3}.

La fabrication de boîtes quantiques In(Ga)As/GaAs par EPVOM conduit à des boîtes quantiques de faible efficacité quantique, d'après notre expérience au laboratoire, en raison de l'incorporation de carbone qui introduit de nombreux défauts non radiatifs dans les couches épitaxiées. Le carbone provient des précurseurs gazeux Trimethylgallium, dont la température de craquage est supérieure à celle du TrimethylIndium [48]. A l'inverse, la croissance des boîtes quantiques InAs(P)/InP est généralement effectuée par EPVOM. En effet, la fabrication de nanostructures InAs(P)/InP par EJM conduit, dans les conditions standard, à la formation de nanostructures allongées appelées bâtonnets quantiques [49-52] [4].

1.3 Enjeux de la thèse

1.3.1 Propriétés des boîtes quantiques auto-assemblées InAsP/InP

Les boîtes quantiques InAsP fabriquées au laboratoire par EPVOM ont fait l'objet d'études optiques poussées durant les thèses de R. Hostein et D. Elvira au laboratoire [53, 54]. En particulier, la démonstration de faisabilité de l'émission de photons uniques à 1.3µm à partir de boîtes quantiques InAsP a été éffectuée. Cependant, cette démonstration n'a pas été obtenue à 1.55µm. En effet, l'émission des boîtes quantiques à 1.3 et 1.55µm est qualitativement différente.

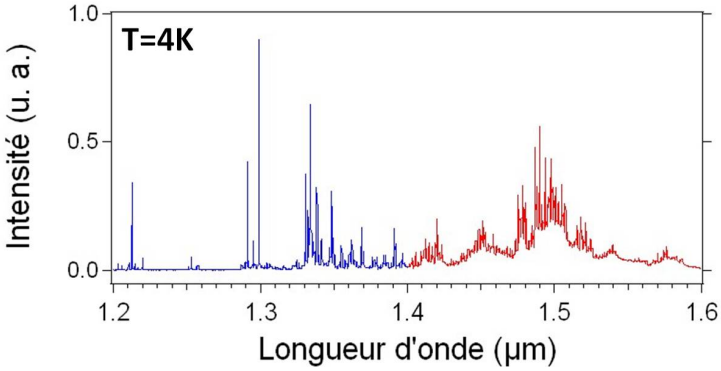


FIGURE 1.7 – *Mesure de la luminescence d'une centaine de boîtes quantiques par microphotoluminescence (T=4K), obtenue sur l'échantillon InP228. L'émission des boîtes en-dessous de 1.4µm(en bleu) présente des pics fins (non résolus par le spectromètre) ; l'émission à plus haute longueur d'onde (rouge) met en évidence un bruit de fond large et intense autour des pics fins.*

La figure 1.7 présente l'émission d'une centaine de boîtes quantiques d'un échantillon de référence, mesurée par microphotoluminescence [54]. Selon la longueur d'onde d'émission, le spectre n'est qualitativement pas le même. Les boîtes quantiques qui émettent en-dessous de 1.4µm présentent bien des pics de luminescence d'une largeur inférieure à 0.2 nm, la résolution du spectromètre. Ces pics de luminescence peuvent être associés à différents états multiexcitoniques provenant de différentes boîtes. Il a été démontré sur un

4. Cependant, des travaux récents ont démontré la possibilité de former des boîtes quantiques sur substrat InP par EJM, en jouant sur la pression partielle en Arsenic [150, 194] ou en utilisant des techniques de *droplet epitaxy* [149].

de ces pics de luminescence que la probabilité que la boîte quantique émette deux photons simultanément est très faible (Fig. 1.8) par une mesure d'autocorrélation réalisée à l'aide de deux détecteurs de photons uniques indépendants (montage de type Hanbury-Brown and Twiss).

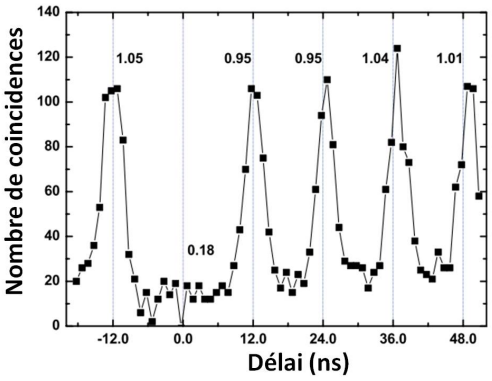


FIGURE 1.8 – *Mesure d'auto-corrélation réalisée sur une raie d'émission d'une boîte quantique à 1.3*µm *(T=4K), avec un laser de pompe pulsé de période 12 nanosecondes. L'histogramme rassemble le nombre de détections d'un photon au temps t, sachant qu'un premier photon a été détecté à* $t = 0$. *Le faible nombre de coincidences à temps nul (18 %) est une signature du dégroupement de photons propre aux sources de photons uniques : à partir de la transition excitonique, la boîte quantique ne peut pas émettre plus d'un photon par cycle d'excitation.*

En revanche, les boîtes quantiques émettant à des longueurs d'onde supérieures à 1.4µm présentent des pics moins intenses, sur un "bruit de fond" large [7]. L'origine du bruit de fond n'est pas encore bien comprise. Les interactions avec les phonons accoustiques [55], les effets de couplage avec la couche de mouillage et les interactions entre les porteurs confinés dans une même boîte quantique sont parfois évoqués [56] pour expliquer ce phénomène.

La mesure d'auto-corrélation n'a pas pu être effectuée à 1.55µm en raison de la faible intensité des raies d'émission des boîtes quantiques à cette longueur d'onde, par rapport à l'intense signal de bruit de fond. La faisabilité d'une source de photons uniques à 1.55µm n'est donc pas encore démontrée. Au début de cette thèse, nous nous sommes interrogés sur une éventuelle différence entre les structures électroniques des différentes boîtes quantiques d'un même échantillon, au regard des deux comportements de luminescence (raies fines ou raies fines sur fond continu intense). Le microscope à effet tunnel est un outil particulièrement approprié pour cette étude, puisqu'il permet de caractériser structuralement et électroniquement des nanostructures individuelles. Or, nous savons que la longueur d'onde des boîtes quantiques est déterminée par leur hauteur : les boîtes quantiques qui émettent à 1.55µm sont plus hautes que celles émettant à 1.3µm. Compte tenu des résultats de microphotoluminescence, il était pertinent d'étudier la structure électronique des boîtes quantiques de faible et de grande hauteur. Je me suis donc formé aux techniques de microscopie et spectroscopie à effet tunnel afin de mesurer les propriétés électroniques de boîtes quantiques de différentes hauteurs (Chapitre 2).

D'autre part, tous les échantillons ne présentent pas de structures de raies fines (en-dessous de 1.4µm) présentée dans la figure 1.7. Sur certains échantillons, les pics de luminescence sont de plus faible intensité, et typiquement de 0.5 nm de largeur spectrale

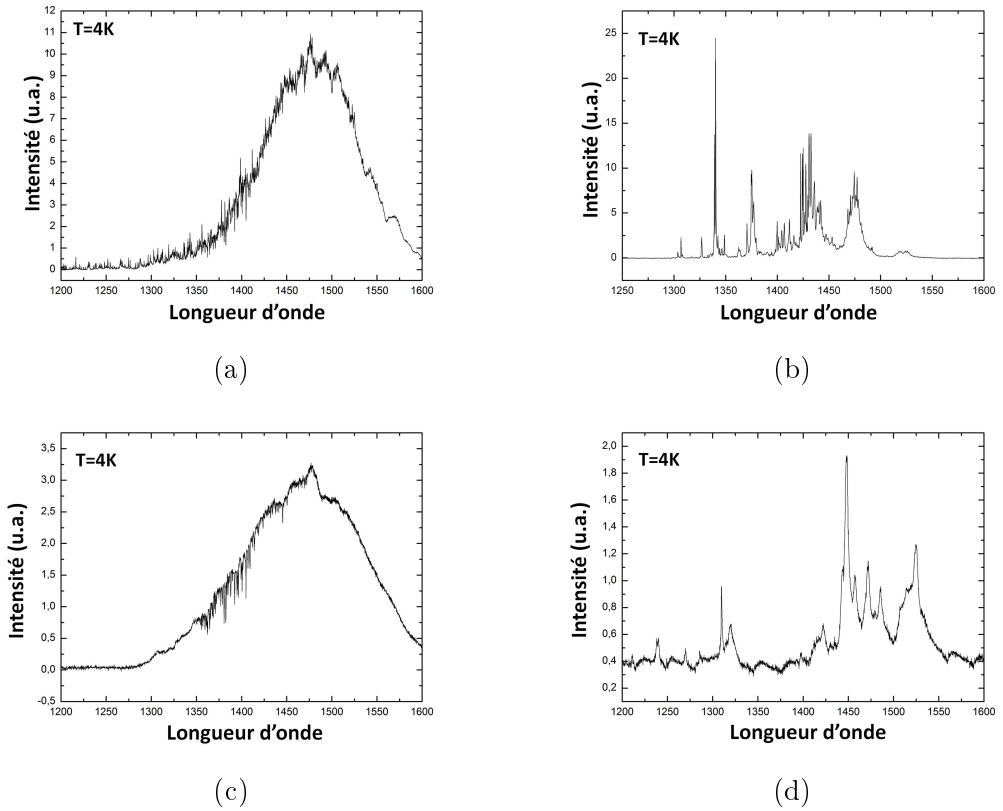


FIGURE 1.9 – *Spectres de boîtes quantiques de bonne (a-b) et de mauvaise (c-d) efficacité quantique (T=4K), obtenus respectivement sur les échantillons InP228 et InP717. Les spectres (a) et (c) ont été obtenus sur un grand nombre de boîtes quantiques (environ 10000). Les spectres (b) et (d) correspondent à une centaine de boîtes quantiques seulement, isolées par la gravure d'un plot circulaire (mésa) [53].*

(Fig. 1.9). De plus, les mesures résolues en temps montrent que la durée de vie de ces boîtes quantiques est plus faible (environ 700 ps) que la durée de vie des boîtes quantiques présentant des pics fins (supérieure à 1.5 ns) [53,57]. Nous pensons que ces faibles durées de vie sont la signature indirecte de recombinaisons non radiatives [53], probablement induits par la présence de défauts ponctuels à proximité des boîtes quantiques. Par la suite, nous qualifierons "de bonne qualité optique" les échantillons qui présentent des pics d'une largeur spectrale inférieure à 0.2 nm à 4K, et une durée de vie supérieure à 1.5 ns (à 1.3µm). Je me suis impliqué dans l'épitaxie de tels échantillons par EPVOM (Chapitre 3, deuxième partie) afin de mieux cerner les conditions de croissance pour obtenir des boîtes de bonne qualité optique. Il s'agit d'une approche empirique, car l'origine de l'élargissement des pics n'est pas bien déterminée.

1.3.2 Croissance sélective de boîtes quantiques localisées

Une manière d'augmenter le nombre de photons émis par les boîtes quantiques est de les coupler à une microcavité. Lorsqu'une boîte quantique est couplée spatialement et spectralement avec une microcavité, sa durée de vie radiative est modifiée (Effet Purcell en couplage faible [38]). La dynamique d'émission peut notamment être accélérée et, par

conséquent, le débit d'émission est augmenté ; le signal mesuré par microphotoluminescence est d'autant plus intense. Le couplage entre une boîte quantique et une cavité est donc envisagé pour démontrer la faisabilité d'une source efficace de photons uniques à 1.55µm, et pour augmenter, à terme, le débit d'une telle source.

Le couplage de la boîte quantique avec la microcavité est efficace si les accords spectral et spatial sont réalisés : l'énergie du mode de la cavité doit être égal à l'énergie d'émission de la transition excitonique de la boîte quantique, située au ventre du mode électromagnétique. Or, la croissance des boîtes quantiques auto-assemblées ne permet pas de déterminer à l'avance les sites de nucléation des boîtes. Une approche au cas par cas est donc nécessaire [39,58]. La croissance de boîtes quantiques localisées vise à réaliser un couplage spatial déterministe des boîtes quantiques avec des microcavités. Au laboratoire, nous développons la croissance sélective de boîtes quantiques localisées par EPVOM dans des nano-ouvertures de faible taille (diamètre inférieure à 100nm), que j'ai étudiée par microscopie électronique en transmission (Chapitre 3, troisième partie). En particulier, les propriétés structurales des boîtes quantiques localisées sont étudiées au regard des mesures de spectroscopie à effet tunnel, dans le contexte de l'émission de photons uniques à 1.55µm.

Chapitre 2

Caractérisation des boîtes quantiques InAsP/InP(001) par microscopie et spectroscopie à effet tunnel

Depuis leur avènement dans les années 1980, la microscopie à effet tunnel et les microscopies en champs proches sont devenues des techniques de référence pour l'étude des surfaces. Les développements instrumentaux de plus en plus poussés ont conduit progressivement à effectuer les mesures sous ultra-vide, à basse température, et sous champ magnétique. En particulier, cela a permis d'étudier les propriétés structurales et électroniques des surfaces des nanostructures semiconductrices [59-62].

La structure électronique de ces boîtes quantiques est l'objet de questions fondamentales en raison de la présence de la couche de mouillage [63-65] : peuvent-elle être bien considérées comme des nanostructures "0D" ? Nous cherchons à déterminer si ces boîtes présentent bien une structure électronique discrète, analogue à celle des atomes. De plus, les caractéristiques optiques des boîtes quantiques ne sont pas les mêmes selon la longueur d'émission, inférieure ou supérieure à 1.4µm, comme nous l'avons présenté au chapitre 1. Or, la longueur d'onde des boîtes est directement liée à leur hauteur. La microscopie à effet tunnel permet d'étudier de manière individuelle différentes nanostructures d'un même échantillon, et de corréler leurs propriétés structurales et électroniques [66,67]. C'est donc un outil de choix pour dévoiler d'éventuelles différences entre les structures électroniques des boîtes de faible et de grande hauteur.

Wu *et al.* ont présenté la première étude des boîtes quantiques clivées InGaAs/GaAs par microscopie à effet tunnel [68], rapidement suivie par plusieurs autres équipes [69-71]. Par la suite, les études ont porté sur la composition des boîtes quantiques InGaAs/GaAs, les procédés d'encapsulation et la croissance de boîtes dopées avec des ions Manganese [72-76]. Les premières mesures de spectroscopie tunnel relatives aux fonctions d'onde des boîtes quantiques InGaAs/GaAs ont été publiées par Grandidier *et al.* en 2000 [61]. D'autres études ont permis de mesurer les fonctions d'ondes des boîtes quantiques InAs/GaAs [77, 78], notamment au LPN [79]. Des travaux récents se sont concentrés sur les perturbations de la structure de bandes de la boîte quantique induites par la pointe [80, 81]. En 2008, Urbieta *et al.* ont présenté des mesures spectroscopiques à 4K comportant notamment des résultats sur les fonctions d'onde des niveaux de trous des boîtes quantiques clivées InAs/GaAs [82].

Cependant, peu de travaux ont porté sur d'autres systèmes que InAs/GaAs. Parmi elles, on peut mentionner les travaux sur les boîtes quantiques GaAs/AlGaAs [83] et sur les boîtes InAs/InP(311)B [84-86]. Il n'y a pas eu à notre connaissance d'étude spectroscopique menée sur les boîtes InAs(P)/InP(001).

Dans ce chapitre, nous expliquons d'abord les principes fondamentaux de la microscopie à effet tunnel et les caractéristiques du microscope que nous avons utilisé. Dans une seconde partie, nous exposons les caractéristiques structurales (taille, densité) et optiques (photoluminescence) des boîtes quantiques étudiées en microscopie et spectroscopie à effet tunnel. La troisième partie concerne l'étude de la surface clivée InP(110) par microscopie et spectroscopie à effet tunnel, où nous interprétons nos mesures spectroscopiques à l'aide d'une simulation de la courbure de bande induite par la pointe. Dans une quatrième partie, la topographie et la structure électronique des boîtes quantiques clivées sont étudiées par microscopie et spectroscopie à effet tunnel. En particulier, nous présentons les mesures des fonctions d'ondes réalisées sur trois boîtes quantiques clivées, et nous corrélons leur propriétés structurales et électroniques. Ces résultats sont interprétés à l'aide d'une simulation numérique par éléments finis. Nous abordons également la contribution des niveaux de trous des boîtes quantiques clivées au courant tunnel. Enfin, nous présentons des résultats préliminaires quant à l'étude de la surface InP(001) et des boîtes quantiques de surface InAsP.

2.1 Microscopie et spectroscopie à effet tunnel

2.1.1 Principe de la microscopie à effet tunnel

La microscopie à effet tunnel (STM, pour *Scanning Tunneling Microscopy*) a été inventée au début des années 1980 par G. Binnig et H. Röhrer dans les laboratoires d'IBM, à Zürich. Elle permet d'étudier, dans l'espace réel, les propriétés topographiques et électroniques des surfaces des matériaux conducteurs (métaux, semiconducteurs, supraconducteurs). Elle repose sur le principe quantique de l'effet tunnel : un électron est susceptible de franchir une barrière de potentiel finie avec une probabilité non nulle. Dans une expérience de microscopie à effet tunnel, les électrons passent d'une pointe métallique vers un échantillon polarisé, ou inversement, à travers la barrière tunnel (air ou vide) qui les sépare. L'effet est mesurable si l'échantillon et la pointe sont très proches l'un de l'autre, espacés d'une distance de typiquement 1 nm.

La microscopie à effet tunnel permet d'étudier les surfaces avec une résolution picométrique. En effet, la probabilité de transmission tunnel dépend de manière exponentielle de la distance entre la pointe et l'échantillon (voir section 2.1.3), ce qui permet de mesurer des variations de topographie inférieures au picomètre. De plus, le courant tunnel s'établit majoritairement par le "dernier" atome situé à l'apex de la pointe (Fig. 2.1), ce qui confère à la microscopie à effet tunnel une grande résolution latérale. La microscopie à effet tunnel permet ainsi d'identifier la structure atomique des surfaces.

Les mesures topographiques peuvent être complétées par des mesures de spectroscopie à effet tunnel (STS, pour *Scanning Tunneling Spectroscopy*). La mesure locale de la conductance et de la conductance différentielle de l'échantillon permet de remonter à la structure électronique des surfaces ou des nanostructures sous-jacentes.

Pour les expériences de microscopie à effet tunnel, les contraintes sur la prépara-

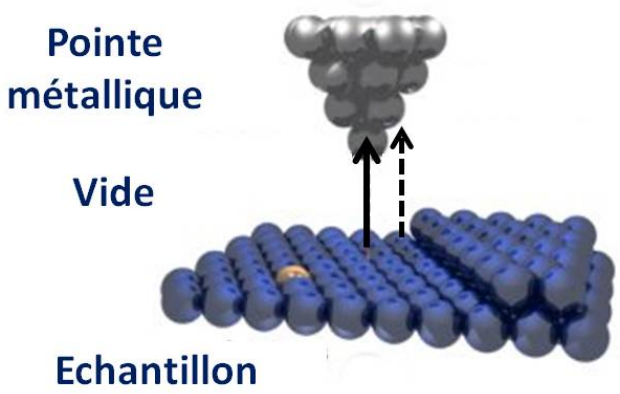


FIGURE 2.1 – *Représentation simplifiée de la jonction tunnel. La plus grande partie du courant tunnel s'établit via l'atome situé à l'apex de la pointe (flèche pleine). Une faible proportion du courant tunnel ne passe pas par cet atome (flèches pointillées) : le courant varie d'environ un facteur 7 pour une variation de la distance pointe-échantillon de 0.1 nm.*

tion de la surface sont drastiques : les études à l'échelle atomique requièrent des surfaces atomiquement planes et sont réalisées sous conditions d'ultra-vide, afin d'éliminer le rôle des contaminations résiduelles et l'oxydation. Dans le cas des semiconducteurs, les surfaces sont très réactives et nécessitent des conditions de préparation particulières exposées au cours de cette thèse (méthode de clivage exposée dans la partie 2.2.4, décapage thermique présentée dans la partie 2.5.2).

2.1.2 Description du microscope à effet tunnel

Nous avons utilisé un microscope à effet tunnel fonctionnant sous ultra-vide (UHV pour *Ultra-High Vacuum*) et à basse température, de type commercial (*Low Temperature STM Omicron*), couplé à une chambre de préparation et un sas d'introduction rapide (Fig. 2.2). L'ensemble du bâti est maintenu sous des conditions UHV de l'ordre de 10^{-11} mbar (mesurées par des jauges primaire et secondaire), grâce à des pompes ioniques (200 L/h).

Chambre STM

La chambre STM abrite la tête STM, isolée thermiquement et mécaniquement de l'extérieur (Fig. 2.3). Elle est entourée par deux écrans concentriques qui peuvent pivoter, de manière à donner accès à la tête STM ou à isoler le plus possible la tête de l'extérieur. Une position intermédiaire permet d'isoler la tête STM tout en conservant un accès optique pour une caméra.

Le refroidissement homogène de la tête STM, et donc de la jonction pointe-échantillon, est assuré par deux cryostats concentriques. Le cryostat extérieur contient de l'azote liquide, et le cryostat intérieur, d'une contenance d'environ 4L, contient de l'azote liquide ou de l'hélium liquide, selon la température de travail. La température de la tête STM est mesurée par une diode silicium située sous le tiroir recevant l'échantillon.

La tête STM peut être mise en contact avec le cryostat intérieur de manière à la refroidir rapidement ; mais en position de mesure, elle est découplée du cryostat de

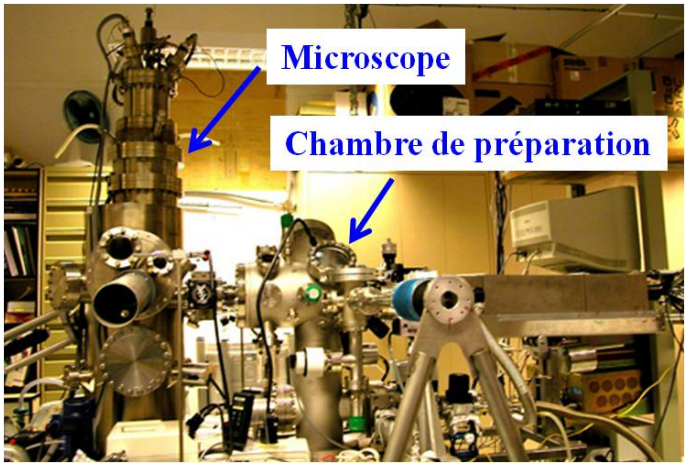


FIGURE 2.2 – *Le bâti de microscopie à effet tunnel. Les expériences sont réalisées dans le microscope, à gauche, qui est relié à la chambre de préparation, à droite. Un bras de transfert permet de déplacer les échantillons d'une enceinte à l'autre.*

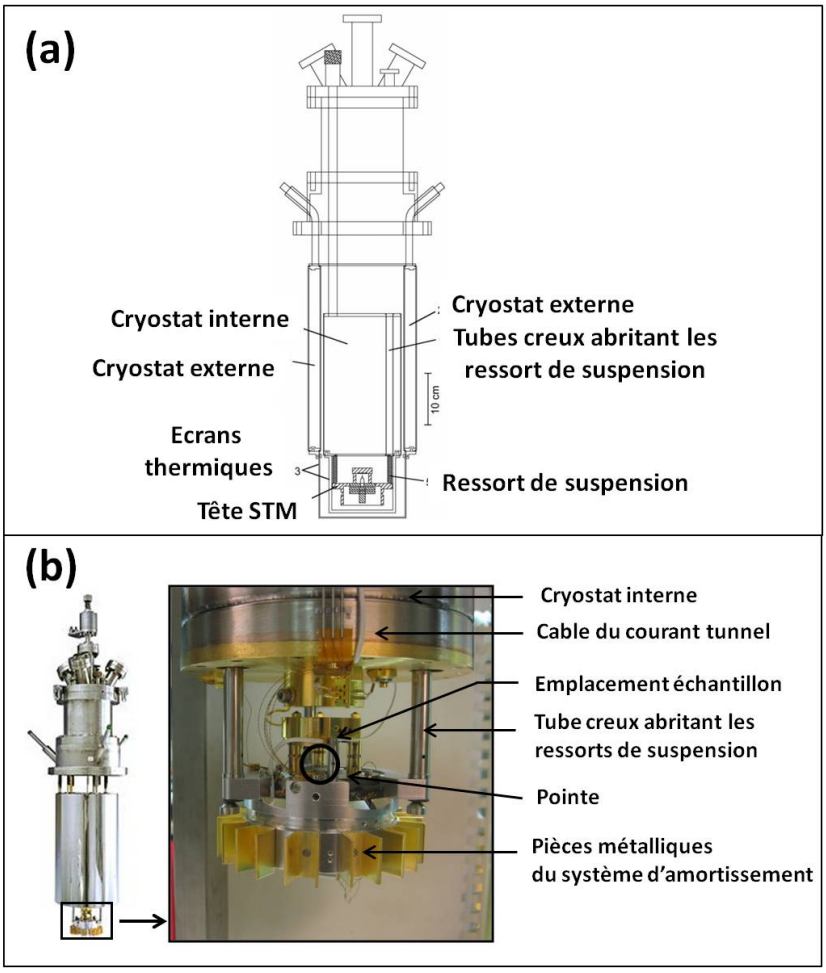


FIGURE 2.3 – *(a) Schéma du microscope à effet tunnel, d'après la référence [87]. (b) Photos du microscope, sans les écrans thermiques.*

manière à minimiser les pertes thermiques. Le contact thermique n'est alors assuré que par les ressorts.

Nous avons mesuré précisément le temps d'autonomie du système afin de maximiser le temps des mesures spectroscopiques (voir partie 2.1.4). En position de mesure, la consommation d'hélium est inférieure à 170 mL/h. La tête STM peut rester en-dessous de 5K pendant 24 heures, avec une dérive thermique inférieure à 50 mK/h. De plus, nous avons constaté que la tête STM peut être maintenue à basse température deux heures supplémentaires si les accès optiques sont totalement obstrués.

L'isolation mécanique de la tête STM est nécessaire afin de maintenir la pointe à une distance inférieure à 1 nm avec une précision picométrique. Une diminution de la stabilité conduit à un bruit plus important sur les mesures, voire à une détérioration mécanique de la pointe et de l'échantillon s'ils entrent en contact. L'isolation mécanique du microscope est assurée par trois moyens complémentaires : le microscope est installé sur une dalle en béton découplée du plancher, la tête STM est suspendue par un système de ressort, et elle est équipée d'un dispositif d'amortissement par courants de Foucault. Les mouvements de pièces métalliques fixées à la tête STM (Fig. 2.4), par rapport à des aimants solidaires du bâti, induisent des courants de Foucault qui dissipent l'énergie mécanique.

La pointe est située sous l'échantillon qui est inséré dans un réceptacle. Elle est solidaire d'un tube piézoélectrique, qui permet de contrôler les déplacements avec une précision de l'ordre du picomètre, sur une extension spatiale qui dépend de la déformation maximale du tube. A 4K, cette plage est de 1.8µm×1.8µm. Le positionnement grossier de la pointe par rapport à l'échantillon dans les trois directions de l'espace est assuré par des moteurs piézoélectriques inertiels qui ont une course de 5mm dans le plan horizontal et de 1cm suivant l'axe vertical.

Le courant tunnel est transporté par un câble blindé depuis la tête STM vers le préamplificateur qui convertit le courant tunnel en tension avec un gain de 10^8V/A.

Chambre de préparation

La chambre de préparation du microscope est équipée d'un four, une résistance située sous le porte-échantillon. Il permet de chauffer l'échantillon (dégazage, recuit) à des températures supérieures à 1000 °C sous ultra-vide.

Une lame de scalpel, dont le mouvement est contrôlé par une mollette extérieure, est utilisée pour appuyer sur l'échantillon et provoquer le clivage (voir section 2.2.4).

2.1.3 Notions théoriques sur le courant tunnel

Nous présentons ici brièvement quelques considérations théoriques nécessaires à la bonne compréhension des résultats présentés par la suite ; les références [88] et [89] présentent une description détaillée de la physique de la jonction tunnel.

Plusieurs travaux théoriques sur la jonction tunnel s'appuient sur le modèle développé par Bardeen pour les jonctions macroscopiques [90]. En utilisant la règle d'or de Fermi, Bardeen a montré que la probabilité de transition entre un état de l'échantillon χ_ν et un état de la pointe ψ_μ est donnée par l'élément de matrice $M_{\mu\nu}$.

$$M_{\mu\nu} = -\frac{\hbar^2}{2m}\int_S (\chi_\nu^* \nabla\psi_\mu - \psi_\mu \nabla\chi_\nu^*)\, dS \tag{2.1}$$

L'intégration doit être calculée sur la surface S entre la pointe et l'échantillon. m est la masse de l'électron et $\hbar$ est la constante de Planck réduite.

Dans le modèle que nous utilisons, la matrice de transfert de Bardeen est substituée par une probabilité de transmission T [91-93]. Elle se calcule en général dans le cadre de l'approximation Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) [92]. La probabilité de transmission à travers une barrière de potentiel caractérisée par un profil $U(z)$ est donnée par :

$$T(U) \propto exp\left(-2\int_{barriere} \frac{\sqrt{2mU(z)}}{\hbar} dz\right) \tag{2.2}$$

Dans le cas particulier d'une barrière tunnel que l'on assimile à une barrière rectangulaire, la probabilité de transmission est fonction de l'épaisseur de la barrière tunnel z, de l'énergie de l'électron par rapport au niveau de Fermi E et de la tension appliquée au semiconducteur V_s :

$$T(E, eV_s, z) \propto exp\left(\frac{-2z}{\hbar}\sqrt{2m(\frac{\phi_s + \phi_t}{2} + \frac{eV_s}{2} - E}\right) \tag{2.3}$$

où ϕ_s et ϕ_t sont respectivement les travaux de sortie de l'échantillon et de la pointe [1], et e la charge de l'électron.

En considérant que la pointe peut être modélisée par une fonction d'onde de type s, Tersoff et Haman ont montré que le courant tunnel est proportionnel à la densité d'états locale de l'échantillon ρ_s lorsque la tension appliquée à l'échantillon V_s est faible ($|eV_s| \ll \phi_t$) [94]. La densité d'états locale ρ_s, qui représente la densité de probabilité de tous les états électroniques de l'échantillon à une position particulière $\overrightarrow{r_T}$, s'écrit alors :

$$I(V_s \simeq 0) \propto \rho_s(\overrightarrow{r_T}, z, E_F) \tag{2.4}$$

Cependant, cette approximation des faibles tensions est très éloignée des conditions expérimentales des études sur les semiconducteurs, pour lesquels V_s est typiquement de 1V. Nous avons utilisé un autre modèle applicable aux semiconducteurs, développé en 1985 [93, 95]. Dans la limite T=0K, le courant tunnel est formé par les contributions des électrons dont l'énergie est comprise entre le niveau de Fermi E_F et le niveau de Fermi de la pointe $E_F - eV_s$:

$$I(V_s) \propto \int_{E_F}^{E_F - eV_s} \rho_s(\overrightarrow{r_T}, z, E)\rho_t(E + eV_s)T(E, eV_s, z)\mathrm{d}E \tag{2.5}$$

où ρ_t est la densité d'états locale de la pointe. $\rho_t(E_F)$ et $\rho_s(\overrightarrow{r_T}, z, E_F)$ correspondent respectivement à la densité d'états au niveau de Fermi de la pointe et au niveau de Fermi. Nous supposons par la suite que ρ_t est indépendante de E et est égal à $\rho_t(E_F)$.

Le calcul de la dérivée du courant tunnel conduit à :

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}V}(V_s) \propto\ & \rho_s(\overrightarrow{r_T}, z, E_F - eV_s)\rho_t(E_F)T(E_F - eV_s, eV_s, z) \\ & + \int_{E_F}^{E_F - eV_s} \rho_s(E)\rho_t(E_F)\frac{\mathrm{d}T(E, eV_s, z)}{\mathrm{d}V}\mathrm{d}E\end{aligned} \tag{2.6}$$

1. Dans le cas des semiconducteurs, le travail de sortie, i.e. la différence entre l'énergie du vide et le niveau de Fermi, dépend du dopage.

Le premier terme est proportionnel à la densité d'états locale de l'échantillon. Nous négligeons le second terme, car $T(E, eV_s, z)$ varie lentement en fonction de V_s. En première approximation, on a donc :

$$\frac{\mathrm{d}I(V_s)}{\mathrm{d}V} \propto \rho_s(\overrightarrow{r_T}, z, E_F - eV_s) \tag{2.7}$$

2.1.4 Mesures topographiques et spectroscopiques

Mesures topographiques à courant constant

Les mesures topographiques sont des images à courant constant obtenues par balayage. Elles donnent les variations spatiales de la distance pointe-échantillon asservie de manière à ce que le courant tunnel soit constant. La valeur du point de consigne de l'asservissement (la tension V_s et la valeur du courant tunnel) est une des caractéristiques des images topographiques à courant constant. Ces images reproduisent les surfaces d'iso-densité d'états électroniques $\rho_s = constante$, qui dépendent à la fois de la topographie de l'échantillon et des variations de la densité d'états locale. Le contraste de ces images est parfois appelé "contraste en Z".

Le courant tunnel, bien qu'asservi, fluctue autour de sa valeur de consigne. L'image en courant, construite à partir du courant instantané, est communément appelée "image en signal d'erreur" par abus de langage. Elle donne une image "dérivée" par rapport à l'image topographique. Cette image de courant montre les variations topographiques avec un contraste renforcé, uniquement qualitatif.

La calibration des déplacements de la pointe est établie pour chaque gamme de température (300K, 77K et 4K) à partir de mesures topographiques à haute résolution de la maille de la surface GaAs(110) et de la mesure de hauteur de marches monoatomiques.

Mesures spectroscopiques

Principe d'une mesure spectroscopique

Une mesure spectroscopique est une mesure locale, à une position donnée de la pointe, du courant tunnel en fonction de la tension appliquée à l'échantillon. Lorsqu'ils ont développé le microscope à effet tunnel, l'objectif initial de G. Binnig et H. Röhrer était de réaliser ce type de mesure à l'échelle nanométrique [96]. Les mesures spectroscopiques permettent de déterminer la structure électronique locale de l'échantillon en s'appuyant sur les concepts théoriques développés précédemment (partie 2.1.3).

Pour réaliser une mesure spectroscopique, le mouvement de la pointe est arrêté à une position déterminée, puis la boucle d'asservissement est ouverte. Une rampe de tension est alors appliquée à l'échantillon, et le courant tunnel correspondant est enregistré. La boucle d'asservissement est ensuite réactivée, et l'enregistrement reprend en mode topographique.

Les mesures spectroscopiques requièrent une grande stabilité car aucune contre-réaction n'est appliquée à la pointe durant la mesure. Un délai est donc appliqué entre le positionnement de la pointe et l'ouverture de la boucle d'asservissement afin de stabiliser la pointe (typiquement 1 seconde). La durée totale de la mesure dépend de plusieurs paramètres : le délai de stabilisation entre l'ouverture de la boucle et le début de la mesure (typiquement 300 ms), le temps d'acquisition pour chaque incrément de tension et le

nombre de points de mesures. Pour un temps d'acquisition de 20 ms et 300 points, la mesure dure une quinzaine de secondes environ pendant laquelle les variations de la distance pointe-échantillon sont négligeables.

Détection synchrone

Pour améliorer le rapport signal/bruit, nous utilisons une technique de détection synchrone pour mesurer simultanément les spectres I(V_s) et les spectres de conductance différentielle dI(V_s)/dV. Pour ce faire, une tension de modulation V_{mod}, de faible amplitude (typiquement, $V_{mod}^{RMS} = 5mV$ et $V_s = 1.7V$) est appliquée à l'échantillon avec une fréquence de 923 Hz. Cette fréquence est inférieure à la fréquence de coupure du préamplificateur (≈4 kHz), mais suffisamment importante pour que les fluctuations de la tension soit moyennées pour chaque point de mesure (d'une durée de 20 ms). Les variations du courant tunnel en fonction de V_s modulées sont envoyées à la détection synchrone qui délivre la conductance différentielle.

Le courant tunnel, après amplification, est multiplié par une tension de même fréquence, ce qui donne un signal physique proportionnel à la dérivée du courant tunnel avec un bon rapport signal/bruit.

Un couplage capacitif entre le câble du courant tunnel et le reste du montage expérimental induit un déphasage entre le courant tunnel et la tension appliquée à l'échantillon. Ce déphasage induit une diminution du signal de la détection synchrone. Afin de minimiser cet effet, le courant tunnel est corrigé par une boîte de compensation avant que le signal ne soit traité par la détection synchrone.

Résolution

La résolution en énergie des mesures de spectroscopie dépend de la température et de la tension de modulation. La résolution est donnée par :

$$\Delta E = \sqrt{(3.6kT)^2 + (2.5eV_{mod}^{RMS})^2}$$

(démonstration en Annexe A)

Ainsi, une structure électronique abrupte conduit, au mieux, à une signature spectroscopique qui s'étale sur une plage de tension de $\frac{\Delta E}{|e|}$. Nous avons travaillé à 77K avec une tension de modulation V_{mod}^{RMS} de 8 mV et à 4K avec une tension de modulation V_{mod}^{RMS} de 5mV, ce qui correspond respectivement à une résolution $\frac{\Delta E}{|e|}$ de 31 mV et 13 mV.

Il est cependant possible de résoudre partiellement une structure caractérisée par une énergie inférieure à ΔE.

Mesures de grille

Une mesure de grille combine des mesures spectroscopiques et des mesures topographiques pour établir une cartographie de la surface avec une haute résolution spatiale et énergétique. L'acquisition de mesures spectroscopiques est répétée à la surface de l'échantillon, avec une certaine périodicité spatiale, de manière à obtenir des "cubes de données" I(x,y,V_s) et dI(x,y,V_s)/dV.

La durée des mesures de grille dépend des pas spatial et énergétique. En pratique, les mesures de grille présentées dans cette thèse ont duré entre 5 et 10 heures, pour une

résolution spatiale comprise entre 0.5 et 0.75 nm et un pas en tension compris entre 2 et 3.8 mV. Durant cette période, le système doit être stable sur le plan thermique.

2.1.5 Préparation des pointes pour la microscopie à effet tunnel

Nous avons utilisé au cours de cette thèse des pointes en tungstène préparées au laboratoire. Ces pointes sont fabriquées par voie électrochimique à partir d'un filament de tungstène à l'aide d'une contre-électrode en platine. Les pointes sont ensuite désoxydées *in situ* dans la chambre de préparation par effet Joule : un courant de 35A est appliqué durant une seconde via une électrode mise en contact avec le flanc de la pointe. L'échauffement de la pointe au voisinage de 1000 °C provoque la désorption de la couche d'oxyde de tungstène WO_3.

La qualité de la pointe désoxydée est ensuite étudiée par émission de champ : le courant entre la pointe et l'électrode située à quelques centimètres doit être stable à 1nA pour une tension proche de 400V.

2.2 Caractérisation préalable et préparation de l'échantillon pour la microscopie à effet tunnel par la tranche

2.2.1 Description de la séquence de croissance

La croissance de l'échantillon dédié aux expériences de microscopie et spectroscopie à effet tunnel (InP536) est effectuée par EPVOM sur un substrat InP de type p (Dopage nominal : N_A[Zn]=1.10^{19} cm^{-3}). Une couche tampon (*buffer layer*) d'InP de 600 nm est déposée à T=650 °C, suivie par cinq plans de boîtes quantiques épitaxiés à T=490 °C. Pour chaque plan, 8.5 monocouches d'InAsP sont déposées (TMIn : 50 cc/min ; PH_3 : 300 cc/min ; AsH_3 : 10 cc/min). Deux plans successifs sont séparés par 100 nm d'InP.

L'échantillon InP536 est fortement dopé p, avec des atomes de zinc. Le dopage assure que l'échantillon reste conducteur à basse température, à tension positive comme à tension négative. Le dopage des couches est effectué par l'introduction de diethylzinc dans la chambre de croissance (N_A=1.10^{18} cm^{-3}) [2] [97]. Afin d'étudier l'influence du dopage sur la formation des boîtes, le dopage est suspendu durant la croissance des quatre premiers plans de boîtes et maintenu durant la croissance du cinquième plan de boîtes. Le dernier plan de boîtes est encapsulé par 400 nm d'InP.

2.2.2 Caractéristiques structurales des boîtes quantiques

Nous avons caractérisé les boîtes quantiques par microscopie électronique en transmission en coupe, de la manière décrite au chapitre 3.

La figure 2.4(a) présente une image obtenue par microscopie électronique en transmission des trois premiers plans de boîtes quantiques. La distance entre plans est suffisamment grande pour que la croissance d'un plan de boîtes n'influe pas sur la croissance du plan suivant : les boîtes quantiques ne sont pas alignées verticalement et sont statistiquement les mêmes d'un plan à l'autre. La taille des boîtes peut être mesurée avec précision sur des images à fort grandissement (Fig. 2.4(b)). Les boîtes quantiques ont une forme de

2. Le dopage a été étalonné par spectrométrie de masse à ionisation secondaire (*secondary ion mass spectrometry* - SIMS).

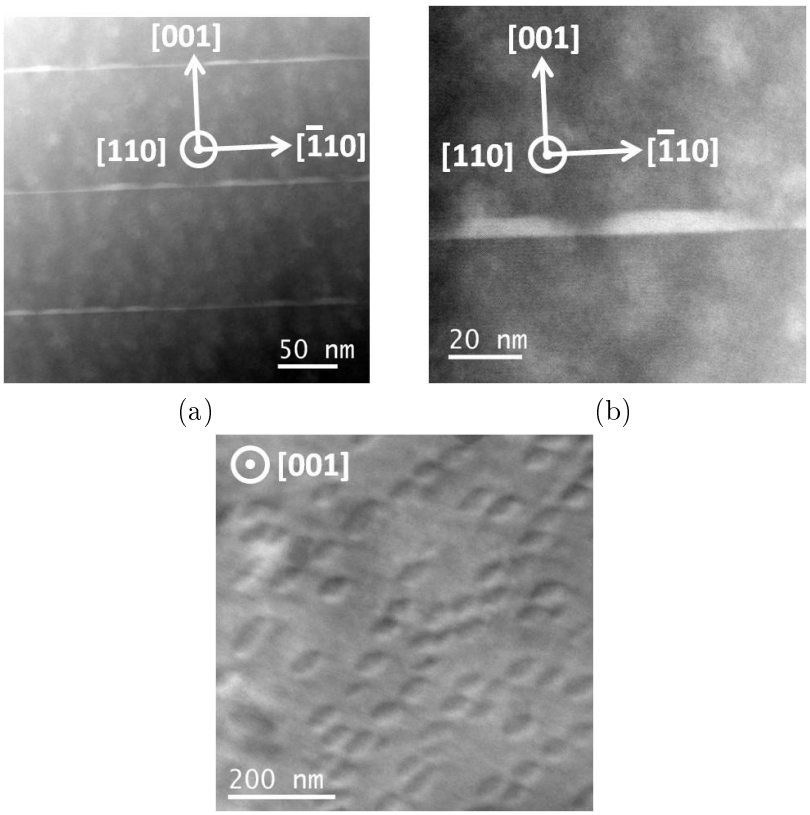


FIGURE 2.4 – *(a-b) Images des boîtes quantiques de l'échantillon étudié en microscopie à effet tunnel, en coupe, obtenues par microscopie électronique en transmission en mode convergent (détection annulaire à grand angle en champ sombre).(c) Vue plane d'un plan de boîtes quantiques similaires, obtenue par microscopie électronique en transmission (faisceau parallèle, champ clair).*

pyramide tronquée, d'une hauteur de 5 ± 2 nm, pour une taille moyenne apparente de 50 ± 10 nm.

Comme les plans de boîtes quantiques sont à 400 nm sous la surface, les études en vue plane sont très difficiles : les plans ne sont pas conservés après l'amincissement de l'échantillon. Nous supposons donc que la forme des boîtes quantiques encapsulées de cette étude est similaire à celles de boîtes quantiques de référence, épitaxiées dans des conditions de croissance proches, dont la forme a fait l'objet d'études expérimentales et théoriques poussées : les boîtes quantiques sont anisotropes, avec un allongement préférentiel dans la direction $[3\bar{1}0]$ ou $[1\bar{3}0]$ (Fig. 2.4(c)) (Référence [98]). Des mesures réalisées sur ces échantillons indiquent que la densité de boîtes quantiques est d'environ 120 boîtes par μm^2.

2.2.3 Caractéristiques optiques des boîtes quantiques

Nous avons mesuré l'émission des boîtes quantiques de l'InP536 par spectrométrie par transformée de Fourier (FTIR pour *Fourier Transform InfraRed Spectrocopy*), mais le dopage zinc conduit à une quasi-suppression du signal émis par l'échantillon, probablement en raison de centres de recombinaisons non radiatives associés aux impuretés. Nous

supposons par la suite que les différences de comportements optiques entre les échantillons dopés et non dopés ne reflètent pas une modification des propriétés structurales ou électroniques des boites quantiques. Les caractéristiques structurales des boites quantiques des deux types d'échantillons, mesurés par microscopie électronique en transmission, sont en effet très similaires.

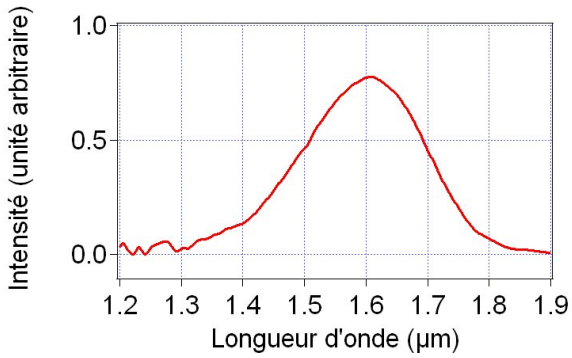


FIGURE 2.5 – *Photoluminescence (T=300K) par transformée de Fourier (FTIR) de l'échantillon InP529, dont les conditions de croissance sont analogues à l'échantillon étudié par microscopie à effet tunnel (InP536).*

La figure 2.5 présente le spectre d'émission (T=300K) centré à 1.61µm d'un échantillon non dopé dont les paramètres de croissance (hormis le dopage) sont similaires à l'échantillon InP536. La largeur du spectre (230 nm) révèle la dispersion en hauteur des boites quantiques. La composition moyenne des boîtes quantiques, déduite de la longueur d'onde d'émission et de la hauteur moyenne des boîtes par un modèle simple de puits quantique (voir section 3.1.4), est $InAs_{0.8}P_{0.2}$.

2.2.4 Préparation pour la microscopie à effet tunnel par la tranche

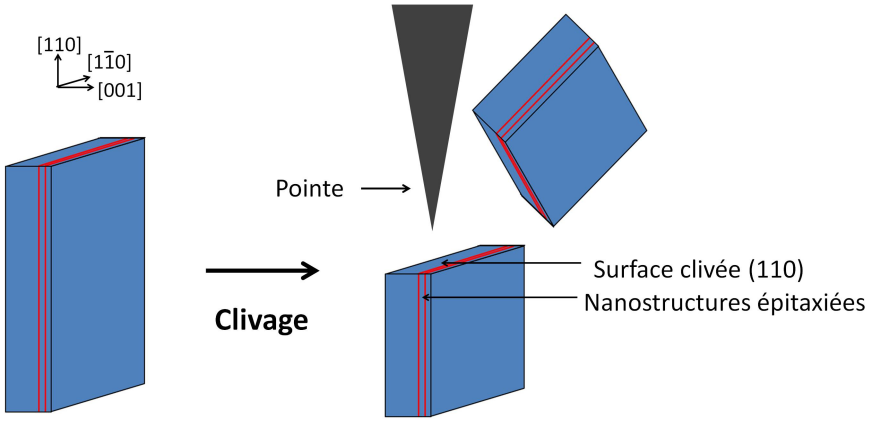


FIGURE 2.6 – *Principe des mesures de microscopie à effet tunnel en coupe, sur des surfaces clivées : le clivage de l'échantillon, sous ultra-vide, expose la surface (110) ou ($\bar{1}$10) de l'échantillon, atomiquement plane.*

Les études STM en coupe sont réalisées sur des surfaces clivées *in situ* dans la chambre de préparation (Fig. 2.6). De cette manière, une surface atomiquement plane est

accessible. Cette surface n'a jamais été exposée à l'air et est vierge de toute contamination. En suivant notre procédure (exposée ci-après), nous pouvons étudier une surface clivée sous ultra-vide durant environ deux semaines avant qu'elle ne soit contaminée.

L'échantillon est d'abord aminci de 350 à 120µm, puis découpé selon une forme rectangulaire (7 mm × 3 mm). L'échantillon est alors serré dans un étau qui sert de porte-échantillon. Des feuilles d'or d'une épaisseur de 25µm sont insérés entre l'échantillon et les mors de l'étau, de manière à assurer un bon contact électrique et à minimiser la contrainte sur l'échantillon au moment du serrage et du refroidissement.

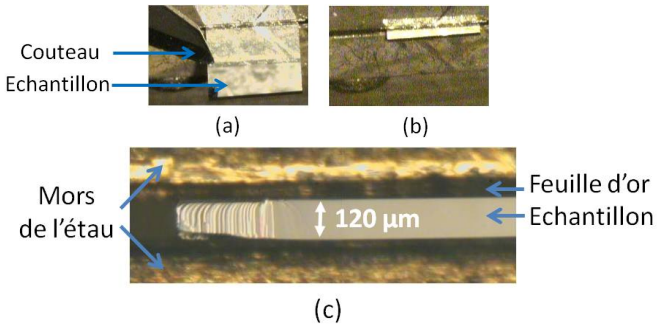


FIGURE 2.7 – *(a-b) Echantillon avant (a) et après (b) clivage dans la chambre de préparation STM. (c) La surface InP(110) après le clivage : la surface n'est pas plane au niveau de l'amorce (à gauche).*

L'échantillon est transféré dans la chambre de préparation, où il est dégasé (1h, 150 °C), puis il est clivé avec un couteau au niveau d'une amorce marquée préalablement avec une pointe diamant (Fig. 2.7). Après le clivage, l'échantillon est introduit dans la tête STM, à froid, en quelques minutes.

Puisque les boîtes sont fortement anisotropes, nous avons réalisé le clivage selon deux axes perpendiculaires, (110) et $(\bar{1}10)$, respectivement à 77K et à 4K (Fig. 2.8). Nous adoptons toutefois la notation (110) dans les deux cas par souci de simplification, et spécifions explicitement (110) et $(\bar{1}10)$ lorsque la distinction est nécessaire.

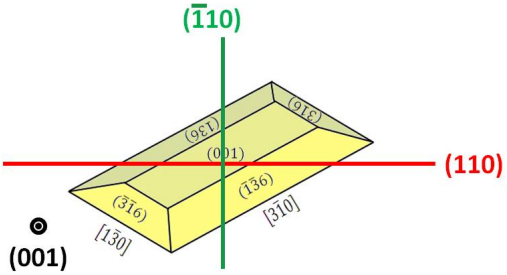


FIGURE 2.8 – *Schéma d'une boîte quantique anisotrope, allongée dans la direction $(\bar{3}10)$. Le clivage selon le plan (110) (en rouge) donne une boîte quantique clivée de plus grande extension latérale que le clivage selon le plan $(\bar{1}10)$ (en vert).*

2.3 Etude des surfaces InP(110) par microscopie et spectroscopie à effet tunnel

2.3.1 Etudes topographiques

Nous présentons ici l'étude de la surface clivée InP(110). Cette surface n'est pas reconstruite. La minimisation de l'énergie de surface, liée aux liaisons pendantes créées par le clivage, s'effectue par un phénomène de relaxation (« buckling ») [99,100] : dans le plan de surface, les atomes de phosphore (resp. d'indium) sont décalés vers l'extérieur (resp. vers l'intérieur) de l'échantillon (Fig. 2.9). Cela s'accompagne d'un transfert de charges des atomes d'indium vers les atomes de phosphore : les liaisons pendantes localisées sur les atomes d'indium sont inoccupées, alors que celles qui sont localisées sur les atomes de phosphore sont complètement occupées [101].

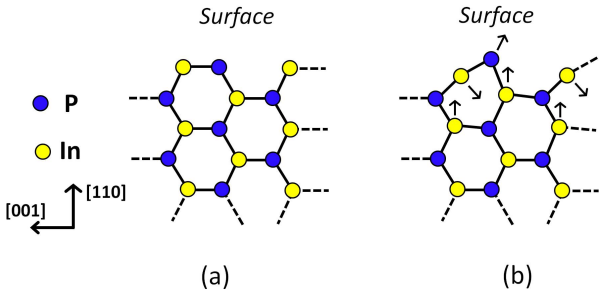


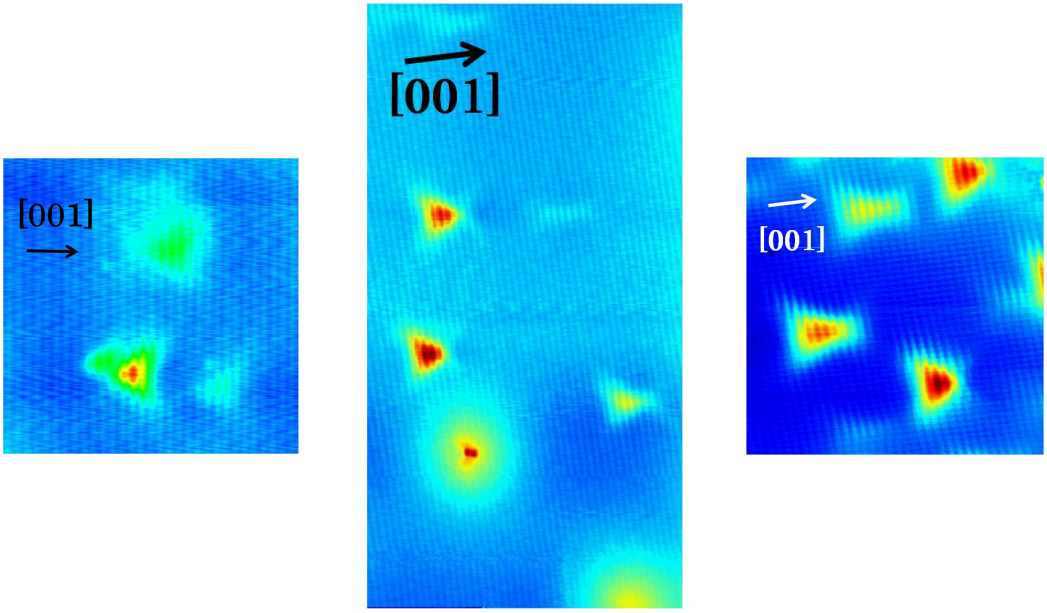
FIGURE 2.9 – *Schéma de la surface InP(110) non relaxée (a) et relaxée (b).*

La Figure 2.10 présente des images STM obtenues sur les surfaces (110) et ($\bar{1}$10). A tension positive, le courant s'établit via les liaisons pendantes inoccupées des atomes d'indium ; les atomes de phosphore ne sont pas visibles. Une interprétation plus fine, intégrant les contributions des résonances de surface[3], permet d'expliquer l'observation de rangées dans la direction [$\bar{1}$10] (Fig. 2.10(a)) et [110] (Fig. 2.10(b)) (Référence [102]). La corrugation atomique est typiquement de 25 pm ($V_s = 1.5V$).

Les dopants zinc apparaissent avec une forme triangulaire ou une forme "papillon". La forme (triangulaire ou papillon) dépend de la profondeur du dopant sous la surface et de l'énergie d'ionisation. Nous n'avons pas approfondi l'étude des dopants à la surface (110), qui a déjà fait l'objet des nombreux travaux [103-107].

Notons que l'orientation des triangles et des papillons n'est pas la même selon la surface étudiée soit InP($\bar{1}$10) (Fig. 2.10 (a)) ou InP(110) (Fig. 2.10 (b-c)). Cette différence s'explique par le sens du "zig-zag" formé par les les éléments III et V dans le cristal InP : les surfaces InP(110) et InP($\bar{1}$10) ne sont pas strictement équivalentes (Fig. 2.11).

3. Il s'agit d'états de surfaces hybridées avec des états du volume présentant une forte densité d'état à la surface.



(a) (b) (c)

FIGURE 2.10 – *Images STM à courant constant des surfaces InP(110) et InP($\bar{1}$10) de type p. Les dopants zinc apparaissent avec une forme triangulaire ou "papillon". (a) InP($\bar{1}$10), 18 nm×18 nm. Le point de consigne est (1.7V, 300 pA). (b) InP(110), 13 nm×25 nm. Le point de consigne est (1.5V, 100 pA). (c) InP($\bar{1}$10), 20 nm×20 nm. Le point de consigne est (1.6V, 100 pA).*

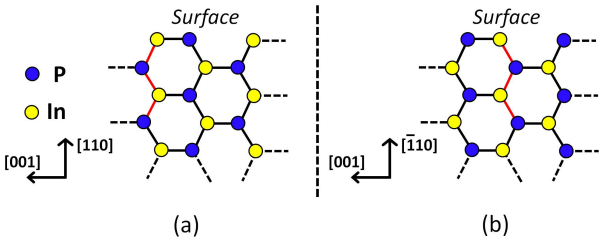


FIGURE 2.11 – *Schéma des surfaces InP(110) (a) et InP($\bar{1}$10) (b), sans buckling. Le zig-zag formé les éléments III et V est marqué en rouge.*

Après avoir bien identifié les caractéristiques topographiques des surfaces InP(110), nous avons effectué des mesures de spectroscopie sur la surface native, à plusieurs nanomètres des dopants, et loin des marches atomiques.

2.3.2 Mesures de spectroscopie à effet tunnel

Avant de présenter et d'interpréter les mesures de spectroscopie, nous expliquons comment les porteurs de charge se déplacent dans le semiconducteur. Les mécanismes mis en jeu dans le cas d'un échantillon de type p sont présentés de manière simple sur la figure 2.12. Par commodité, nous représentons l'échantillon à la masse et une tension $-V_s$ est appliquée à la pointe, bien que la tension V_s soit physiquement appliquée à l'échantillon.

A tension positive (Fig. 2.12(a)), les électrons passent par effet tunnel de la pointe vers l'échantillon, où ils se recombinent avec des trous. Cela correspond à un courant

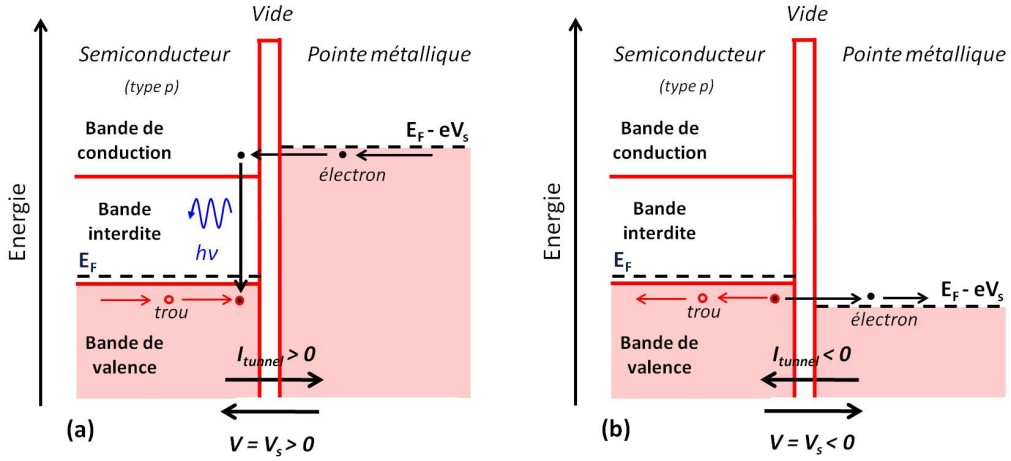


FIGURE 2.12 – *Déplacement des porteurs de charges dans le semiconducteur, le métal et la jonction tunnel à tension positive (a) et négative (b). Le niveau de Fermi de l'échantillon est noté E_F, et le niveau de Fermi de la pointe $E_F - eV_s$. Nous utilisons la convention récepteur pour les signes du courant tunnel I et de la tension V_s*

positif (convention récepteur). Le courant est assuré par les trous dans l'échantillon, de type p. A l'inverse, les électrons passent de l'échantillon vers la pointe à tension négative (Fig. 2.12(b)). Ils créent ainsi dans la bande de valence les trous qui assurent le courant, négatif, dans le semiconducteur.

La figure 2.13(a) présente une courbe I(V_s) mesurée à la surface InP(110) (type p, N_A=10^{18}cm^{-3}), qui met en évidence la contribution des électrons de valence (V_s<*-0.25V*), la bande interdite et enfin la contribution de la bande de conduction (V_s>*1.35V*). Le niveau de Fermi de l'échantillon correspond à la tension $V_s = 0V$.

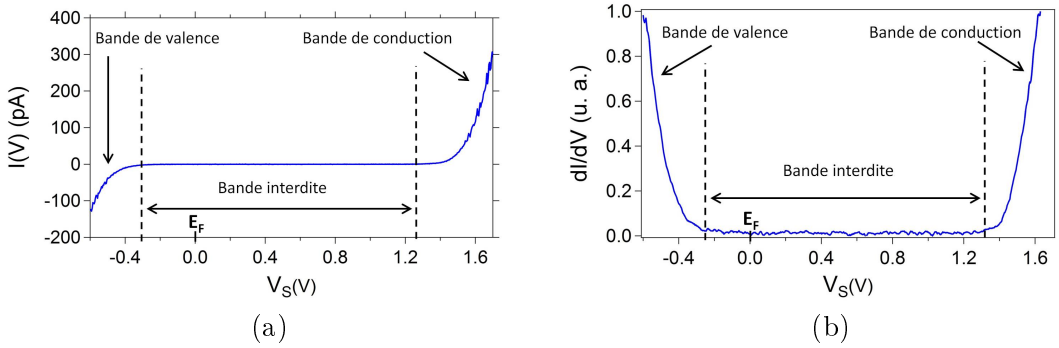


FIGURE 2.13 – *Mesures I(V_s) et dI(V_s)/dV obtenues à la surface InP($\bar{1}$10), à 4K. Point de consigne : (1.7 V, 300 pA)*

La conductance différentielle dI(V_s)/dV mesurée à la surface InP(110) par détection synchrone (voir section 2.1.4) est présentée sur la figure 2.13(b).

En première approximation, la conductance différentielle est proportionnelle à la densité d'états locale du semiconducteur (partie 2.1.3 - équation 2.7) : le signal dI/dV pour $V_s < -0.25V$ (resp. pour $V_s > 1.35V$) donne la densité d'états de la bande de valence (resp. de la bande de conduction). Entre -0.25 et 1.35V, le signal dI/dV est nul : cette

plage de tension de 1.6V correspond à la bande interdite. Pour rendre compte de la valeur mesurée pour la bande interdite, qui est supérieure à la valeur théorique (1.42 eV à 4K), il est nécessaire de prendre en compte les effets de courbure de bande induits par la pointe qui modifient la structure de bandes de l'échantillon.

2.3.3 Effets de courbure de bande à la surface InP(110)

Courbure de bande à la surface d'un semiconducteur

L'interprétation des courbes de spectroscopie tunnel mesurées sur les surfaces des semiconducteurs nécessite de prendre en compte la courbure de bande induite par la pointe [108-112].

A la surface libre des semiconducteurs, les bandes de valence et de conduction sont *a priori* courbées. Cette courbure a pour origine les charges de surface dont l'énergie est dans la bande interdite : la courbure de bande induit une charge d'espace qui compense exactement les charges de surface [113].

Lorsque le semiconducteur est à l'équilibre thermodynamique en contact avec un métal, les bandes du semiconducteur se courbent *a priori* différemment. Cette courbure résulte de la migration des électrons d'un matériau vers l'autre causée par la différence de potentiels chimiques $\Delta\phi$ (potentiel de contact) :

$$\Delta\phi = \phi_t - \chi + (E_F - E_C(-\infty))$$

où ϕ_t est le travail de sortie du métal, χ l'affinité électronique du semiconducteur et $(E_F - E_C(-\infty))$ la position du niveau de Fermi par rapport au minimum de la bande de conduction, dans le semiconducteur massif loin de la surface.

La courbure de bande du semiconducteur V_{BB} (pour *band bending*) est définie, à un facteur $-e$ près, comme la différence entre l'énergie du minimum de la bande de conduction à la surface $E_c(0)$ et dans le volume $E_c(-\infty)$ (Fig. 2.14). De manière équivalente, $-eV_{BB}$ est égal à la différence entre la position du niveau de Fermi à la surface [4] et le niveau de Fermi : comme la position du niveau de Fermi à la surface, la courbure de bande dépend *a priori* du dopage de l'échantillon et de la densité de charges de surface. Dans le cas particulier des surfaces (110) des semiconducteurs III-V, il n'y a pas de charges de surface dans la bande interdite.

Dans une expérience de microscopie à effet tunnel, une tension est appliquée entre la pointe et l'échantillon, séparés par le vide. Dans ce cas, la charge d'espace et les charges de surface ne s'équilibrent plus : les équations de Maxwell impliquent une relation entre la courbure de bande, la charge de surface et le champ électromagnétique dans le vide [114]. Par conséquent, la courbure de bande V_{BB} est susceptible de changer avec la tension V_s appliquée à l'échantillon. A une tension particulière nommée tension de bandes plates (V_s^{FB} pour « flat band »), la courbure de bande du semiconducteur est nulle. $-eV_s^{FB}$ est l'opposé du potentiel de contact :

$$-eV_s^{FB} = -\Delta\phi = \chi - \phi_t - (E_F - E_C(-\infty)) \tag{2.8}$$

4. La position du niveau de Fermi à la surface est définie comme la différence entre le niveau de Fermi et le maximum de la bande de valence du semiconducteur à la surface.

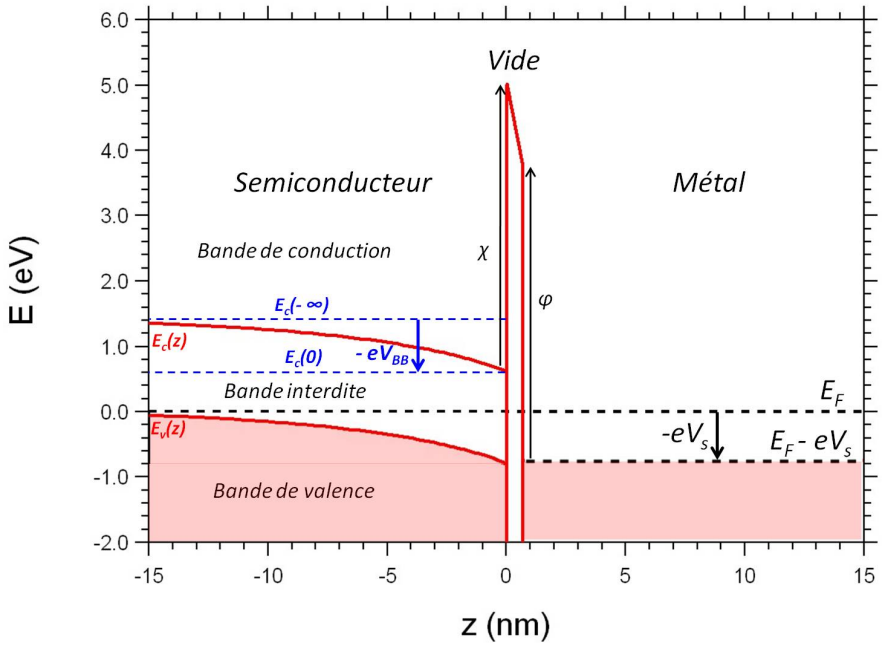


FIGURE 2.14 – *Structure de bandes près de la surface InP(110) (type p - N_A=10^{18} cm^{-3}) dans la direction perpendiculaire au plan de l'échantillon, à 4K. ϕ_t est le travail de sortie du métal, χ est l'affinité électronique du semiconducteur, et $E_C(z)$ et $E_V(z)$ sont, respectivement, l'énergie du minimum de la bande de conduction et du maximum de la bande de valence à la profondeur z.*

Simulation de la courbure de bande et du courant tunnel

Nous avons utilisé le programme Semitip développé par R.M. Feenstra [115] pour calculer la courbure de bande à la surface InP(110), ainsi que le courant tunnel, en fonction de la tension V_s. Semitip résout de manière auto-cohérente les équations de Poisson et de Schrödinger à la surface du semiconducteur. L'équation de Schrödinger est résolue dans le formalisme de la fonction enveloppe ; la résolution de l'équation de Poisson est effectuée de manière itérative, par éléments finis. Le courant tunnel est ensuite calculé d'après la méthode exposée dans la référence [90].

Le programme utilise une géométrie tridimensionnelle à deux degrés de liberté : l'axe z, perpendiculaire au plan de clivage, et l'axe radial r (Fig. 2.15). Bien que nous nous focalisions par la suite sur la courbure de bande dans la direction z, il est très important de prendre en compte le caractère tridimensionnel du problème, car un modèle unidimensionnel (ne prenant en compte que la direction z) donne une courbure de bande significativement plus grande (en valeur absolue) que le modèle tridimensionnel [116]. Toutefois, le courant tunnel est calculé selon l'axe central z comme si le problème était unidimensionnel.

La courbure de bande dépend des caractéristiques de la jonction tunnel (notamment la tension V_s, la distance pointe-échantillon et le potentiel de contact) et du semiconducteur (dopage, énergie d'ionisation des dopants, masses effectives, bande interdite). Elle dépend aussi du niveau de Fermi, qui est calculé à partir de ces paramètres. Pour ce calcul préalable, il faut indiquer le caractère dégénérée ou non du semiconducteur. Nous avons estimé que l'InP est non-dégénéré pour un dopage p à N_A=10^{18} cm^{-3}. Pour cela, nous avons utilisé le critère $\frac{4}{3}\pi a_0^3 N_A^c = 1$ [117] qui permet de calculer la densité de dopants

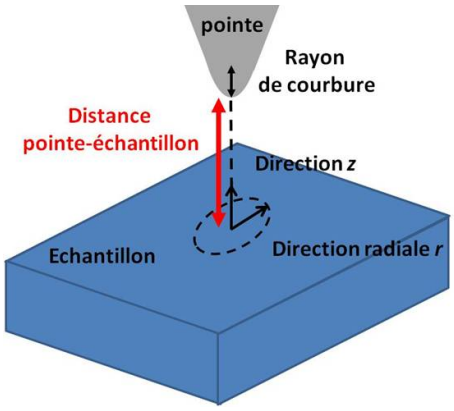


FIGURE 2.15 – *Géométrie utilisée par le programme Semitip pour calculer la courbure de bande. Deux degrés de liberté, les directions axiale z et radiale r, permettent de traiter le problème dans une géométrie tridimensionnelle.*

critique N_A^c en fonction du rayon de Bohr a_0 des dopants. Un raisonnement analogue pour l'InP de type n montre qu'un dopage N_D=10^{18} cm^{-3} donne un semiconducteur dégénéré. Cette différence provient de la valeur des masses effectives des électrons de la bande de conduction et des trous lourds de la bande de valence.

Le calcul de la courbure de bande V_{BB} à la surface InP(110) en fonction de la tension V_s appliquée à l'échantillon a été effectué pour différents dopages (Fig. 2.16). Lorsque $V_{BB} = 0V$, $V_s = V_s^{FB}$, la tension de bande plate. V_s^{FB} est proche de $1.3\,V$ pour l'InP de type p et proche de $0\,V$ pour l'InP de type n, en accord avec l'expression analytique présentée précédemment (Equation 2.8). Nous verrons par la suite que la valeur de V_s^{FB} est importante pour l'interprétation des mesures de spectroscopie tunnel. Or, V_s^{FB} dépend de manière linéaire du travail de sortie de la pointe qui dépend de la pointe utilisée [106]. Nous utiliserons par la suite la valeur de 4.5eV pour le travail de sortie de la pointe en tungstène.

La figure 2.16 met en évidence deux régimes pour chaque type de dopage. Pour l'InP de type p, nous pouvons distinguer le régime de déplétion ($V_s < V_s^{FB}$) et le régime d'accumulation ($V_s > V_s^{FB}$). En régime de déplétion, V_{BB} dépend du dopage car l'écrantage du champ électrique est assuré par les dopants. En régime d'accumulation, ce sont les porteurs libres qui écrantent le champ électrique, dont la densité ne dépend pas du dopage. La grande densité de porteurs libres rend ce processus plus efficace, donc la courbure de bande est plus faible en régime d'accumulation [106]. Dans les deux cas, la courbure de bande est bien décrite par une fonction affine de la tension V_s, qui s'annule pour $V_s = V_s^{FB}$. Cette linéarité justifie l'expression "bras de levier".

Interprétation des mesures de spectroscopie

Les effets de courbure de bande induits par la pointe expliquent pourquoi la bande interdite "apparente" mesurée dans les courbes de spectroscopie tunnel est supérieure à la valeur théorique. Deux mécanismes entrent en jeu : d'une part, l'énergie du maximum de la bande de valence (BVM) à la surface par rapport au niveau de Fermi varie avec la tension appliquée, ce qui tend à accroître la bande interdite apparente. D'autre part, la courbure

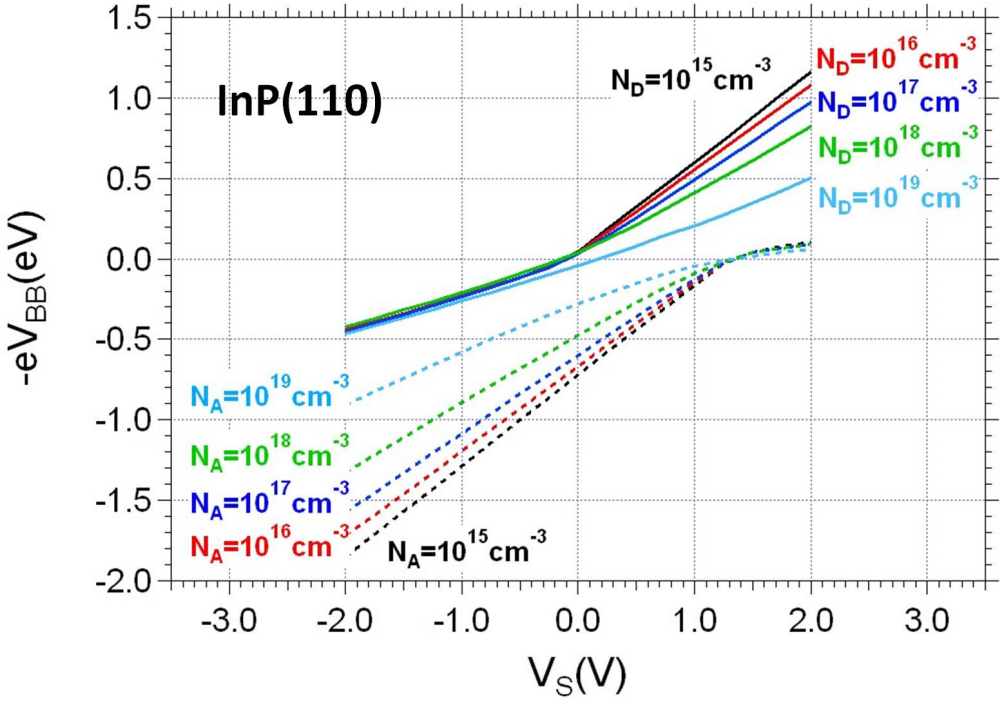


FIGURE 2.16 – *Courbure de bande $-eV_{BB}$ en fonction de la tension de l'échantillon V_s et du dopage. Trait pointillé : dopage p. Trait continu : dopage n. Pour le calcul, la distance pointe-échantillon est fixée à 0.7 nm. Nous avons choisi un rayon de courbure de 20nm et un angle de 48°pour caractériser la pointe, d'après les mesures présentées dans la référence. L'affinité électronique est de 4.4 eV. L'énergie d'ionisation des accepteurs (resp. des donneurs) est de 30 meV (resp. 6 meV). Les valeurs numériques sont extraites des références [116, 118].*

de bande produit une zone de déplétion ou d'accumulation à la surface du semiconducteur, vue par les électrons de la pointe d'énergie $E_F - eV_s$, diminuant ainsi la bande interdite apparente.

Pour illustrer ces mécanismes, nous montrons dans la figure 2.17 la structure de bandes calculée pour l'InP de type p à différentes tensions. La structure électronique de l'échantillon n'est pas la même lorsque le niveau de Fermi de la pointe $E_F - eV_s$ coïncide avec le maximum de la bande de valence ($V_s = -0.85V$ - Figure 2.17(a)) ou le minimum de la bande de conduction ($V_s = 1.4V$ - Figure 2.17(c)). La plage de tension pour laquelle la situation intermédiaire est réalisée (Fig. 2.17(b)), i.e. le niveau de Fermi de la pointe correspond à une énergie de la bande interdite à la surface, est de 2.25 V.

Cependant, à certaines tensions intermédiaires, le courant s'établit à travers la barrière tunnel formée par le vide et la zone de déplétion ou d'accumulation [119]. Dans le cas particulier présentée sur la Figure 2.17(b), les électrons passent par effet tunnel de la bande de valence vers la pointe, à travers la zone de déplétion. Cela tend à diminuer la bande interdite apparente, et compense en partie l'effet précédent. Cet effet est marqué pour la bande de valence car le maximum de la bande de valence est mesuré à une tension très différente de la tension de bandes plates (1.3V), alors qu'il affecte peu la bande de conduction.

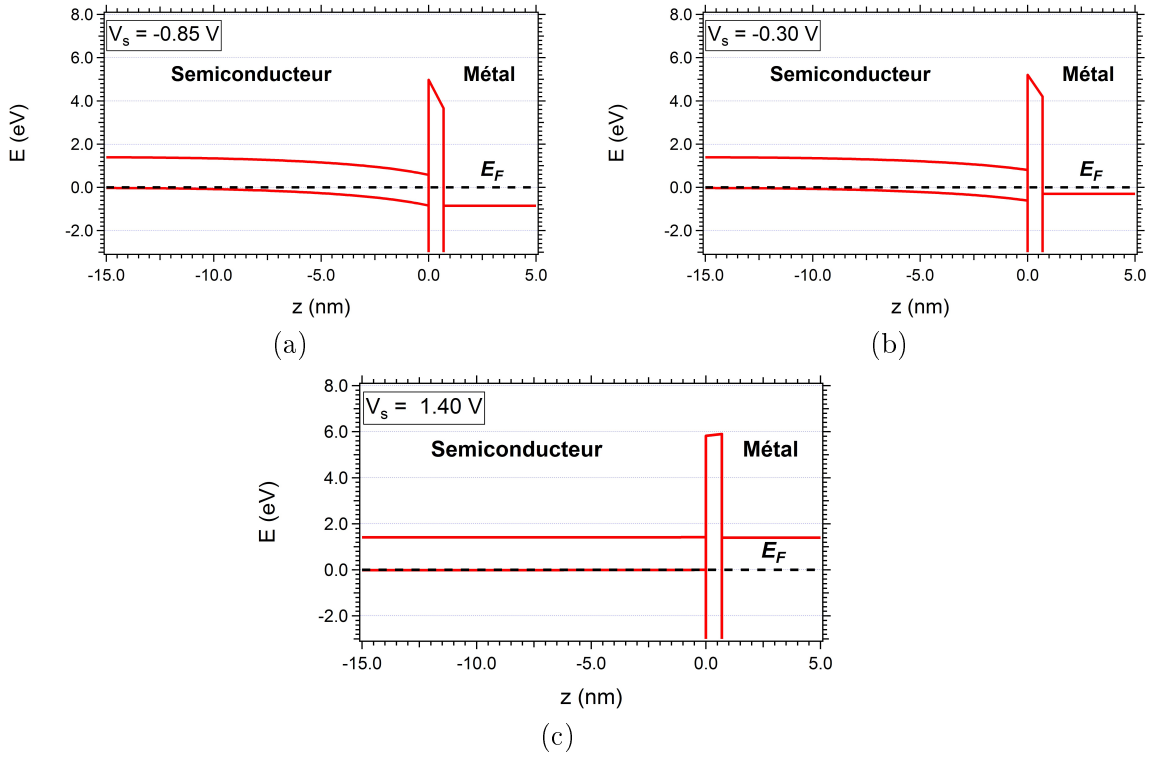


FIGURE 2.17 – *Courbure de bande à la surface InP(110) de type p (N_A=$10^{18}cm^{-3}$) à différentes tensions : $V_s = -0.85V$ (a), $V_s = -0.3V$ (b) et $V_s = 1.3V$ (c).*

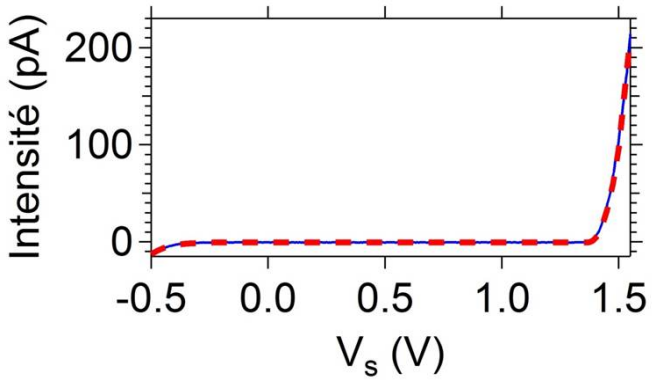


FIGURE 2.18 – *Spectroscopie mesurée à la surface InP(110), à 77K (trait plein, bleu), et courbe simulée avec le programme Semitip reproduisant les résultats expérimentaux (trait discontinu, rouge). Le point de consigne de la mesure est (1.5V, 100pA). Pour la simulation, la distance pointe-échantillon est fixée à 0.72 nm. Le dopage de l'échantillon (type p) est de 8.10^{17} cm^{-3} et l'énergie d'ionisation des dopants zinc de 30 meV. La bande interdite est de 1.39 eV, et le potentiel de contact est de -1.3eV.*

La figure 2.18 présente une courbe I(V_s) mesurée sur la surface InP(110) à 77K (trait plein noir) et la simulation effectuée avec Semitip (trait discontinu rouge). Le calcul prend en compte les deux effets mentionnés et permet de reproduire la bande interdite mesurée expérimentalement (1.6V), à partir d'une valeur théorique de 1.39eV, proche de la valeur

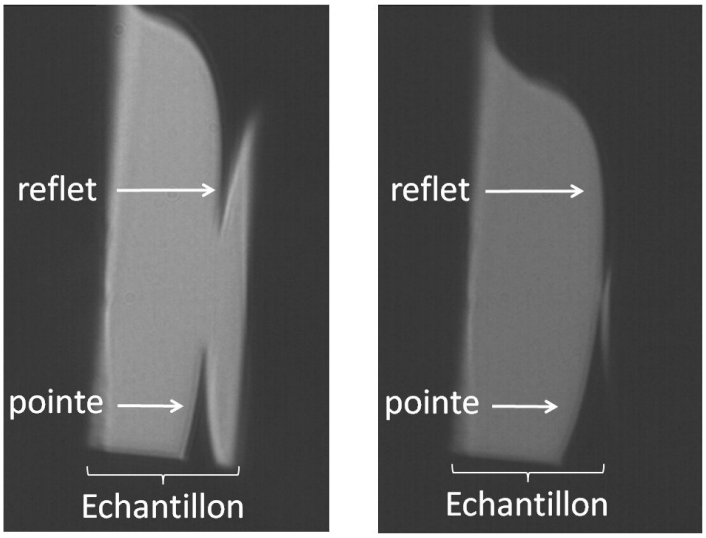
réelle (1.41eV). Pour cette simulation, nous avons considéré un dopage de 8.10^{17}cm^{-3}, proche du dopage intentionnel de 1.10^{18}cm^{-3}.

Les mesures spectroscopiques sur la surface clivée InP(110) font office de référence pour les études STS de boîtes quantiques clivées présentées dans la section suivante.

2.4 Etudes des boîtes quantiques clivées InAsP/InP(001) par microscopie et spectroscopie à effet tunnel

2.4.1 Etudes topographiques

La procédure d'observation des boîtes quantiques clivées par STM commence par le positionnement latéral de la pointe sur le bord de l'échantillon. Cela nécessite l'observation de l'échantillon sous UHV via une fenêtre à travers les écrans thermiques et un microscope optique (Fig. 2.19). Ensuite, en position de mesure tunnel, la pointe est décalée progressivement vers le bord de l'échantillon. Les plans de boîtes sont à 400 nm de la surface, ce qui limite le risque d'endommager la pointe sur le bord de l'échantillon. La couche de mouillage apparaît alors comme une couche dont le contraste est beaucoup plus prononcé que la corrugation atomique (environ 200 pm).

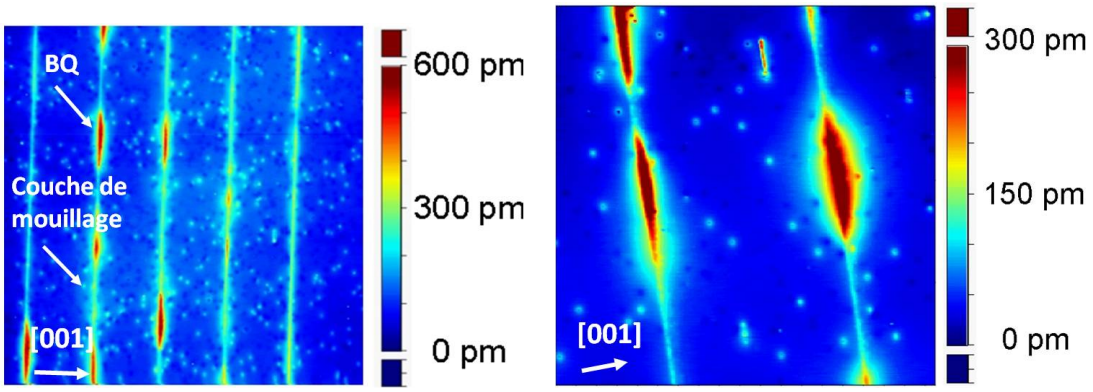


(a) (b)

FIGURE 2.19 – *Images au microscope optique de la surface clivée de l'échantillon contenant les boîtes quantiques. L'échantillon, d'une épaisseur de 120 μm, apparaît en clair. Les positions respectives de la pointe et du reflet de la pointe sur l'échantillon permet d'apprécier la distance pointe-échantillon. (a) Pointe loin de la surface. (b) Pointe en position tunnel sur le bord de l'échantillon.*

La figure 2.20(a) présente une image topographique à courant constant de 5 plans de boîtes quantiques. Les couches de mouillage et les boîtes quantiques apparaissent, respectivement en bleu clair et en rouge. Le contraste des images STM à courant constant a une double origine, topographique et électronique. Dans les études de boîtes quantiques clivées, le contraste topographique est lié à la déformation de la surface qui résulte de la relaxation de la contrainte des plans de boîtes et le contraste électronique provient des états localisés des nanostructures. A des tensions importantes, la contribution des états

localisés de la boîte est faible, si bien que le contraste électronique devient négligeable. Les images STM révèlent alors le contraste topographique[5].



(a) (b)

FIGURE 2.20 – *Images STM des boîtes quantiques clivées selon (110) (a - 500 nm×500 nm) et ($\bar{1}$10) (b - 185 nm×185 nm), à 77K. Point de consigne : (1.5V, 100pA). Le cinquième plan, qui ne contient aucune boîte quantique, apparaît à droite sur l'image (a). Les taches claires correspondent aux dopants Zinc.*

Ces images permettent d'étudier l'impact du dopage sur la formation des boîtes quantiques. Le dopage a été maintenu durant la croissance du cinquième plan, qui ne contient aucune boîte quantique : seule la couche de mouillage est visible. La présence du diethylzinc a donc inhibé la formation des boîtes quantiques : le dépôt d'InAsP n'a formé qu'une couche de mouillage. Cela justifie l'arrêt momentané du dopage durant la croissance des boîtes.

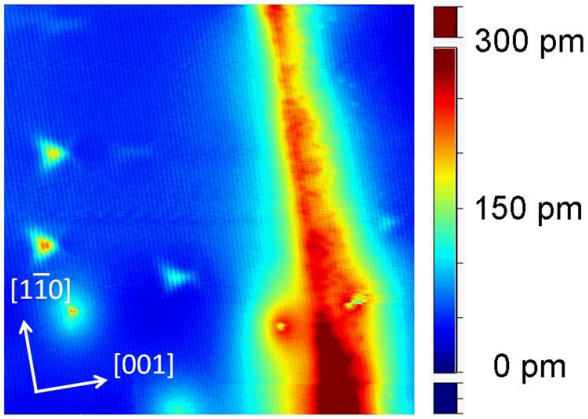
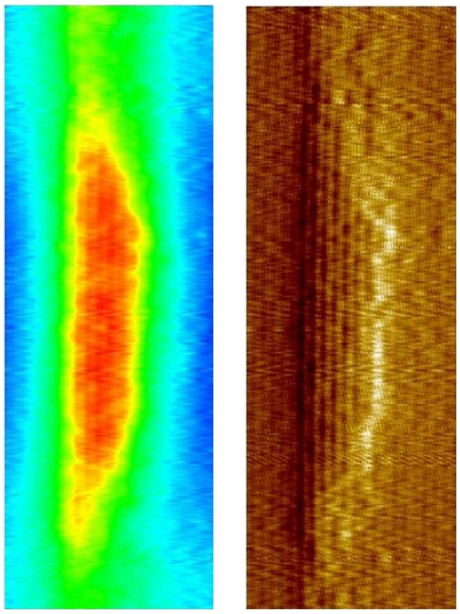


FIGURE 2.21 – *Image STM d'une boîte quantique clivée selon le plan (110) (50 nm×50 nm). Les dopants sont visibles à quelques nanomètres seulement de la boîte quantique.*

Bien que le dopage ait été interrompu 10 nm avant et repris 20 nm après la croissance de chacun des quatre premiers plan de boîtes, les dopants sont observables à quelques nanomètres seulement des boîtes (Fig. 2.21). Nous interprétons cela par la diffusion des

5. On notera que l'appelation "image topographique" correspond aux images à courant constant, qu'elles reflètent uniquement le contraste topographique ou non, par opposition aux cartographies de conductance différentielle.

dopants zinc dans l'InP durant la croissance des couches suivantes.



(a) (b)

FIGURE 2.22 – *Image topographique (a) et image en courant (b) d'une boîte quantique clivée selon ($\bar{1}10$) (12 nm×35 nm). Le point de consigne est (2.5V, 300pA).*

La figure 2.22 présente les images STM d'une seule boîte quantique clivée selon ($\bar{1}10$). Les dimensions caractéristiques de la boîte peuvent être mesurées à l'échelle atomique sur l'image en courant (Fig. 2.22(a)) : la hauteur de la boîte est de 7 rangées atomiques (4.1 nm), pour une largeur apparente de 26 nm à la base. La profondeur de la boîte reste inconnue : la dispersion en taille et en forme des boîtes, ainsi que le clivage, rend difficile la détermination de la taille sous-jacente des boîtes quantiques.

La hauteur moyenne des boîtes quantiques mesurée au STM est de 5 nm, en bon accord avec les mesures TEM. La largeur apparente des boîtes est de 45 nm en moyenne, et dépend de la surface de clivage : nous avons noté une différence sensible entre la largeur des boîtes clivées dans le plan (110) (55 nm) et celle des boîtes clivées dans le plan ($1\bar{1}0$) (35 nm). Nous interprétons cette différence par l'élongation des boîtes dans une direction préférentielle observée en TEM : l'anisotropie statistique de l'élongation se retrouve dans les mesures STM.

Enfin, notons que le sommet de la boîte quantique est une facette (001), comme nous l'avons déjà observé par microscopie électronique en transmission (page 40).

L'anisotropie des boîtes est parfois immédiatement identifiable sur certaines images topographiques. La figure 2.23 montre l'image topographique d'une boîte quantique clivée dans le plan (110). Le profil de la boîte quantique est plus abrupt d'un côté que de l'autre. Cela peut s'interpréter comme une relaxation asymétrique de la boîte quantique, dont la masse sous-jacente est principalement située d'un côté de la boîte. Nous verrons dans le paragraphe 2.4.5 que les études spectroscopiques permettent de comparer les profondeurs des boîtes quantiques clivées dans certains cas.

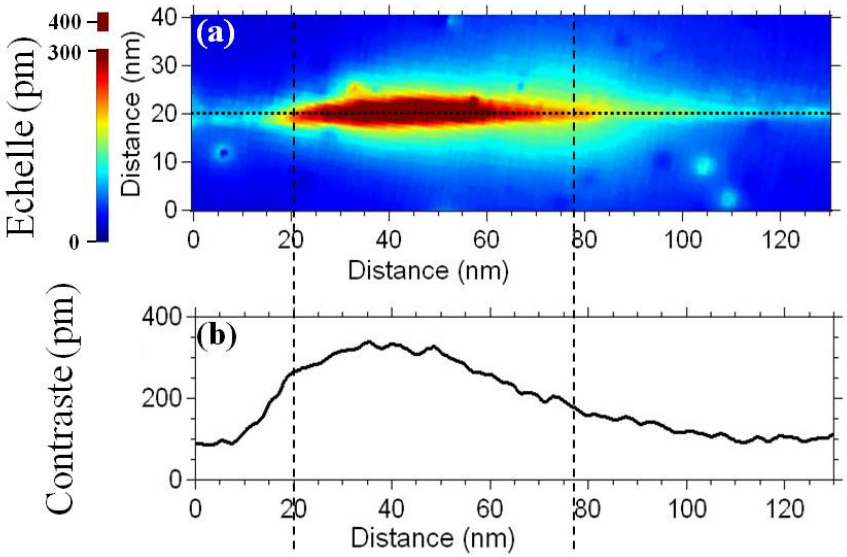
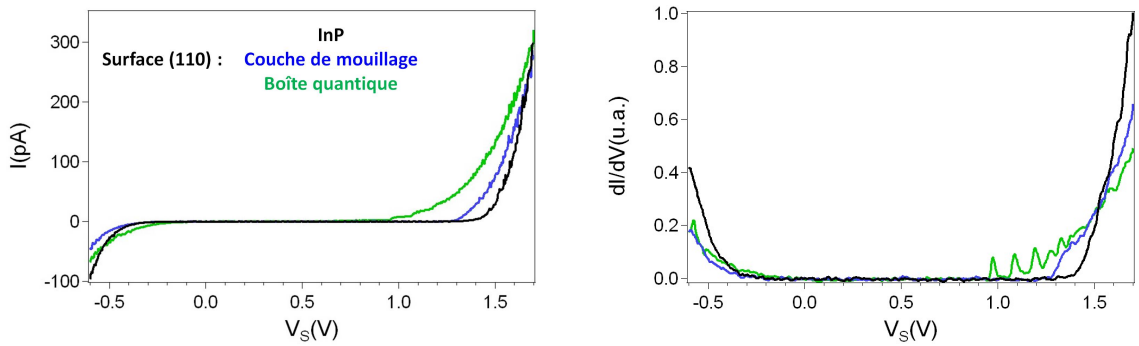


FIGURE 2.23 – *(a) Image STM d'une boîte quantique clivée selon (110). (b) Profil asymetrique mesuré sur l'image (a).*

2.4.2 Mesures de spectroscopie à effet tunnel

Nous présentons ici les caractéristiques des mesures spectroscopiques obtenues sur les boîtes quantiques et sur la couche de mouillage. La figure 2.24(a) présente trois courbes I(V_s) mesurées à la surface InP(110) (noir), sur la couche de mouillage (bleu) et au centre d'une boîte quantique (vert). Les caractéristiques déjà observées à la surface de InP(110) (bande de valence, bande interdite, bande de conduction) sont également présentes pour les boîtes quantiques et la couche de mouillage : le courant à tension positive apparaît respectivement à 1.4V, 1.3V et 0.9V[6]. La mesure d'un courant non nul à une tension inférieure à 1.4V est la signature d'états électroniques confinés.



(a) (b)

FIGURE 2.24 – *Mesures I(V_s) (a) et dI(V_s)/dV mesurées sur la surface InP(110) (noir), sur la couche de mouillage (bleu) et au centre d'une boîte quantique (vert). Point de consigne : (1.7V, 300pA). T=4K.*

La figure 2.24(b) présente les courbes dI(V_s)/dV correspondantes qui donnent, en

6. Nous montrerons dans la section 2.4.7 que le courant tunnel mesuré sur les boîtes quantiques est de très faible intensité aux tensions inférieures à 0.8V en raison de la contribution des niveaux de trous.

première approximation, la densité d'états locale sous la pointe. La courbe bleue (couche de mouillage) présente une marche à 1.35V. C'est la densité d'états attendue pour une nanostructure de type "puits quantique" confinant les électrons dans une seule direction de l'espace. La courbe verte (boîte quantique) présente des pics entre 0.9 et 1.3V, qui révèlent la structure électronique discrète de la boîte quantique [7] Nous avons répété les expériences à de nombreuses reprises, avec différentes pointes, de manière à exclure les artefacts de mesures liés à la pointe.

Dans la partie suivante, nous détaillons l'origine de ces pics en décrivant comment le courant tunnel s'établit à travers une boîte quantique.

2.4.3 Etablissement du courant à travers une boîte quantique clivée

La figure 2.25 présente schématiquement l'établissement du courant à travers une boîte quantique. A tension positive, les électrons passent par effet tunnel de la pointe à l'échantillon. Ils se désexcitent rapidement vers le niveau électronique fondamental puis vers les niveaux de trou. La transition interbande donne lieu à l'émission d'un photon ; ce phénomène d'électroluminescence a été observé à plusieurs reprises [120-123], ce qui valide le mécanisme présenté. Enfin, l'électron se recombine avec un trou de la bande de valence. Il est donc nécessaire que la boîte quantique recapture un trou. Le processus n'a lieu que si le niveau de Fermi de la pointe est supérieur ou égal aux niveaux électroniques de conduction de la boîte quantique : pour qu'un niveau contribue au courant tunnel, il est nécessaire que la tension appliquée à l'échantillon soit suffisamment grande.

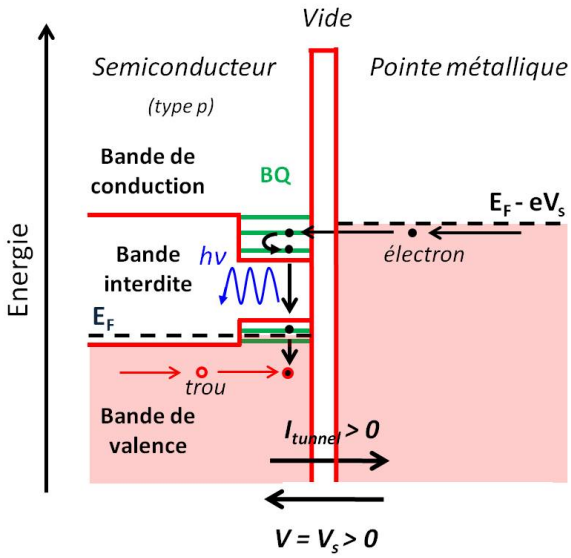


FIGURE 2.25 – *Transport des porteurs de charges dans le métal, la jonction tunnel, la boîte quantique et la matrice InP pour* $V_s > 0$.

Les courbes de spectroscopie I(V_s) obtenues sur les boîtes quantiques présentent donc des marches successives, correspondant aux différents états de la boîte quantique dont les contributions au courant tunnel s'ajoutent progressivement. A chaque marche dans le courant tunnel correspond un pic dans le signal dI(V_s)/dV. Ainsi, les mesures de spectro-

7. Nous discutons de la largeur à mi-hauteur des pics, de 30 meV à 4K, dans la section 2.4.6.

scopie révèlent bien la structure électronique discrète de la boîte quantique [8].

Nous avons vu précédemment que les effets de courbure de bande étaient importants pour interpréter correctement les mesures obtenues sur la surface InP(110). Nous examinons dans la partie suivante comment prendre en compte ces effets dans le cas des boîtes quantiques.

2.4.4 Effets de courbure de bande

Simulation de la courbure de bande d'une boîte quantique

Nous montrons ici comment les effets de courbure de bande permettent d'interpréter de manière plus fine les résultats de spectroscopie tunnel obtenus sur les boîtes quantiques. Pour cela, nous supposons que la courbure de bande à travers l'hétérostructure InAsP/InP peut être approchée par celle calculée pour la surface InP(110) ; nous prenons en compte la boîte quantique en ajoutant un décalage au profil de bandes, et négligeons les effets de relaxation. Une approche plus avancée, prenant en compte la boîte quantique dans le calcul de la courbure de bande, a fait l'objet de travaux récents [80, 115].

Mesure des états de la bande de valence de l'InP dans les courbes de spectroscopie tunnel

La figure 2.26 présente la courbure de bande calculée pour la surface InP(110), et la courbure de bande dans la boîte quantique, à $V_s = -0.25V$ et $V_s = 1.4V$. Le décalage de bandes est supposé abrupt par simplicité. Le décalage des bandes de conduction (resp. de valence) est fixé à 0.65eV (resp. 0.15eV). Nos considérations sur la courbure de bande dans les boîtes sont qualitatives et restent valables pour un décalage de bande sensiblement différent.

Les figures 2.26(a-b) mettent en évidence la manière dont la courbure de bande induite par la pointe affecte la mesure de la bande de valence de l'InP. A certaines tensions (flèche bleue), la zone de déplétion du semiconducteur est plus grande à la surface InP(110) qu'à la surface d'une boîte quantique. Par conséquent, les niveaux électroniques de la bande de valence de l'InP contribuent davantage au courant tunnel lorsque les mesures sont effectuées sur les boîtes quantiques. Cela nous permet d'expliquer pourquoi, sur la figure 2.24, la bande de valence de l'InP apparaît à une tension plus faible (en valeur absolue) sur les boîtes quantiques qu'à la surface InP(110). Ce phénomène est négligeable pour les états de la bande de conduction, car le minimum de la bande de conduction est mesurée à une tension proche de la tension de bandes plates V_s^{FB}.

Boîte quantique induite par la pointe

Les effets de courbure de bandes sont également susceptibles de créer des états localisés sous la pointe. Dombrowski *et al.* ont ainsi observé des pics de conductance différentielle sur la surface InAs(110) [111], en l'absence d'hétérostructures (Fig 2.27). Après avoir vérifié que les simulations rendent bien compte de ce phénomène à la surface InAs(110),

8. Les effets de charge de la boîte sont négligeables, comme il est détaille page 72.

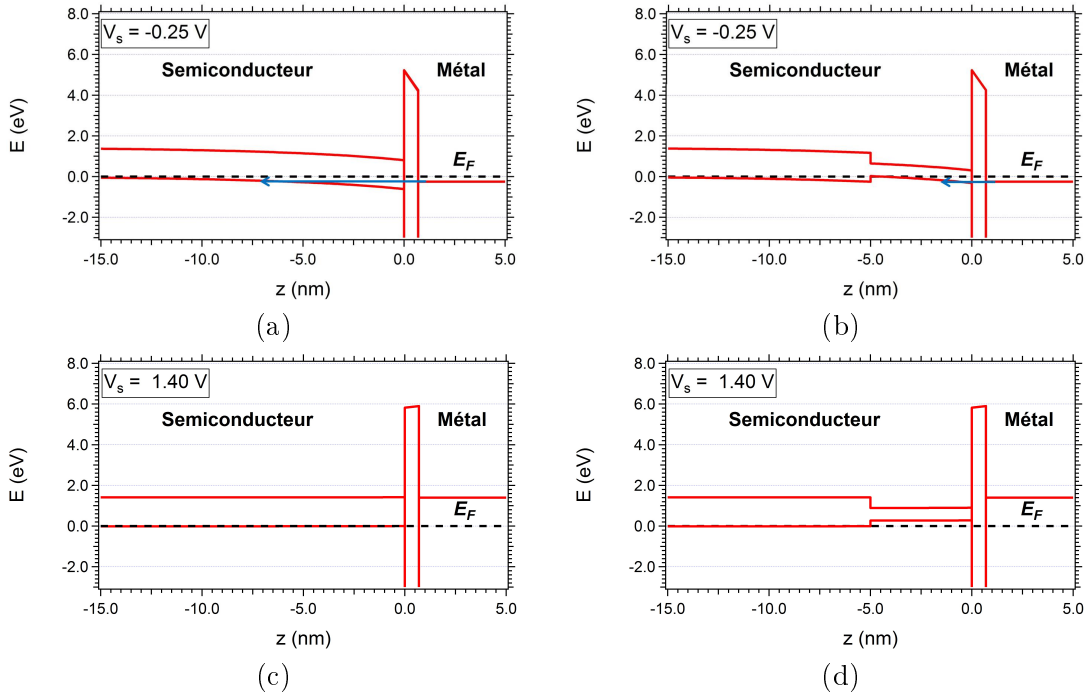


FIGURE 2.26 – *Courbure de bande calculée pour la surface InP(110) (type p - N_A=10^{18} cm^{-3})(a, c) et pour une boîte quantique InAsP (b, d), à deux tensions différentes : -0.25V (a, b) et 1.4V (c,d). Nous supposons que la courbure de bande à travers la boîte quantique peut être approchée par la courbure calculée pour la surface InP(110). Nous supposons que la profondeur de la boîte quantique est de 5 nm.*

nous avons examiné s'il est pertinent pour les boîtes quantiques clivées InAsP/InP.

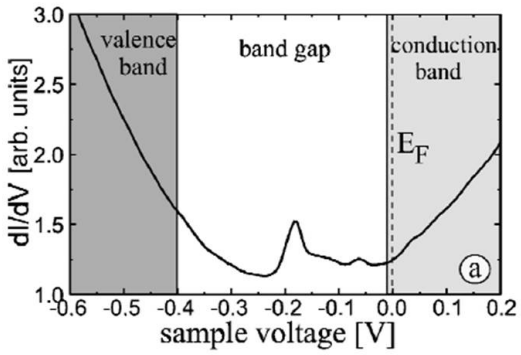


FIGURE 2.27 – *Mesure de conductance différentielle à la surface InAs(110) (type n dégénéré, N_D=2.10^{16} cm^{-3}). Des pics de conductance différentielle apparaissent au-dessus de -0.2V, révélant la présence d'états localisés sous la pointe. D'après Dombrowski et al. [111].*

Avec le logiciel Semitip, nous avons simulé la courbure de bande à la surface InAs(110), de type *n* (N_D=2.10^{16} cm^{-3}), en fonction de la tension appliquée à l'échantillon, à T=8K (Fig. 2.28). Nous avons supposé que le semiconducteur est dégénéré, comme Dombrowski *et al.*, en raison de la grande masse effective des trous lourds de l'InAs. Le niveau de Fermi est situé 15 meV au-dessus du minimum de la bande de conduction. Dans

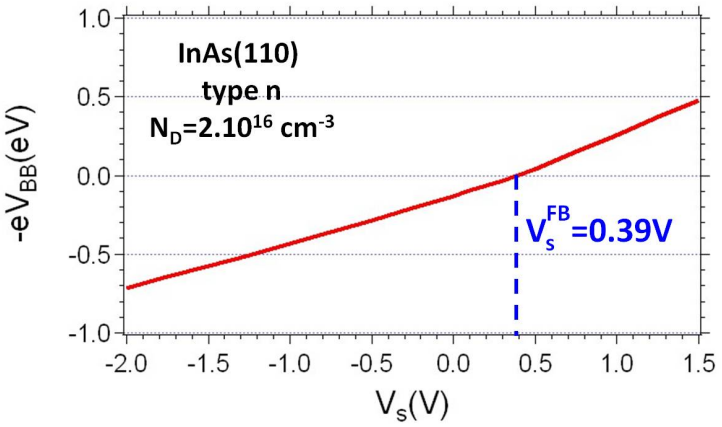


FIGURE 2.28 – *Courbure de bandes $-eV_{BB}$ en fonction de la tension V_s à la surface InAs(110) (type n - N_D=2.10^{16} cm^{-3}), d'après des simulations réalisées avec Semitip (T=8K). La tension de bandes plates est de 0.39V.*

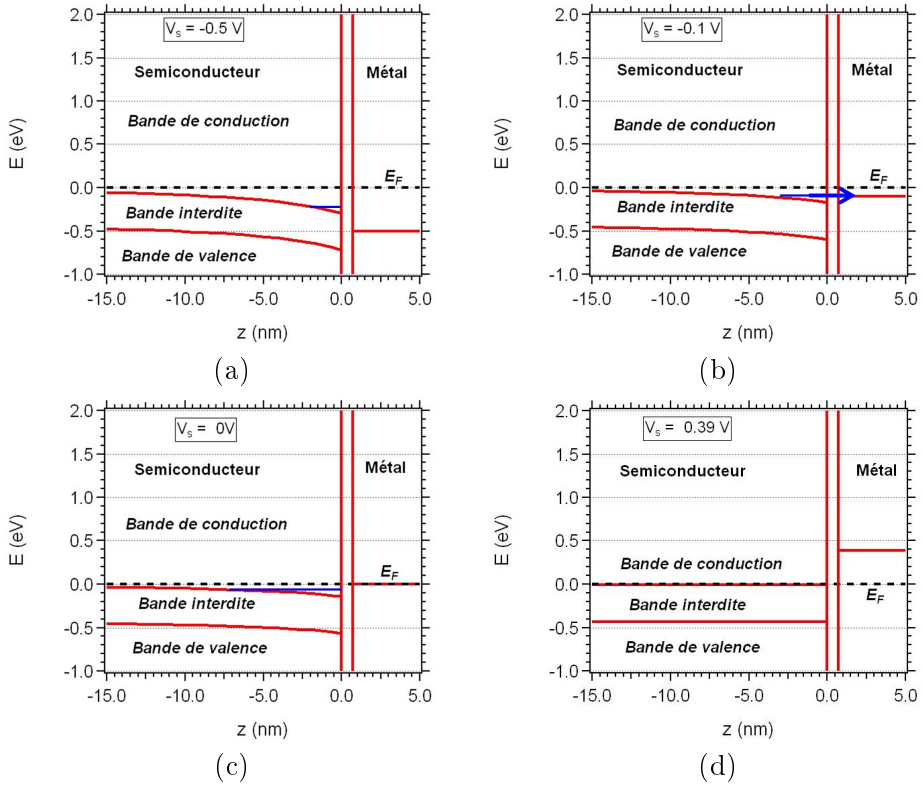
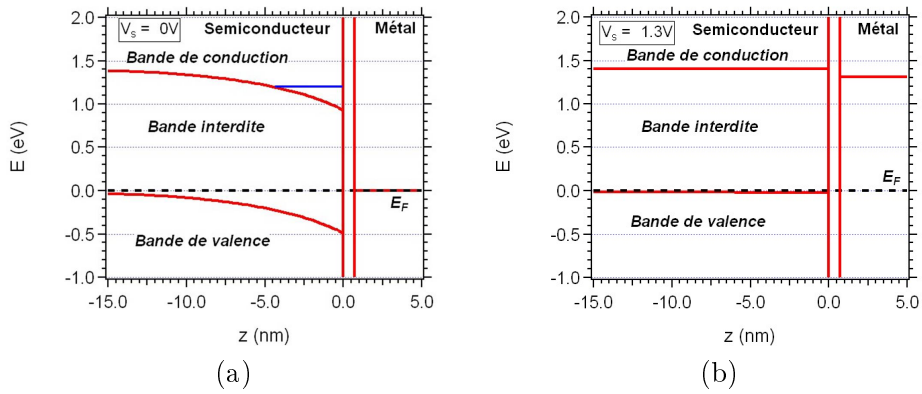


FIGURE 2.29 – *Courbure de bande à la surface InAs(110) (a-d) (type n - N_D=2.10^{16} cm^{-3}) à différentes tensions V_s ((a) $V_s = -0.5V$; (b) $V_s = -0.1V$; (c) $V_s = 0V$ (d) ; $V_s = V_s^{FB} = 0.39V$). La formation de niveaux localisés sous la pointe est illustrée de manière qualitative par un unique niveau (trait bleu).*

ces conditions, la tension de bande plates est $V_s^{FB} = 0.39V$. Pour $V_s < 0.39V$, la courbure de bande est donc négative, créant un puits de potentiel sous la pointe. D'après nos simulations, l'extension latérale de ce puits de potentiel est de 20 nm pour une profondeur de 10 nm et dépend peu de la tension appliquée. Pour $-0.5V < V_s < 0V$, la "profondeur"

du puits (égale en valeur absolue à la courbure de bande) est comprise entre 0.29 et 0.13 eV. Le confinement tridimensionnel de ce puits induit la formation d'états localisés dans la bande de conduction (Fig. 2.29(a-c)), d'où le nom de "boîte quantique induite par la pointe" [9]. Pour que ces états localisés puissent être identifiés dans les mesures de conductance différentielle, le niveau du Fermi de la pointe $E_F - eV_s$ doit être à l'énergie du niveau localisé. Dans le cas particulier de la surface InAs(110), nos calculs montrent que ce n'est possible que si $-0.2V < V_s < -0.05V$. La figure 2.29(b) illustre de manière qualitative, pour $V_s = -0.1V$, l'effet tunnel des électrons de la pointe vers un état localisé induit par la courbure de bande, mesuré par Dombrowski *et al.*.



(a) (b)

FIGURE 2.30 – *Courbure de bande à la surface InP(110) (type p - N_A=10^{18} cm^{-3}). (a) $V_s = 0V$ - des niveaux localisés peuvent apparaître à la surface InP(110), mais ne contribuent pas au courant tunnel. (b) $V_s = V_s^{FB} = 1.3V$ - Le niveau de Fermi de la pointe est proche du minimum de la bande de conduction, mais la courbure de bande est nulle, et n'induit pas la formation d'états localisés.*

Dans le cas de la surface InP(110) ou GaAs(110), l'énergie des états localisés est supérieure au niveau de Fermi, donc ils ne sont pas identifiables dans les courbes de spectroscopie. Le cas particulier de la surface InP(110), de type p (N_A=10^{18} cm^{-3}), à T=4K, est présenté dans la figure 2.30.

Dans le cas d'une boîte quantique clivée InAsP/InP, le puits de potentiel sous la pointe provient à la fois de l'hétérostructure et de la courbure de bandes. Pour évaluer l'importance relative des deux contributions, nous introduisons la courbure de bande effective V_{BB}^{eff} qui quantifie l'impact de la courbure de bande sur la boîte quantique (Fig. 2.31). Seule la courbure de bande dans la direction axiale (i.e. correspondant à la profondeur de la boîte quantique) est prise en compte car elle est plus confinante que la courbure de bande dans la direction radiale.

Nous avons calculé V_{BB}^{eff} en fonction de la profondeur de la boîte quantique, pour un échantillon de type p (N_A=10^{18} cm^{-3}), pour différentes tensions proches des tensions de mesure des pics de conductance différentielle (Fig. 2.32). Pour $V_s > 0.75V$, $-eV_{BB}^{eff}$ est toujours inférieure, en valeur absolue, à 0.17eV, ce qui est significativement plus petit que le décalage de bande de conduction entre InAsP et InP (environ 0.65eV). Il apparaît également que les effets de courbure de bande sont plus prononcés sur les boîtes quantiques clivées les plus profondes.

9. Comme il n'y a pas d'états dans la bande interdite sur les surfaces (110) des semiconducteurs III-V, les bandes ne sont pas courbées à la surface loin de la pointe : le puits de potentiel créé conduit bien à un confinement tridimensionnel semblable à celui d'une boîte quantique.

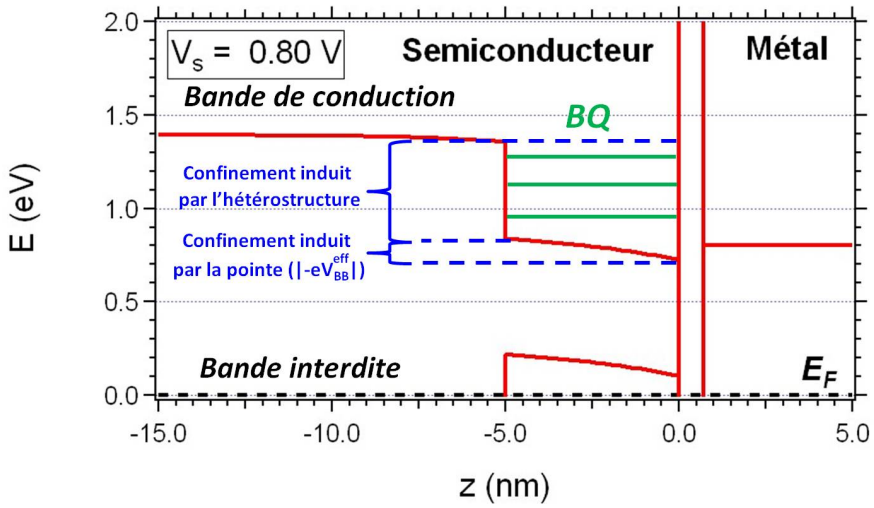


FIGURE 2.31 – *Profil de potentiel d'une boîte quantique clivée InAsP/InP (type p - N_A=10^{18} cm^{-3}), à $V_s = 0.8V$. Le confinement de la boîte quantique quantique clivée provient à la fois de l'hétérostructure InAsP/InP et de la courbure de bande induite par la pointe.*

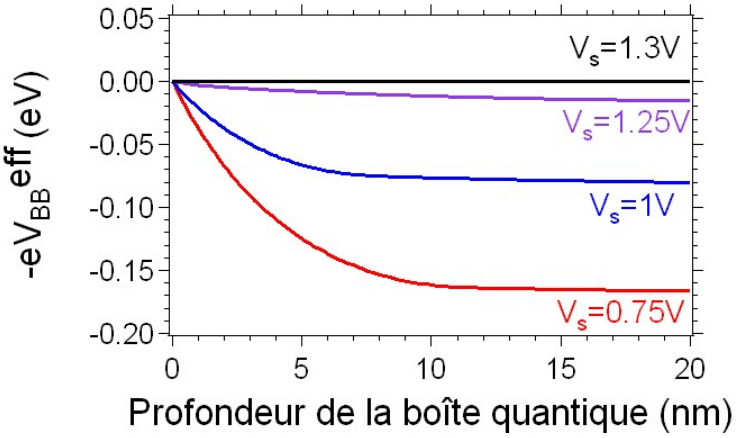


FIGURE 2.32 – *Courbure de bande effective V_{BB}^{eff} en fonction de la profondeur de la boîte quantique.*

Il est donc raisonnable de considérer que les pics de conductance différentielle révèlent bien la structure électronique de l'hétérostructure InAsP/InP. Nous considérons par la suite les effets de courbure de bande comme une perturbation du potentiel de l'hétérostructure InAsP/InP qui affecte les mesures par un effet de "bras de levier".

Effet de bras de levier

Nous avons vu dans la partie 2.3.3 que les effets de courbure de bandes conduisent à une surestimation de la bande interdite de l'InP. De la même manière, la différence de tensions entre deux pics de conductance différentielle ne correspond pas exactement à l'écart énergétique entre les niveaux localisés de la boîte quantique.

Nous avons quantifié cet effet en calculant la courbure de bande $-eV_{BB}^{eff}$ en fonction de la tension V_s (Fig. 2.33). Entre 0.8 et 1.3V, la courbure de bande $-eV_{BB}^{eff}$ varie de -0.16eV

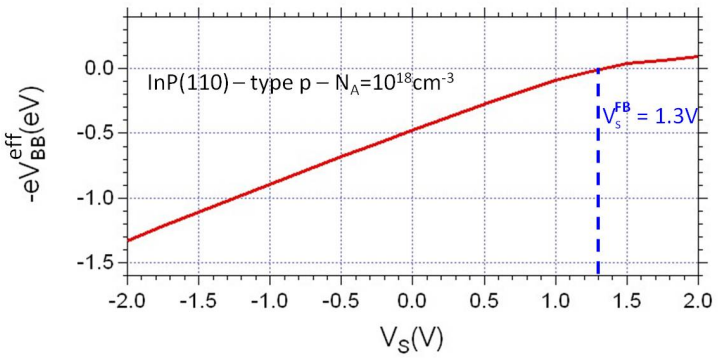


FIGURE 2.33 – *Courbure de bande effective* $-eV_{BB}^{eff}$ *en fonction de la tension de l'échantillon* V_s*, pour une boîte quantique de 5nm de profondeur, dans le cas d'un échantillon de type p (*N_A*=*$10^{18}cm^{-3}$*). La tension de bande plates* V_s^{FB} *est de 1.3V.*

à 0eV, de manière linéaire. A une plage de tension de 0.5 V correspond un écart énergie de seulement 0.34 eV : l'écart en énergie correspond donc à 68% de l'écart en tension.

2.4.5 Etude des fonctions d'onde des boîtes quantiques clivées

Variation de l'intensité des pics de conductance différentielle

Nous montrons dans cette partie que la spectroscopie à effet tunnel permet d'obtenir des images des fonctions d'onde des boîtes quantiques clivées.

La figure 2.34 présente différentes courbes de spectroscopie obtenues à différentes positions de la pointe à la surface de l'échantillon. Les différents pics de conductance différentielle sont observés aux différentes positions de la même boîte quantique (courbes noire, rouge et verte) ; mais les intensités des pics changent selon l'emplacement de la pointe au-dessus de la boîte. Ainsi, le pic à 1.024V est visible sur les courbes verte et rouge, mais pas sur la courbe noire.

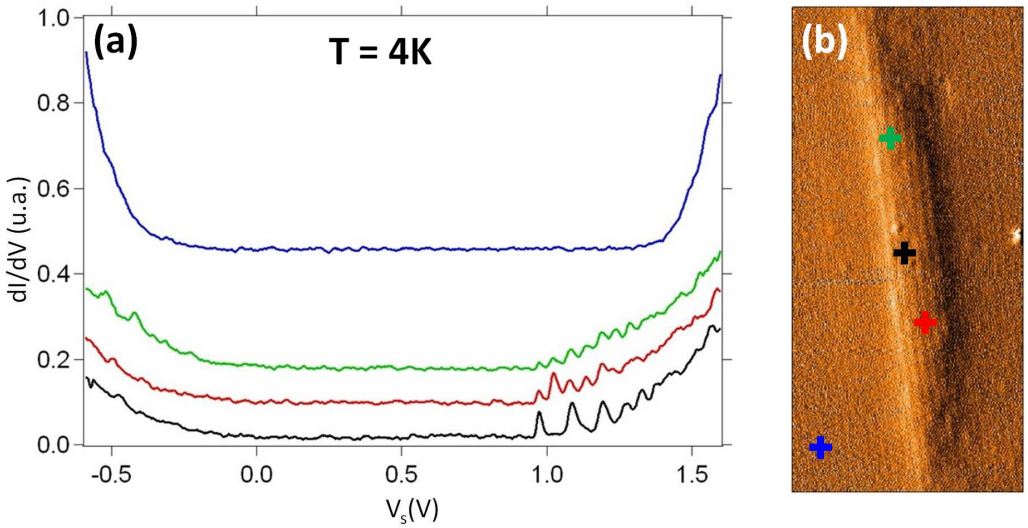


FIGURE 2.34 – *(a) Spectroscopies mesurées sur la surface InP(110) (bleu) et en différents points d'une même boîte quantique (vert, rouge, noir), par la suite notée BQ_2. Les courbes sont décalées verticalement par souci de clarté. (b) Image en courant de la boîte quantique (16 nm×32 nm), avec la position des mesures présentées en (a).*

L'intensité des pics de conductance différentielle est proportionnelle à la densité d'états locale, qui est égale, dans le cas particulier d'un état propre d'une boîte quantique, à la densité de probabilité de présence de l'électron. Les variations spatiales des intensités des pics reflètent donc les variations spatiales du carré du module de la fonction d'onde Ψ associée à l'état électronique mesuré [10]

$$\frac{dI(x,y,V_s)}{dV} \propto |\Psi(x,y,E_F - eV_s)|^2 \tag{2.9}$$

Soulignons que la distance pointe-échantillon varie entre les différentes mesures de conductance différentielle. Il a été proposé de comparer $\frac{dI(V_s)/dV}{I/V_s}$ [93] et non $\mathrm{dI}(V_s)/\mathrm{dV}$ pour s'affranchir de ce phénomène. Cependant, nous pensons qu'il est plus judicieux de considérer directement les données $\mathrm{dI}(V_s)/\mathrm{dV}$ car cette renormalisation requiert un lissage des données qui est susceptible de modifier les pics de conductance différentielle.

10. Plus précisément, il s'agit du carré du module de la fonction enveloppe.

Cartographies de conductance différentielle

Des mesures de grille, dont le principe a été présenté page 38, ont été réalisées sur trois boîtes quantiques notées BQ_1, BQ_2 et BQ_3, avec pour point de consigne (1.7V , 300pA). Les caractéristiques structurales des trois boîtes quantiques sont résumées dans le tableau 2.1.

BQ	BQ_1	BQ_2	BQ_3
Taille latérale apparente - base (nm)	42	30	32
Taille latérale apparente - sommet (nm)	19	15	18
Hauteur (nm)	5.8±0.2	3.8±0.2	6.0±0.2
ΔZ (pm)(1.7V, 300 pA)	320	200	230

Tableau 2.1 – *Caractéristiques structurales des boîtes quantiques BQ_1, BQ_2 et BQ_3.*

Les niveaux électroniques des boîtes quantiques ont été identifiés par des nombres quantiques. Nous avons choisi trois nombres quantiques (n m p), correspondant respectivement au nombre de nœuds azimutaux, radiaux et axiaux (Fig. 2.35). Nous supposons pour cela que les boîtes quantiques peuvent être bien décrites par un cylindre tronqué, et que les boîtes quantiques ont une forme arrondie sous la surface.

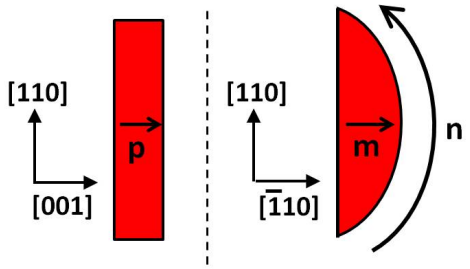


FIGURE 2.35 – *Définition des nombres quantiques (n m p), correspondant respectivement au nombre de nœuds azimutaux, radiaux et axiaux.*

Le choix d'autres nombres quantiques, associés aux trois directions [110], [$\bar{1}$10] et [001] est également possible : les deux systèmes sont deux manières différentes de décrire les mêmes fonctions d'onde. Nous avons choisi le système qui nous semble le plus pertinent pour décrire l'ensemble des niveaux électroniques des trois boîtes quantiques BQ_1, BQ_2 et BQ_3. En particulier, le nombre quantique radial permet de bien décrire le niveau (0 1 0) de BQ_3(page 66).

La figure 2.36 présente une image topographique de BQ_1 (Fig. 2.36(a)) et des cartographies dI(V_s)/dV extraites de la grille de mesure (Fig. 2.36(b-k)). Chaque cartographie correspond à un pic de conductance différentielle de la boîte quantique. La figure 2.36(b) présente le niveau fondamental de la boîte quantique (i.e. celui dont la tension est la plus faible). Le module carré de la fonction d'onde présente un seul lobe, centré au milieu de la boîte. Il est légèrement allongé dans la direction latérale [110]. Les niveaux excités présentent un nombre croissant de lobes suivant la direction latérale [110] (Fig. 2.36(c-g)). Il s'agit des niveaux (n 0 0) correspondant au nombre quantique azimutal, qui apparaissent à la surface ($\bar{1}$10) en raison de la faible profondeur de la boîte quantique clivée.

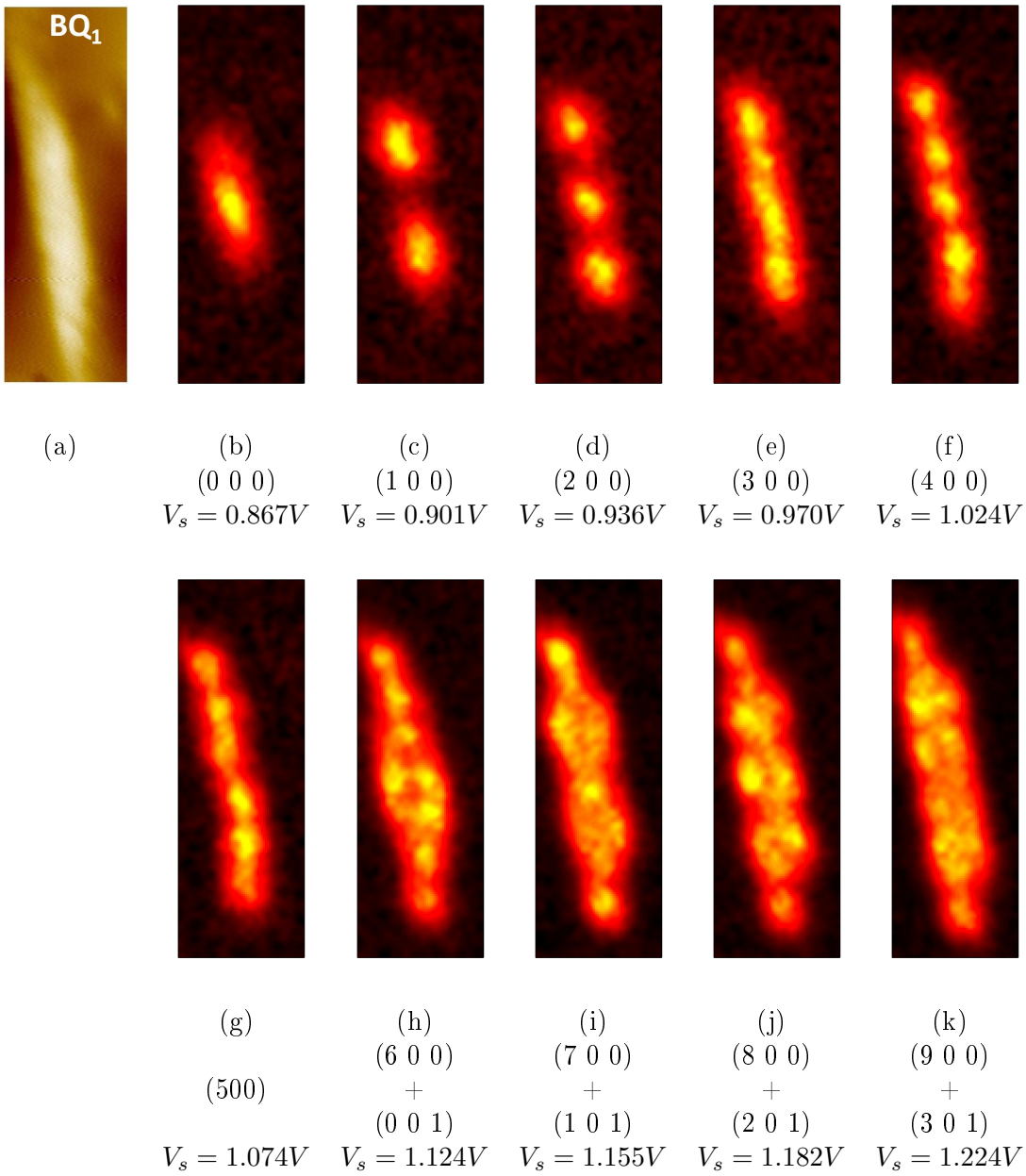


FIGURE 2.36 – *Image topographique (a) et cartographies de conductance différentielle (b-k) obtenues sur BQ_1 à différentes tensions (15 nm×45 nm), à T=4K. Le point de consigne est (1.7V, 300pA). Pour les images (b-k), une interpolation spatiale a été effectuée à partir des données brutes obtenues avec une résolution de 0.7 nm. Echelle de couleur arbitraire.*

Aux tensions les plus élevées (Fig. 2.36(h-k)), les cartographies dI(V_s)/dV montrent une structure complexe, que nous interprétons comme l'observation simultanée de plusieurs niveaux non résolus en énergie : un niveau (n 0 0) avec un grand nombre de lobes suivant la direction latérale [110], et un niveau (n' 0 1) avec un nœud dans la direction de croissance [001]. Les images reproduisent la grande extension latérale des fonctions d'onde du niveau (n 0 0) et la grande extension suivant la direction de croissance du niveau (n' 0 1).

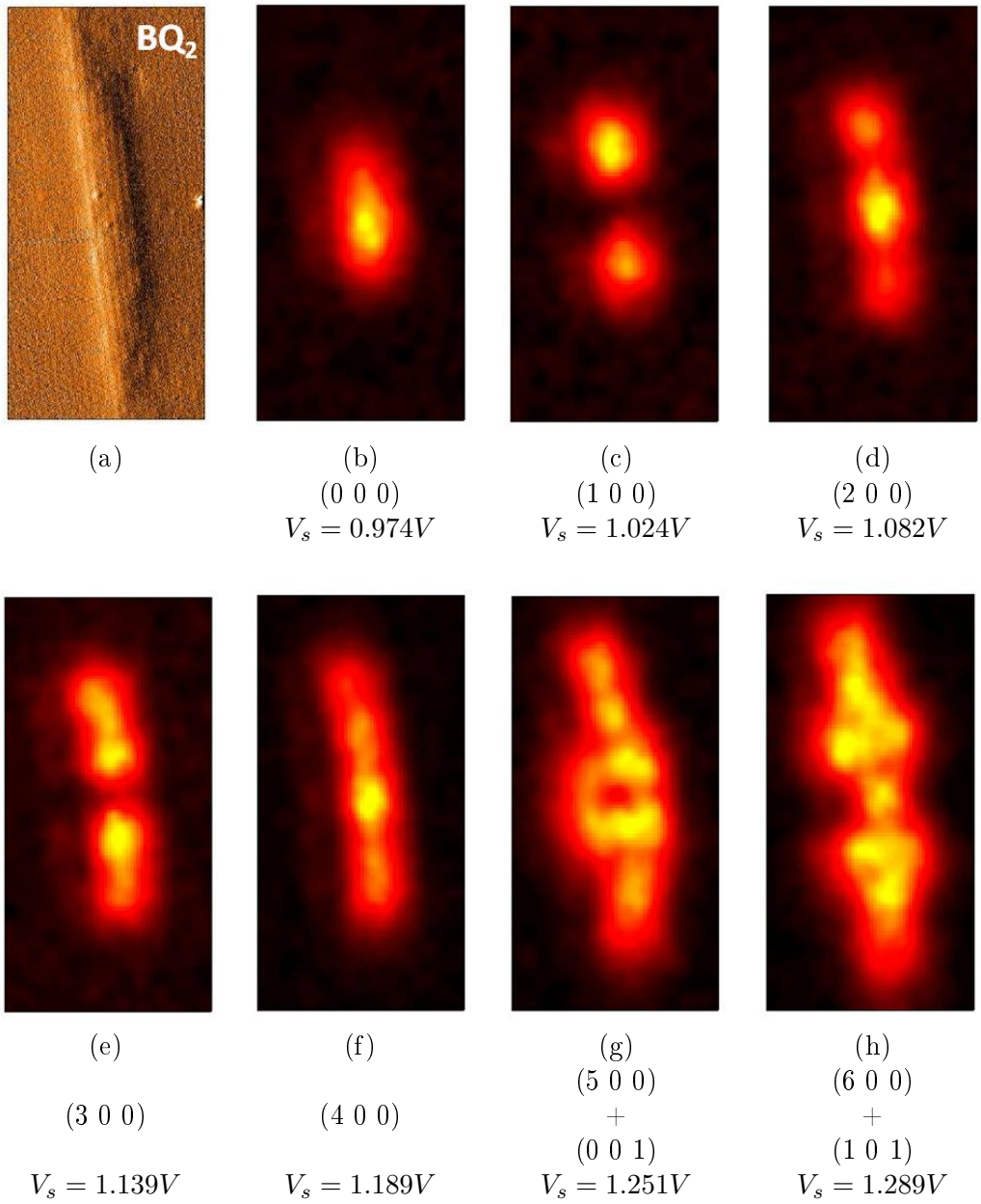


FIGURE 2.37 – *Image en courant de BQ_2 (a) et cartographies de conductance différentielle à différentes tensions (16 nm×32 nm), à T=4K. Une interpolation spatiale a été effectuée à partir des données brutes obtenus avec une résolution de 0.75 nm. Echelle de couleur arbitraire.*

Nous avons observé les mêmes caractéristiques sur la boîte quantique BQ_2, dont les cartographies dI(V_s)/dV sont présentées dans la figure 2.37 : les premiers niveaux sont indexés (n 0 0) (Fig. 2.37(a-e)), et les niveaux suivants (Fig. 2.37(f-g)) sont la superposition de niveaux (n 0 0) et (n' 0 1).

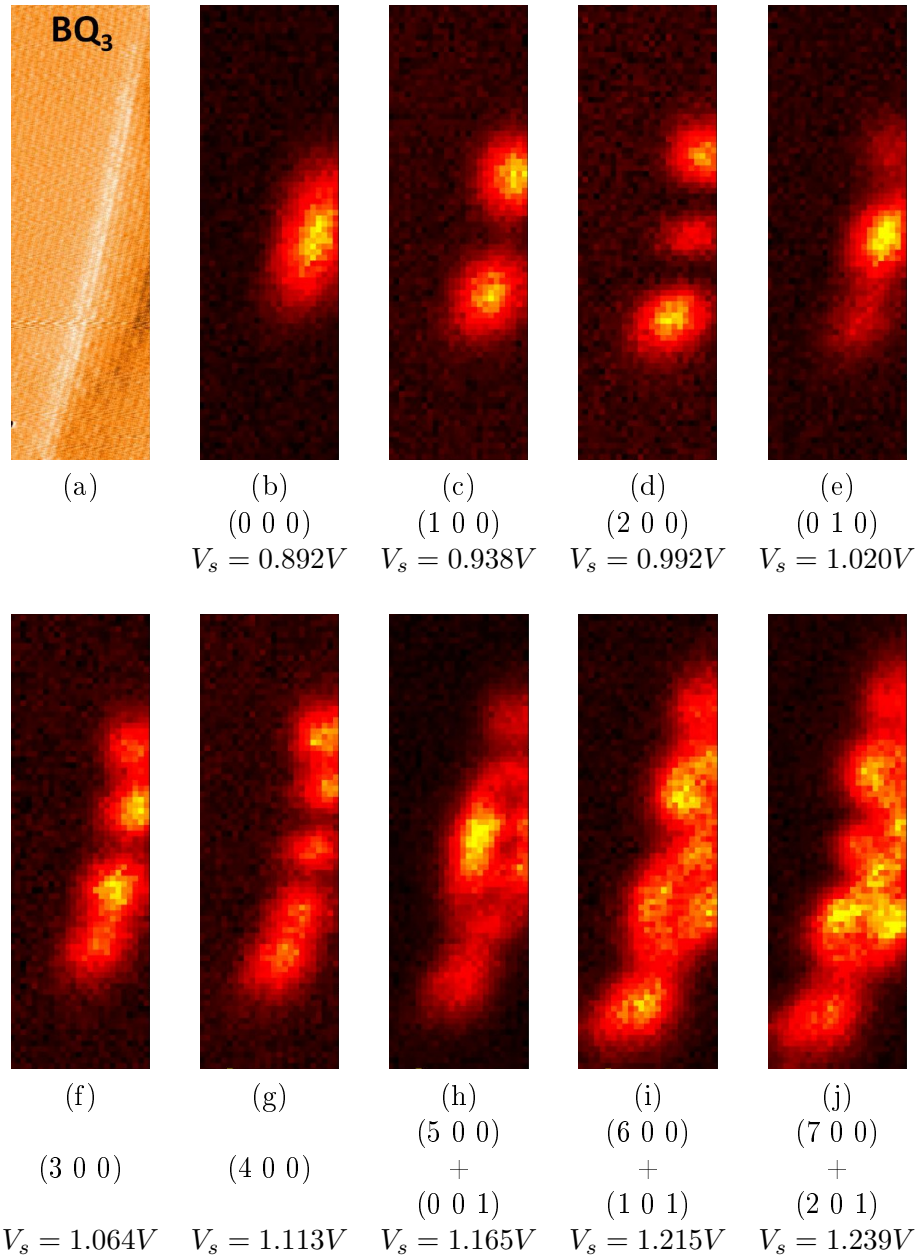


FIGURE 2.38 – *Image en courant (a) et cartographies de conductance différentielle (b-j) mesurées sur BQ_3 à différentes tensions (11.7 nm×37.6 nm), à T=4K. Le point de consigne est (1.7V, 300pA). Données brutes (sans interpolation) : la résolution spatiale est de 0.5 nm. Une partie de la boîte quantique n'apparaît pas sur les images à cause de la dérive induite par la relaxation incomplète des variations de tensions d'offset appliquées au tube piézoélectrique.*

Les mesures obtenues sur la boîte quantique BQ_3 présentent une particularité (Fig. 2.38) : un niveau avec trois lobes (dont un lobe central très intense, voir Fig. 2.38(e)) apparaît entre les niveaux (2 0 0) et (3 0 0), pour $V_s = 1.020V$. Nous interprétons ce niveau comme le niveau (0 1 0), qui apparaît dans cette boîte très probablement en raison de sa plus grande profondeur. Les deux lobes latéraux sont les deux extrémités d'un même lobe sous-jacent. Nous pouvons aussi constater que le lobe central du niveau (2 0 0) de BQ_3 est

beaucoup moins intense, par rapport au niveau (2 0 0) de BQ_1 et BQ_2, car il est moins proche de la surface. Ces observations sur la boîte quantique BQ_3 justifient le choix des nombres quantiques radial et azimutal pour décrire le confinement dans le plan (001).

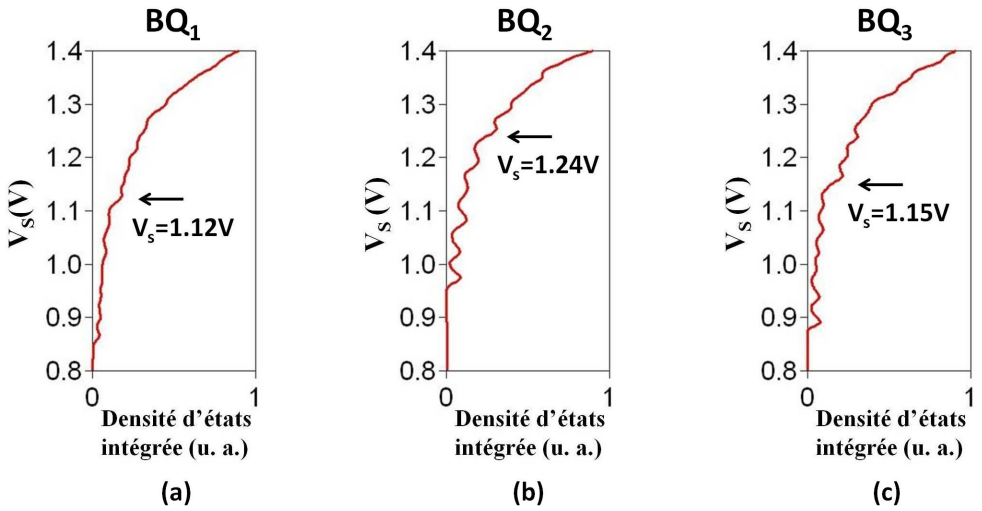
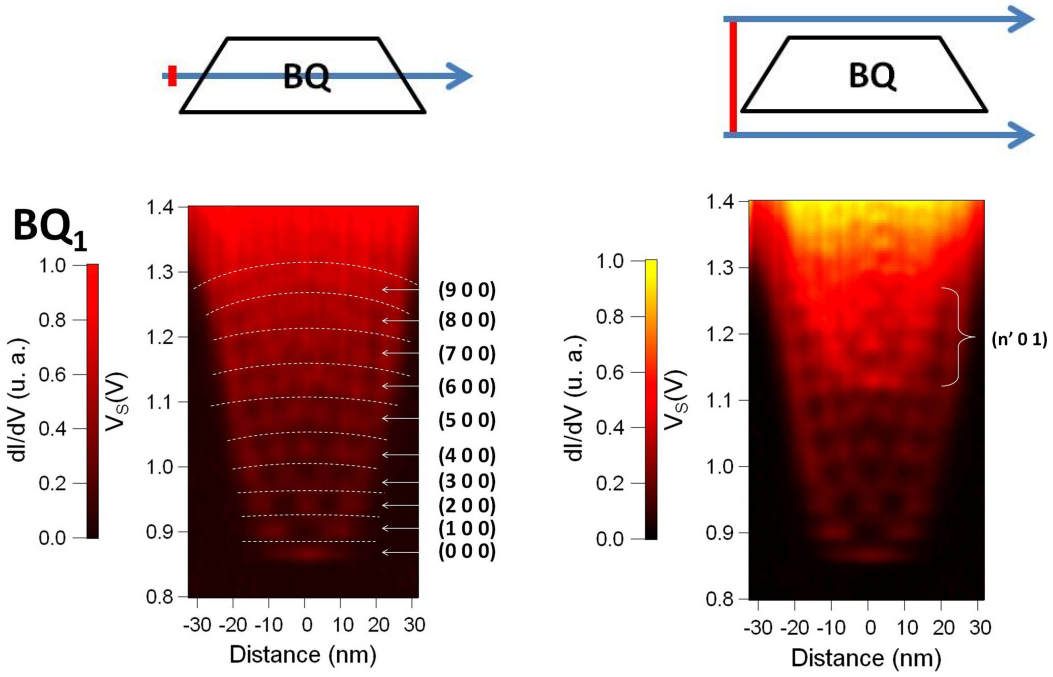


FIGURE 2.39 – *Intégration spatiale des mesures $dI(V_s)/dV$ des boîtes quantiques BQ_1 (a), BQ_2 (b) et BQ_3 (c). En raison de la largeur des niveaux (30 meV) et de leur légère dépendance en tension, les pics se recouvrent. Pour les trois boîtes, une marche apparaît à haute tension, respectivement à $V_s = 1.12V\,(BQ_1)$, $V_s = 1.24V\,(BQ_2)$ et $V_s = 1.15V\,(BQ_3)$.*

Afin d'appuyer notre interprétation des cartographies de conductance différentielle, nous avons calculé la densité d'états intégrée $\sum_{(x,y)\in BQ} dI/dV(x, y, V_s)$ pour chacune des trois boîtes BQ_1, BQ_2 et BQ_3 (Fig. 2.39). On s'attend à ce que la densité d'états intégrée présente des pics de même intensité, chaque pic correspondant à un niveau de la boîte. En raison de la largeur des niveaux et de leur légère dépendance en tension, les pics se recouvrent. De plus, à haute tension ($V_s = 1.12V$ pour BQ_1, $V_s = 1.24V$ pour BQ_2, $V_s = 1.15V$ pour BQ_3), une marche nette apparaît. Cette marche correspond à l'apparition la nouvelle famille de niveaux électroniques (n' 0 1) qui se superposent aux niveaux (n 0 0).

Nous avons choisi de représenter les variations spatiales de densité d'états des boîtes quantiques sous une forme différente afin de mettre en évidence que cette nouvelle famille correspond bien aux niveaux (n' 0 1). La figure 2.40(a) présente la conductance différentielle de BQ_1 en fonction de la tension et de la distance le long de de la boîte (direction [110]). Les états visualisés sur la figure 2.36 sont identifiables sur la figure. L'analyse détaillée de ces images et des spectroscopies individuelles permet d'indexer les niveaux jusqu'à (9 0 0).

Pour rendre compte de la distribution spatiale bidimensionnelle des fonctions d'ondes, comparons les figures 2.40(a) et 2.40(b) ; sur la figure 2.40(b), la conductance différentielle de BQ_1 est moyennée sur une largeur de 10 nm dans la direction de croissance. Alors que seuls les niveaux (n 0 0) apparaissent sur la figure 2.40(a), les deux familles (n 0 0) et (n' 0 1) apparaissent sur 2.40(b), ce qui soutient notre interprétation des cartographies obtenues à haute tension.



(a) (b)

FIGURE 2.40 – *Conductance différentielle en fonction de la tension et de la distance latérale le long de la boîte quantique BQ_1. L'image (a) a été calculée à partir d'un profil à travers la boîte quantique. Le calcul de l'image (b) a été fait à partir d'un profil moyenné selon la direction de croissance. Les niveaux (n 0 0) sont visibles sur (a) et (b) ; les niveaux (n' 0 1), qui présentent un nœud dans la direction de croissance, ne sont visibles que sur (b).*

De la même manière, les niveaux de la boîte quantique BQ_2 sont identifiables sur la figure 2.41(a-b). Les niveaux (n 0 0) (0 $\leq$n$\leq$5) sont visibles sur la figure 2.41(a) ; les niveaux (n' 0 1) apparaissent sur la figure 2.41(b), au-dessus de 1.25 V.

Les mêmes caractéristiques sont présentes sur la figure 2.41(c-d), qui correspond à BQ_3 : les niveaux (n' 0 1), qui ne sont pas clairement visibles sur 2.41(c), sont mis en évidence sur 2.41(d) pour $V_s > 1.15V$. Le niveau (0 1 0), déjà commenté précédemment, apparaît pour $V_s = 1.020V$.

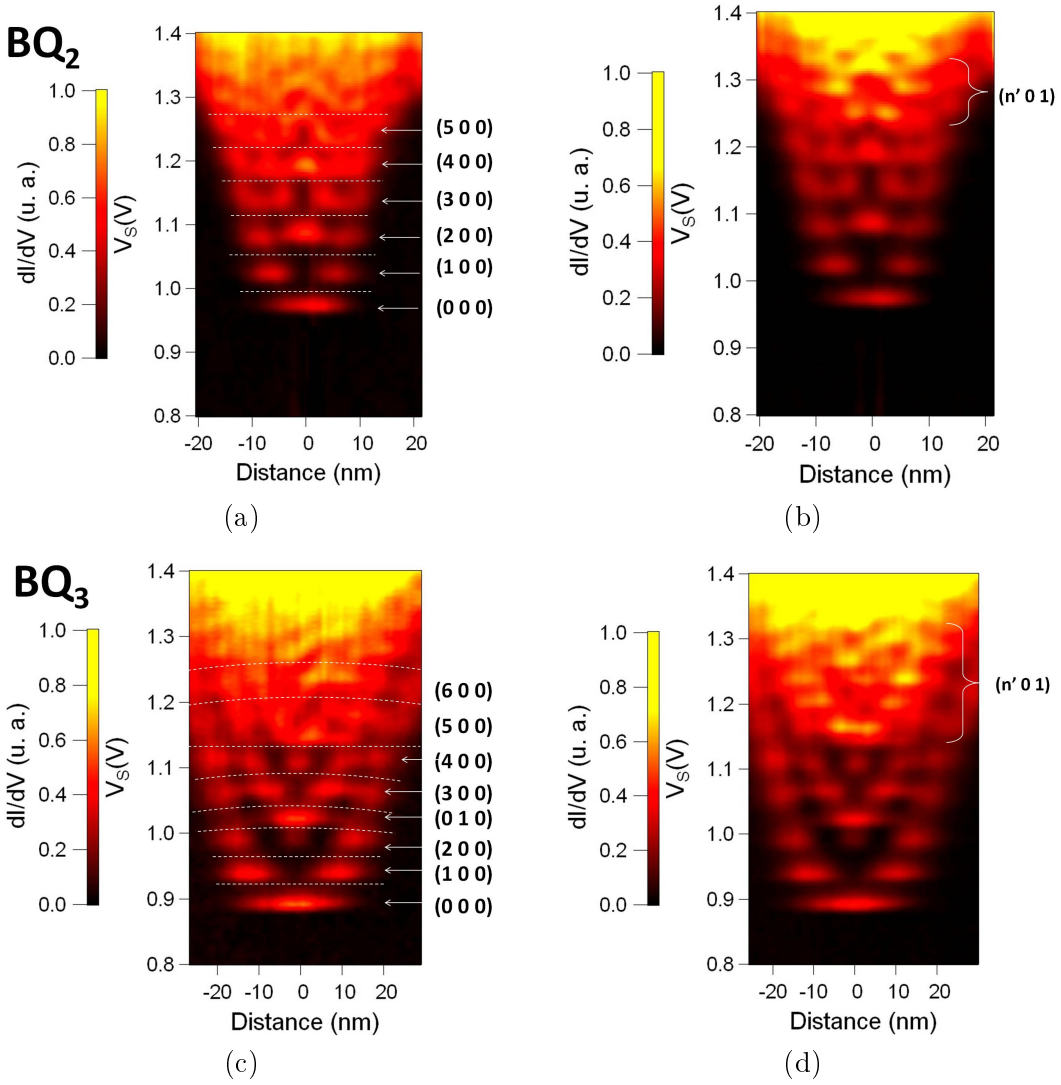


FIGURE 2.41 – *Conductance différentielle en fonction de la tension et de la distance latérale des boîtes quantiques BQ_2 (a-b) et BQ_3 (c-d). Les images (a) et (c) ont été obtenues à partir d'un profil à travers la boîte quantique. Les images (b) et (d) ont été obtenues à partir de profils moyennés selon la direction de croissance. Les différents niveaux (n m p) sont indiqués. L'identification du niveau (6 0 0) de BQ_2 et des niveaux (6 0 0) et (7 0 0) de BQ_3 a été confirmée par l'analyse détaillée de spectroscopies individuelles.*

Ecart en énergie des niveaux électroniques

La figure 2.42 présente l'énergie des différents niveaux électroniques (n m p) de BQ_1, BQ_2 et BQ_3 en fonction de leurs nombres quantiques n et p. Les niveaux ont été identifiés sur les courbes de spectroscopie, sur les courbes de densité d'états intégrée présentée dans la figure 2.39 et sur les images de la figure 2.40. Les barres d'erreurs sont estimées à partir de la résolution en tension des courbes de spectroscopie et de la variation spatiale de la tension des pics pour un niveau considéré.

Cette figure met en évidence une très forte similarité des trois boîtes quantiques étudiées. Pour chaque boîte quantique, les niveaux (n 0 0) sont quasi-équidistants. Ce comportement est typique de l'oscillateur harmonique, dont le potentiel est parabolique.

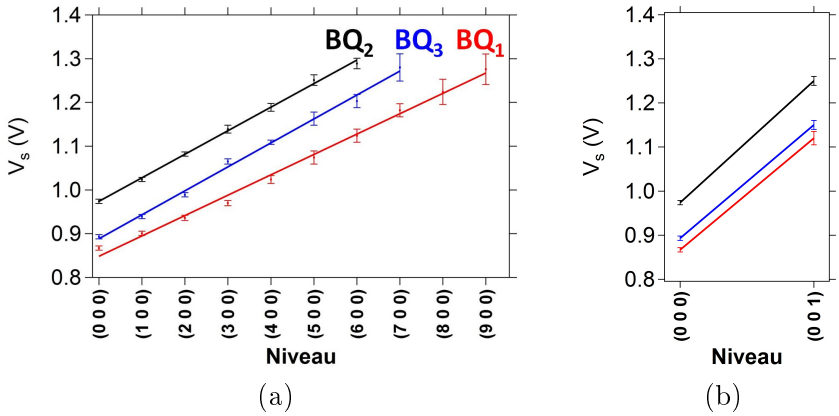


FIGURE 2.42 – *Energie des niveaux électroniques (n m p) de BQ_1 (rouge), BQ_2 (noir) et BQ_3 (bleu) en fonction de leurs nombres quantiques n (associé à la direction [110])(a) et p (associé à la direction [$\bar{1}$10])(b). Les différents niveaux ont été identifiés sur les spectroscopies individuelles, sur les courbes de densité d'états intégrée et sur les images présentées dans les figures 2.40 et 2.41.*

Nous nous sommes donc interrogés sur un éventuel gradient de composition au sein de la boîte qui conduirait à un potentiel latéral progressif. Les inhomogénéités de composition au sein de la boîte quantique nous paraissent trop faibles pour donner un profil de bande progressif : la teneur en arsenic est de 80 ±5% dans la boîte quantique. De plus, la présence d'un fort champs piézoélectrique est peu probable, car la contrainte résiduelle après clivage est particulièrement faible dans le cas des boîtes quantiques InAsP/InP. Nous pensons donc que c'est la forme de la boîte quantique, notamment les facettes latérales, qui peuvent rendre compte de ce potentiel latéral parabolique.

La pente de chaque droite de la figure 2.42(a) donne l'écart moyen entre deux niveaux (n 0 0) consécutifs. Comme cela est résumé dans le tableau 2.2, cet écart est de 42 ± 9 mV pour BQ_1, de 53 ± 9 mV pour BQ_2 et de 55 ± 15 mV pour BQ_3. Ces mesures doivent être corrigées des effets de courbure de bande, qui, nous l'avons vu dans la section 2.4.4, conduisent à surestimer les mesures. Les écarts entre niveaux (n 0 0), respectivement de 42, 53 et 55 mV pour BQ_1, BQ_2 et BQ_3, correspondent à des écarts en énergie de 29, 36 et 37 meV. De même, les écarts entre (0 0 0) et (0 0 1) sont de 253 mV pour BQ_1, 276 mV pour BQ_2 et 257 mV pour BQ_3, correspondent respectivement à un écart corrigé de 172 meV, 188 meV et 175 meV.

Corrélation entre les propriétés électroniques et structurales des boîtes quantiques

Les mesures obtenues sur trois boîtes quantiques différentes nous permettent d'établir des liens de corrélation entre les propriétés électroniques et structurales. Les caractéristiques des trois boîtes étudiées sont résumées dans le tableau 2.2. Les boîtes quantiques BQ_1 et BQ_3 ont quasiment la même hauteur, et une largeur différente, alors que les boîtes quantiques BQ_2 et BQ_3 ont une largeur identique pour des hauteurs différentes.

Nous constatons que les niveaux (0 0 0) de BQ_1 et BQ_3, qui ont la même hauteur, apparaissent à des tensions très proches (resp. 0.867V et 0.893V). Nous en déduisons que l'énergie du niveau fondamental d'une boîte quantique clivée dépend principalement de la

BQ	BQ_1	BQ_2	BQ_3
Taille latérale apparente - base (nm)	42	30	32
Taille latérale apparente - sommet (nm)	19	15	18
Hauteur (nm)	5.8±0.2	3.8±0.2	6.0±0.2
ΔZ (pm)(1.7 V, 300 pA)	320	200	230
Tension du niveau fondamental	0.867V	0.974V	0.893V
Ecart moyen entre les niveaux (n 0 0) (meV)	42±1	53±1	55±1
Ecart moyen corrigé entre les niveaux (n 0 0 (meV)	29±1	36±1	37±1
Ecart entre (0 0 0) et (0 0 1) (meV)	253±8	276±7	257±7
Ecart corrigé entre (0 0 0) et (0 0 1) (meV)	172±6	188±5	175±5

Tableau 2.2 – *Caractéristiques des boîtes quantiques BQ_1, BQ_2 et BQ_3*

hauteur de la boîte, ainsi qu'il a été démontré pour les boîtes quantiques non clivées [47].

L'écart moyen entre les niveaux (n 0 0), qui est le même pour BQ_2 et BQ_3 (53-55 meV), est corrélé avec la largeur de la boîte : l'écart est d'autant plus petit que la boîte est haute. De même, l'écart entre les niveaux (0 0 0) et (0 0 1) est corrélé à la hauteur de la boîte : un petit écart correspond à une boîte de grande hauteur.

Ainsi, il apparaît expérimentalement que la hauteur de la boîte quantique détermine l'énergie du niveau fondamental et que la taille latérale de la boîte quantique est le principal déterminant du nombre de niveaux (n 0 0) confinés.

Simulation des fonctions d'onde

Principe des simulations

Nous avons effectué une simulation numérique des fonctions d'onde de la boîte quantique BQ_1 en utilisant le logiciel Comsol Multiphysics afin d'appuyer notre interprétation des cartographies dI/dV mesurées à hautes tensions. La simulation par éléments finis nous permet de reproduire qualitativement les résultats expérimentaux, à partir d'approximations raisonnables concernant la taille de la boîte quantique, la masse effective de l'InAs et le décalage des bandes de conduction. D'autres approches plus fines, prenant en compte la structure atomique du cristal par exemple [24, 25, 124], sont susceptibles de donner des résultats plus précis.

La figure 2.43 présente la géométrie utilisée pour la simulation. La boîte quantique clivée est entourée de la matrice InP d'une part et du vide d'autre part. La boîte quantique a une forme cylindrique avec pour base une ellipse tronquée. La hauteur de la boîte quantique (direction [001]) est de 5.9 nm. La profondeur et la largeur de la boîte quantique (correspondant respectivement aux directions $[1\bar{1}0]$ et [110]) sont de 5 nm et 56 nm.

Afin de rendre compte de l'écart constant observé entre les niveaux (n 0 0) consécutifs, nous avons choisi de décrire le potentiel latéral de la boîte quantique par un potentiel parabolique. Au centre de la boîte quantique clivée, au niveau de l'interface InAsP/vide, le potentiel est défini par l'énergie du minimum de la bande de conduction de l'$InAs_{0.8}P_{0.2}$, que nous prenons comme référence (E=0). Le potentiel augmente progressivement au sein de la boîte, de manière quadratique, pour atteindre à l'interface InAsP/InP l'énergie du minimum de la bande de conduction de l'InP. Ce paramètre est défini par le décalage des bandes de conduction de l'InP et de l'InAsP, qui dépend de la composition et de la

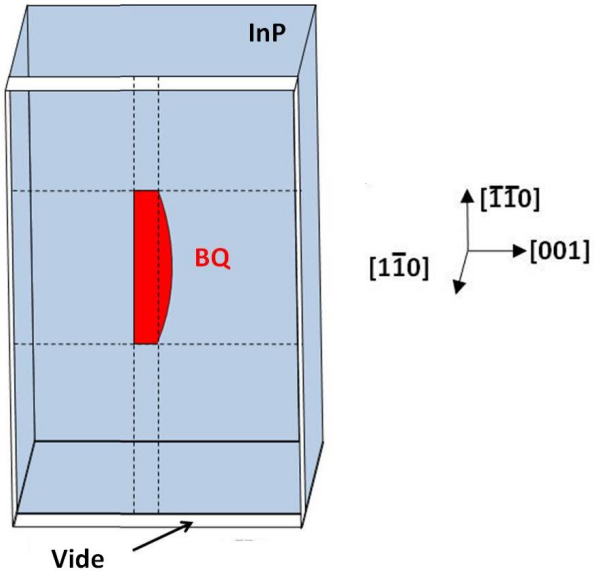


FIGURE 2.43 – *Schéma de la géométrie utilisée pour la simulation.*

contrainte de l'InAsP [22-26]. Nous utilisons par la suite la valeur de 0.65 eV.

Le potentiel du vide a été fixé à E = 5.05 eV. Cela correspond à l'affinité électronique de l'InP (4.4 eV), ajouté au décalage des bandes de conduction de InP et InAsP.

La non-parabolicité de la bande de conduction de l'InAs [23,125] nous a conduit à considérer une masse effective plus élevée que la masse effective au minimum de la bande de conduction (0.023 m_0 [23]). Nous avons choisi une masse effective de 0.1 m_0.

Nous avons choisi de ne pas prendre en compte les effets de courbure dans les simulations par simplicité, qui s'apparente à un "effet Stark confiné quantiquement" (QCSE pour *Quantum Confinement Stark Effect*). Cela nécessiterait d'introduire dans la simulation, pour chaque niveau, la courbure de bande à la tension du niveau considéré. Or, cette tension dépend elle-même de l'énergie du niveau électronique, calculée par la simulation. La prise en compte des effet de courbure de bandes requiert donc une approche auto-cohérente.

Enfin, nous négligeons les interactions entre porteurs de charges dans la boîte quantique. Plusieurs travaux ont montré que les caractéristiques des états d'une boîte quantique clivée sont profondément modifiées si la boîte contient plusieurs électrons [127-130] en raison des interactions coulombiennes entre les charges confinées dans la boîte quantique. L'analyse qui suit montre qu'en moyenne, la boîte quantique ne contient pas plus d'un électron en moyenne. En effet, nous avons déterminé l'occupation moyenne de la boîte quantique à partir de τ_{inj}, le temps moyen d'injection d'un électron dans la boîte, et de τ_{QD} la durée de vie de l'électron dans la boîte quantique. D'une part, le temps moyen d'injection d'un électron est directement relié au courant tunnel par $\tau_{inj} = \left|\frac{e}{I}\right|$. Dans nos conditions de mesures, le courant dans la boîte quantique est au maximum de 80 pA (courant à 1.4V pour une consigne à (1.7V, 300 pA)), ce qui donne τ_{inj}=2 ns. D'autre part, la durée de vie d'un état électronique d'une boîte quantique clivée InAsP/InP est d'environ 1 ns, à 4K. Au sein des boîtes quantiques clivées, les électrons se désexcitent en plusieurs étapes, détaillées dans la section 2.4.3. Nous supposons que la durée de vie d'un électron dans une boîte quantique clivée est déterminée par le processus de désex-

citation le plus lent, la transition inter-bande, qui est de l'ordre de 1 ns pour les boîtes quantiques non clivées [131] [11]. Par conséquent, l'occupation moyenne de la boîte est au plus de $\frac{\tau_{QD}}{\tau_{inj}} = 0.5$ électron. Il est donc justifié de considérer que les électrons sont injectés dans la boîte un par un. Le niveau dans lequel l'électron est injecté est lié à la probabilité de transmission à travers la barrière tunnel, qui dépend de manière exponentielle de la hauteur de la barrière de potentiel apparente (voir partie 2.1.3) : les niveaux de plus hautes énergies ont une probabilité beaucoup plus grande d'être peuplés.

Notons que les travaux de Maruccio *et al.* [128] portent sur des boîtes quantiques découplées du substrat via une barrière isolante, à même d'augmenter la durée de vie des états électroniques des boîtes et par conséquent l'occupation des boîtes quantiques par les électrons. Cependant, nos calculs de courbure de bande montrent que la boîte est chargée positivement : aux tensions proches de la tension de bandes plates, le niveau de Fermi, proche de la bande de valence de l'InP, est en-dessous des niveaux de trou de la boîte (Fig. 2.25, section 2.4.3). Ces niveaux de la bande de valence ne sont donc pas peuplés par les électrons. Des interactions électron-trou, ou entre trous, sont donc bien susceptibles de modifier les états électroniques de la boîte quantique. Nous avons négligé ces effets dans notre approche.

Résultats

La résolution numérique de l'équation de Schrödinger donne les énergies propres du système ainsi que les fonctions d'ondes associées. La figure 2.44 présente le carré du module de ces fonctions d'ondes ; à basse énergie, seuls des niveaux (n 0 0) apparaissent (Fig. 2.44(a-f)). A plus hautes énergies, les niveaux (n 0 0) et les niveaux (n' 0 1) coexistent (Fig. 2.44(g-n)).

L'écart moyen entre les niveaux (n 0 0) est de 34 meV. Etant donné les approximations que nous avons faites, ce résultat est cohérent avec la valeur de 29 meV que nous avons déduite de nos résultats expérimentaux en corrigeant les effets de courbure de bande (voir partie 2.4.5). De même, les niveaux (0 0 0) et (0 0 1) sont séparés de 204 meV, comparable à la valeur de 172 meV que nous avons calculée.

La figure 2.45 présente les fonctions d'onde mesurées à basses tensions sur BQ_1 et les simulations correspondantes. La forme générale des fonctions d'onde, et le nombre de lobes, sont en bon accord qualitatif. En raison du choix du potentiel harmonique, la simulation rend bien compte du faible étalement du lobe du niveau fondamental (0 0 0) (Fig. 2.45(a)) observé expérimentalement.

11. Dans le cas d'une boîte quantique clivée, il est possible que la durée de vie soit plus courte en raison des liaisons pendantes de la surface, qui sont de potentiels centres de recombinaisons non radiatifs.

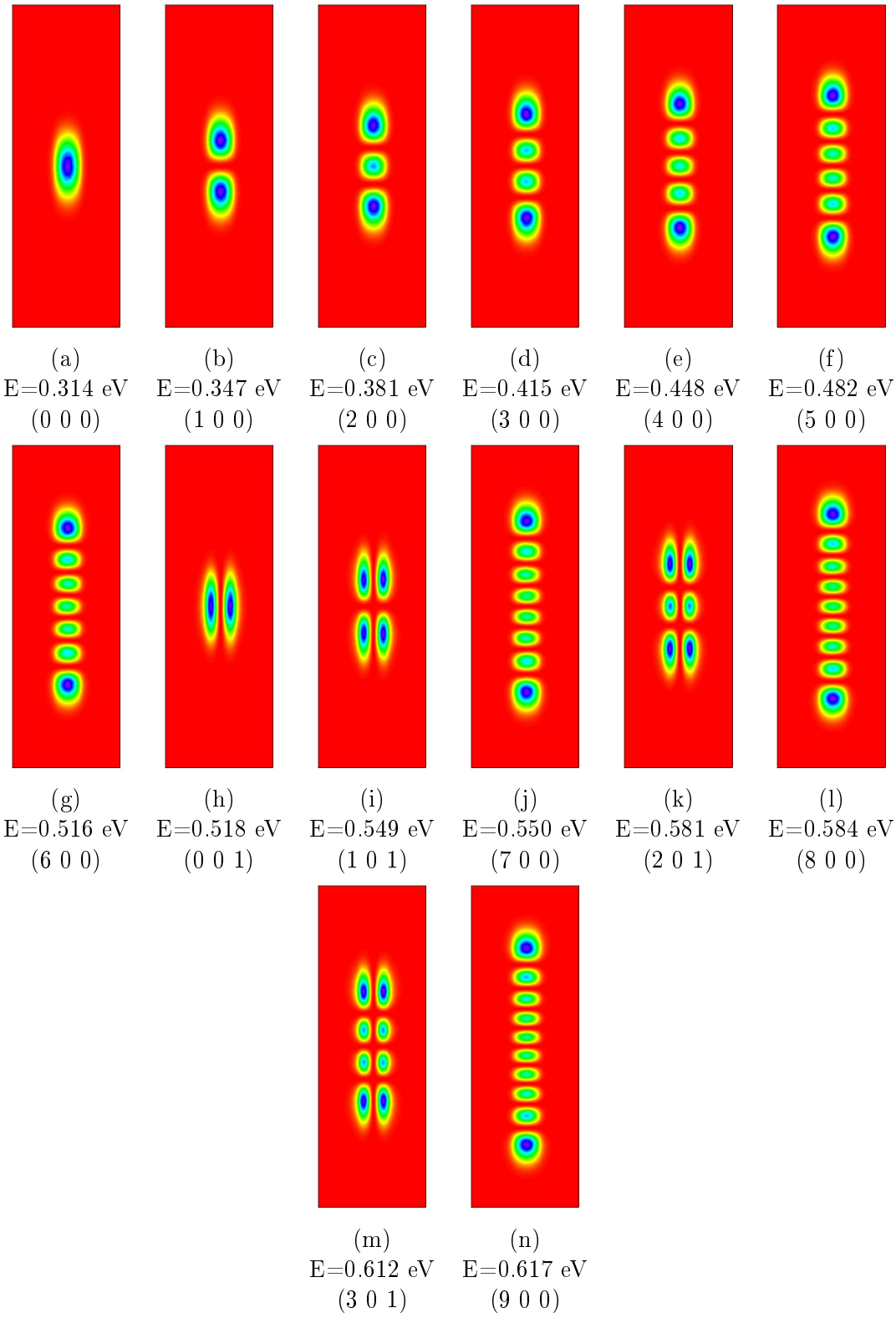
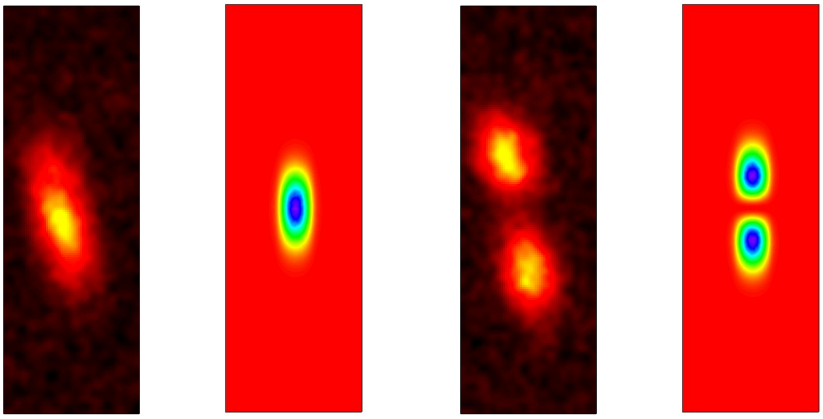
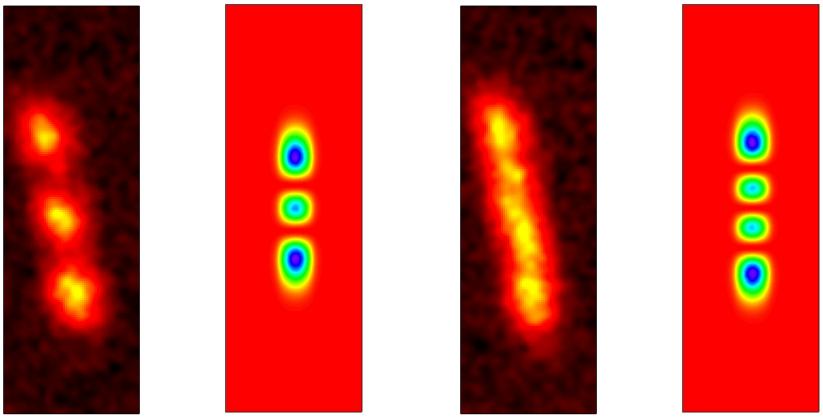


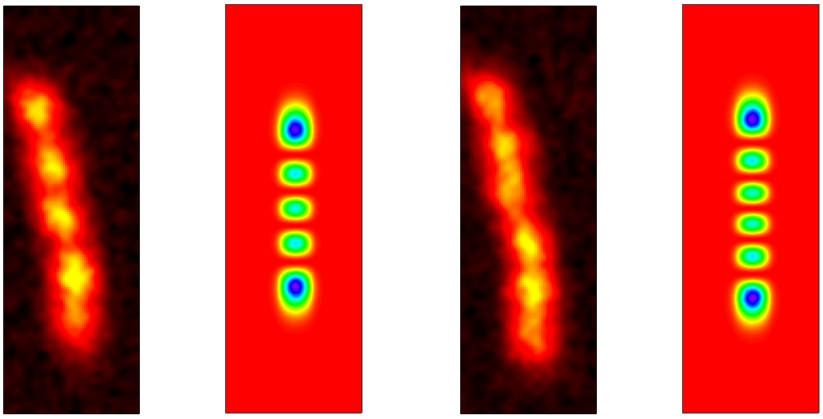
FIGURE 2.44 – *Simulations du carré du module des fonctions d'ondes de la boîte quantique BQ_1. Chaque image (15 nm×60 nm) représente le module carré de la fonction d'onde à une énergie propre de la boîte quantique, à l'interface entre la boîte quantique et le vide.*



(a) $V_s = 0.867V$ (b) E=0.314eV (c) $V_s = 0.901V$ (d) E=0.347eV
(0 0 0) (1 0 0)



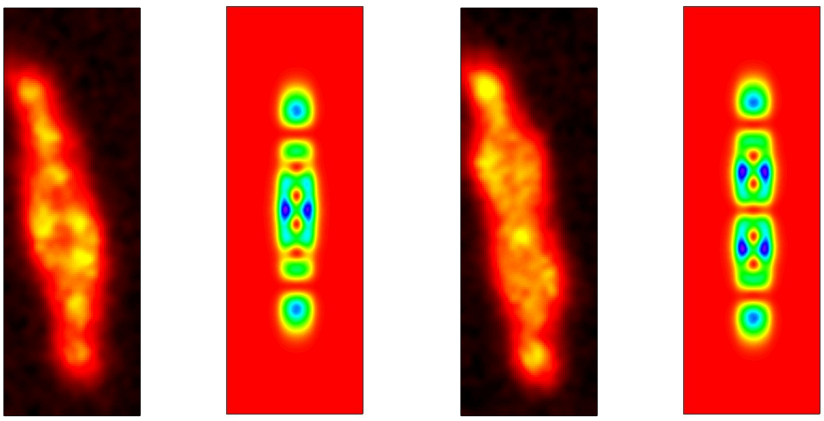
(e) $V_s = 0.936V$ (f) E=0.381eV (g) $V_s = 0.970V$ (h) E=0.415eV
(2 0 0) (3 0 0)



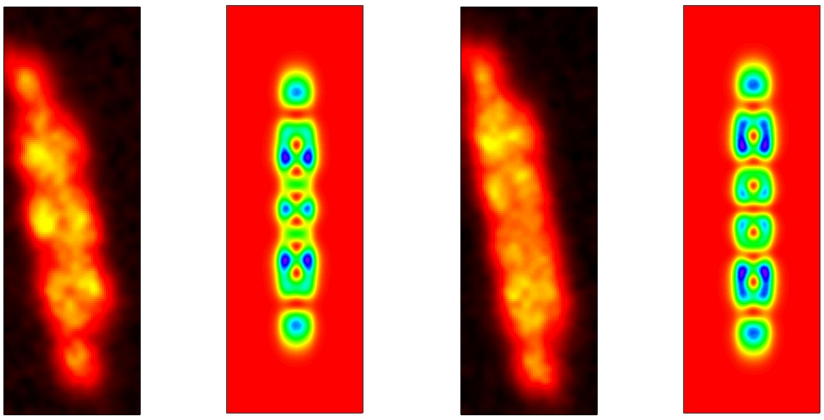
(i) $V_s = 1.024V$ (j) E=0.448eV (k) $V_s = 1.074V$ (l) E=0.482eV
(4 0 0) (5 0 0)

FIGURE 2.45 – *Comparaisons entre les modules des fonctions d'onde au carré de BQ_1 mesurées à basses tensions (a, c, e, g, i, k - 15 nm×45 nm) et les simulations (b, d, f, h, j, l - 15 nm×60 nm). Les énergies des simulations sont données par rapport au minimum de la bande de conduction de InAsP. (Echelles de couleur arbitraires)*

Afin de reproduire les cartographies dI(V_s)/dV observées à hautes tensions, nous avons pris en compte la largeur des niveaux (discutée dans la section 2.4.6) de manière phénoménologique en convoluant la densité d'états discrète ρ(x,y,E) par une gaussienne d'une largeur à mi-hauteur de 30 meV. La figure 2.46 montre les simulations des cartographies de densité d'état que nous en avons déduit, ainsi que les cartographies de conductance différentielle expérimentales correspondantes. La forme générale des cartographies simulées et mesurées correspondent de manière satisfaisante : la simulation reproduit correctement à la fois les petits et les grands lobes observés expérimentalement.



(a) $V_s = 1.124V$ (b) E=0.517eV (c) $V_s = 1.155V$ (d) E=0.549eV
(6 0 0) + (0 0 1) (7 0 0) + (1 0 1)



(e) $V_s = 1.182V$ (f) E=0.583eV (g) $V_s = 1.224V$ (h) E=0.614eV
(8 0 0) + (2 0 1) (9 0 0) + (3 0 1)

FIGURE 2.46 – *Cartographies de conductance différentielle de la boîte quantique BQ_1(a, c, e, g, j - 15 nm×45 nm) et simulations numériques correspondantes (b, d, f, h, j - 15 nm×60 nm). Chaque cartographie, expérimentale ou simulée, est la superposition d'un état (n 0 0) et d'un état (n' 0 1). Les énergies des simulations sont données par rapport au minimum de la bande de conduction de l'InAsP.*

2.4.6 Discussion sur la largeur des pics de conductance différentielle

Nous examinons ici plus en détail la largeur des pics de conductance différentielle des boîtes quantiques. La figure 2.47 présente deux courbes de spectroscopie dI(V_s)/dV mesurées sur des boîtes quantiques, respectivement à 4K, avec une tension de modulation V_{mod}^{RMS}=5 mV (Fig. 2.47(a)) et 77K, avec V_{mod}^{RMS}=8 mV (Fig. 2.47(b)). La largeur à mi-hauteur des pics dépend de la température : elle est d'environ de 25-30 meV à 4K, et de 40 meV à 77K. En revanche, elle ne dépend pas du niveau électronique considéré. Ce phénomène d'élargissement a été observé dans de nombreuses études indépendantes, sur des boîtes quantiques colloïdales [62,66,126,127], des boîtes quantiques InAs/GaAs [78,79,82] et des îlots métalliques [59]. Nous examinons ici les différents phénomènes susceptibles d'expliquer cette grande largeur de pic.

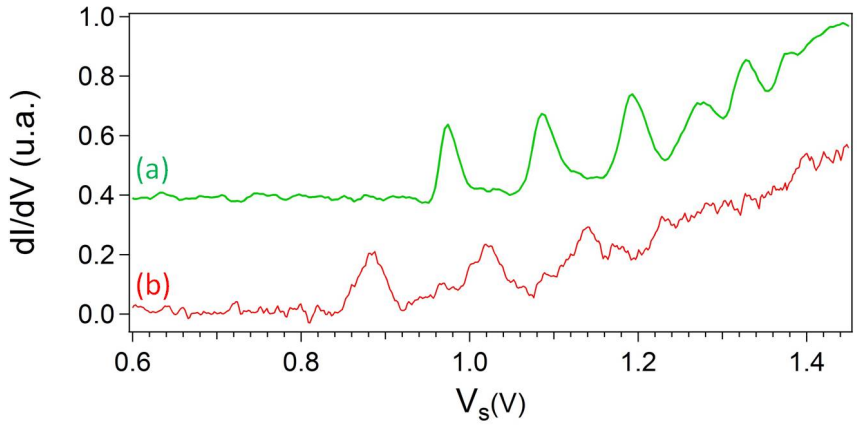


FIGURE 2.47 – *Courbes de spectroscopie dI/dV mesurée par détection synchrone sur une boîte quantique (a) à 4K, avec une tension de modulation V_{mod}^{RMS}=5 mV, et (b) à 77K, avec une tension de modulation V_{mod}^{RMS}=8 mV. Les pics observés sur la courbe (b) sont plus larges que les pics observés sur la courbe (a).*

Largeur propre des niveaux électroniques

La largeur du niveau fondamental, de 30 meV à 4K, est trois ordres de grandeur supérieure à la largeur spectrale des photons émis lors de la recombinaison de l'exciton dans une boîte quantique non clivée (environ 45µeV lorsque le pompage est non résonnant [54]). La largeur des niveaux excités peut être plus importante car les processus de désexcitation au sein de la bande de conduction sont plus rapides, mais elle reste très probablement largement inférieur à 30 meV. Nous pensons donc que la largeur de raie n'est pas déterminée par la largeur spectrale propre des niveaux électroniques de la boîte quantique.

Limitations expérimentales

La résolution de notre expérience dépend à la fois de la température et de la tension de modulation de la détection synchrone d'après la formule (démonstration en Annexe A) :

$$\Delta E = \sqrt{(3.6kT)^2 + (2.5eV_{mod}^{RMS})^2} \tag{2.10}$$

Les résolutions des deux courbes présentées dans la figure 2.47 sont donc 13 meV (Fig. 2.47(a)) et 31 meV (Fig. 2.47(b)). Cela explique la différence observée en termes de largeur entre les deux spectroscopies de la figure 2.47.

Nous pensons donc que la différence observée entre les deux courbes s'explique par cette différence de résolution. Cependant, la largeur de raie à 4K est deux fois supérieure à la résolution de la mesure.

Durée du processus tunnel

D'après la relation d'incertitude d'Heisenberg, une largeur de 30 meV correspond à un processus de 10 fs. C'est l'ordre de grandeur du temps tunnel, qui a fait l'objet de plusieurs travaux [133-135]. Cependant, certaines études de spectroscopie à effet tunnel portant sur des états localisés ne sont pas limitées par cet élargissement de 30 meV [136], qui semble être propre aux boîtes quantiques. Il est donc exclu que la durée du processus tunnel soit à l'origine de l'élargissement des pics de conductance différentielle.

Effets de courbure de bande induits par la pointe

La courbure de bande induite par la pointe contribue à élargir les pics de conductance différentielle, de la même manière qu'elle conduit à surestimer la bande interdite (voir section 2.3.3). Les calculs résumés dans la figure 2.16 montrent que ce phénomène ne peut élargir un pic que de 47% au maximum. Ces effets ne suffisent donc pas à expliquer l'élargissement d'un facteur $\frac{30}{13} = 2.3$ tel qu'il a été observé.

Interactions avec les phonons

Les interactions électron-phonon sont, d'après Jdira *et al.* [137], la principale cause de l'élargissement des pics de conductance différentielle mesurés sur les boîtes quantiques colloïdales. Nous pensons que ces effets sont également à l'origine d'une partie de l'élargissement des pics mesurés sur les boîtes quantiques clivées InAsP/InP.

D'une part, les phonons forment avec les électrons des quasi-particules mixtes électron-phonon (polaron), dont la largeur peut être plus importante que celle de l'état électronique pur [132, 137]. Ces états sont formés même si le quantum d'énergie kT (0.3 meV à 4K) est inférieur à l'énergie des phonons (l'énergie des phonons LO est de 43 meV dans InP [118]).

D'autre part, un processus tunnel inélastique faisant intervenir un phonon peut conduire à une structure fine dans les mesures de conductance différentielle : des pics secondaires peuvent apparaître à des tensions supérieures au pic principal ("répliques de phonons") [132]. La différence de tension entre le pic principal et les pics secondaires correspond à l'énergie cédée par l'électron, qui correspond à l'énergie d'un ou plusieurs phonon LO.

Si l'énergie du phonon LO est inférieure à la largeur du niveau polaronique, ou si la structure fine n'est pas résolue, ces deux phénomènes résultent en un élargissement du pic de conductance différentielle.

Conclusion

Nous pensons que la grande largeur des pics de conductance différentielle que nous avons mesuré sur les boîtes quantiques provient de la résolution de notre système de mesures, des effets de courbure de bande et des interactions électron-phonon.

2.4.7 Contribution des niveaux de trous au courant tunnel

Jusqu'à présent, nos études ont porté sur les niveaux des boîtes quantiques situés dans la bande de conduction. Les boîtes présentent d'autres niveaux localisés dans la bande de valence, les "niveaux de trous" (Fig. 2.48). La position relative des états de valence et du niveau de Fermi, qui dépend de la courbure de bande, détermine l'occupation de ces niveaux de trous. Par la suite, nous supposerons par simplicité que T=0K, c'est-à-dire que les états de valence sont occupés par des électrons seulement s'ils sont situés en-dessous du niveau de Fermi.

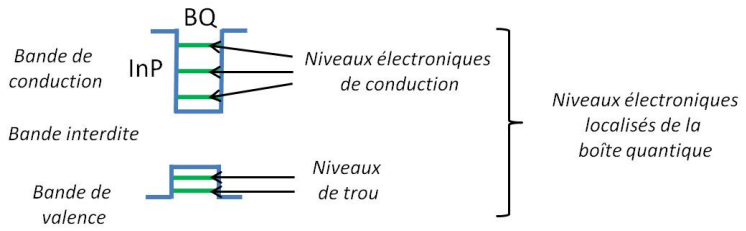


FIGURE 2.48 – *Niveaux électroniques d'une boîte quantique : niveaux électroniques de conduction et niveaux de trous.*

L'observation des niveaux électroniques de conduction et des niveaux de trous dans la même boîte quantique est un objet d'étude pertinent, pour déterminer, par exemple, la force d'oscillateur de la boîte quantique, proportionnelle au recouvrement entre la fonction d'onde du niveau fondamental de conduction et celle du niveau fondamental de trou. La position relative des deux fonctions d'onde renseignerait également sur l'éventuelle présence d'un dipôle naturel au sein des boîtes quantiques InAsP/InP [138].

A notre connaissance, les seules expériences de microscopie et spectroscopie à effet tunnel portant sur les niveaux de trous des boîtes quantiques III-V clivées ont été rapportées par Urbieta *et al.* [82]. Un courant tunnel correspondant aux états confinés de la bande de valence a aussi été observé sur des "nanorings" GaSb/GaAs [139].

Nous présentons dans cette partie nos résultats relatifs aux niveaux de trous pour le système InAsP/InP. Les résultats sont ensuite interprétés par des effets de courbure de bande. Nous proposons également une discussion sur les résultats précédemment cités, obtenus sur des boîtes quantiques InAs/GaAs [82]. Nous montrons aussi pourquoi nous n'observons pas de signatures spectroscopiques des niveaux de trous à tensions négatives.

Résultats expérimentaux relatifs aux niveaux de trous

Nous avons observé à deux reprises, sur BQ_1 et BQ_2, un courant très faible aux tensions de la bande interdite. La figure 2.49 présente des mesures de spectroscopies, obtenues sur la surface InP(110) (noir) et en différents points de la boîte quantique BQ_2. La valeur du courant tunnel pour $V_s = 0V$(-0.35 pA), donne le "zéro" du courant tunnel (le

préamplificateur est à l'origine de ce décalage). Pour $0 < V_s < 0.9V$, le courant n'est pas nul sur la boîte quantique, alors qu'il est nul à la surface InP(110). L'analyse qui suit met en évidence que ce courant tunnel non nul provient de la contribution des niveaux de trous de la boîte quantique.

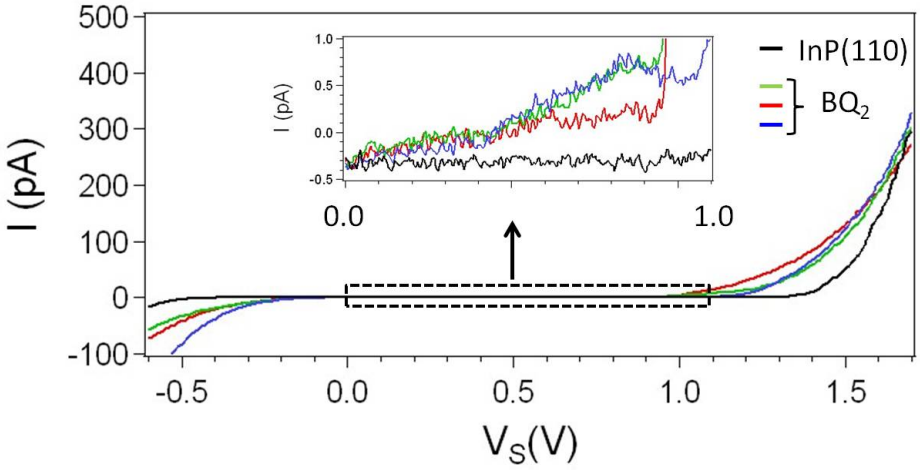


FIGURE 2.49 – *Courbes de spectroscopie I(V_s) obtenues sur BQ_2 (bleu, rouge, vert) et sur la matrice InP environnante (noir). Le courant n'est pas nul entre 0V et 0.8V sur les courbes verte, rouge et bleue. Le niveau fondamental de BQ_2 apparaît à $V_s = 0.974V$ (courbe verte et rouge) ; le premier niveau excité apparaît à $V_s = 1.024V$ (courbe bleue).*

Les variations de courant tunnel que nous étudions sont supérieures au bruit de mesure du courant tunnel. Le courant est intégré durant 20 ms à chaque point de mesure, ce qui conduit à un bruit inférieur à 0.2 pA (valeur RMS). La différence de courant entre la boîte quantique et la surface InP(110), d'environ 1pA pour $V_s = 0.8V$, est donc bien significative.

Ce signal a été observé sur l'ensemble de la boîte quantique, pour BQ_1 et BQ_2. La figure 2.50 présente deux cartographies de conductance I(x,y), à des tensions inférieures à la tension du premier niveau électronique, pour BQ_1 (Fig. 2.50(a)) et BQ_2 (Fig. 2.50(b)). Dans les deux cas, le courant mesuré sur la boîte quantique est supérieur à celui mesuré à la surface InP(110). Ce phénomène est donc bien reproductible sur toute la surface des deux boîtes quantiques clivées.

A conditions de consigne équivalente (1.7V, 300pA), la distance pointe-échantillon est plus petite lorsque la pointe est située au-dessus de la matrice InP que lorsque la pointe est située au-dessus de la boîte quantique. Par conséquent, une densité d'états uniforme, présente à la fois dans la boîte quantique et à la surface InP(110), conduirait à un courant tunnel plus important à la surface InP(110). Nos observations montrent l'inverse et ne peuvent donc pas s'expliquer uniquement par la variation de la distance pointe-échantillon [12]. Elles reflètent bien une variation de la densité d'états locale entre la boîte quantique et la surface InP(110).

12. Les techniques standard de normalisation comme le calcul de $\frac{dI/dV}{I/V}$ s'appliquent mal dans ces conditions de faible courant.

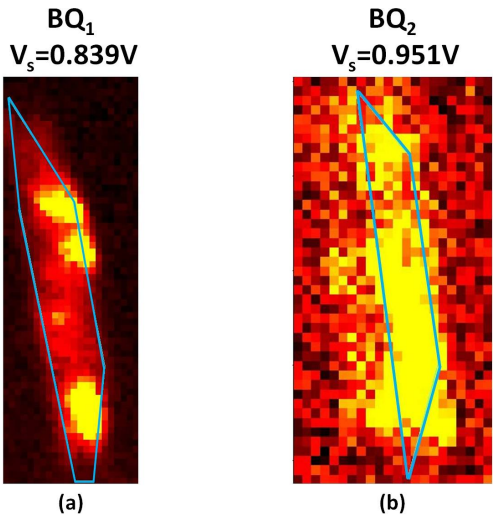


FIGURE 2.50 – *Cartographie du courant tunnel pour BQ_1 (a - 15 nm×45 nm) et BQ_2 (b - 16 nm×32 nm), respectivement à 0.839 eV et 0.951 eV, extraites d'une mesure de grille dont le point de consigne est (1.7V, 300pA). Les contours géométriques de la boîte quantique, mesurées sur l'image en courant, sont tracées en bleu. Les échelles de couleurs sont indépendantes et arbitraires.*

Interprétation : observation des niveaux de trous à tensions positives

A tensions positives, les niveaux de trous peuvent contribuer au courant tunnel si deux conditions sont réalisées. D'une part (condition 1), les niveaux de trous doivent être au-dessus du niveau de Fermi. En effet, à tension positive, les électrons passent par effet tunnel de la pointe vers l'échantillon, donc les niveaux de trous doivent être vides, susceptibles d'être peuplés par les électrons de la pointe, pour apparaître dans les mesures de spectroscopie. D'autre part (condition 2), la barrière tunnel effective formée par le vide et la surface en déplétion doit être suffisamment faible pour que le processus tunnel soit efficace. Comme les valeurs de la courbure de bande effective et du décalage des bandes de valence de InP et InAsP sont proches, cet effet est dominant dans le cas des niveaux de trous.

Condition 1

Nous examinons tout d'abord si les niveaux de trou sont au-dessus du niveau de Fermi. Avec Semitip (voir section 2.3.3), nous avons calculé que le niveau de Fermi est situé à 14 meV au-dessus du maximum de la bande de valence de l'échantillon (type p, N_A=10^{18}cm^{-3}). En l'absence de courbure de bande, le niveau de Fermi est donc situé très certainement à une énergie inférieure à celle du niveau fondamental de trou. Cette description correspond à une boîte quantique non clivée (Fig. 2.51), ou à une boîte quantique clivée à la tension de bande plate (Fig. 2.52(b)). Le niveau de trous fondamental contribue donc au courant tunnel à la tension de bande plate $V_s^{FB} = 1.3V$ [13].

Nos simulations montrent qu'à faibles tensions positives, les niveaux de trous ne contribuent pas au courant tunnel car ils sont en-dessous du niveau de Fermi : pour

13. La discussion est qualitative : un calcul précis est nécessaire pour déterminer l'énergie des différents niveaux de trous.

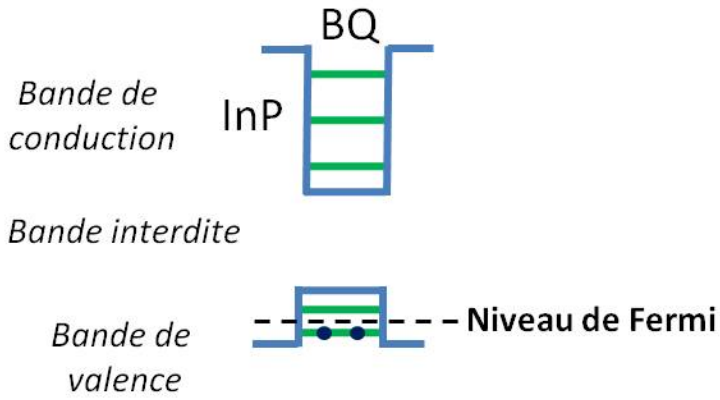


FIGURE 2.51 – *Le niveau de trou fondamental d'une boîte quantique non clivée est vide si l'échantillon est dopé de type p : le niveau de Fermi est proche du maximum de la bande de valence.*

$V_s = 0V$, les niveaux de trous d'une boîte quantique clivée sont probablement tous peuplés à cause de la courbure de bandes (Fig. 2.52(a)). Par conséquent, la contribution des niveaux de trous apparaît nécessairement entre $0\,V$ et la tension de bande plate. Les niveaux de trous "passent" le niveau de Fermi, un par un, à une "tension de passage" qui dépend du niveau considéré. A partir de cette tension, la condition 1 est vérifiée.

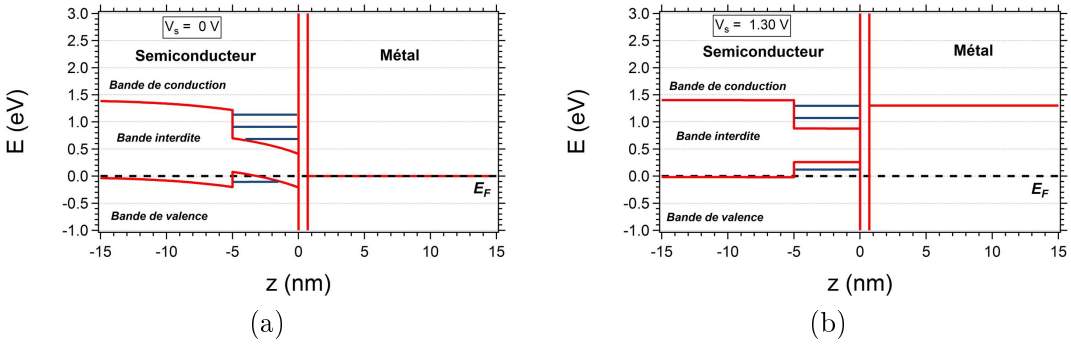


FIGURE 2.52 – *Courbure de bande à la surface (110) d'une boîte quantique clivée InAsP de 5 nm de profondeur, dans une matrice InP de type p, pour $V_s = 0V$ (a) et $V_s = 1.3V$ (b). Les niveaux de la boîte quantique sont représentés en bleu à titre indicatif.*

<u>Condition 2</u>

Nous étudions à présent la condition 2 relative à la zone de déplétion. Nous supposons tout d'abord que l'épaisseur de la zone de déplétion est trop grande pour que le niveau de trou fondamental puisse contribuer au courant tunnel dès qu'il passe le niveau de Fermi, ce qui permet de bien expliquer nos résultats expérimentaux. Dans ce cas, le niveau de trou fondamental ne contribue pas au courant tunnel quand il passe le niveau de Fermi. Mais comme la courbure de bande diminue (en valeur absolue) lorsque la tension augmente, il devient susceptible de contribuer au courant tunnel à des tensions plus importantes, lorsque la zone de déplétion est réduite. La variation du courant tunnel reflète les variations de la probabilité de transmission : le courant tunnel lié au niveau fondamental

de trou apparaît progressivement [14]. Dans ce cas de figure, les contributions des niveaux de trous excités peuvent se superposer à celle du niveau fondamental, car la zone de déplétion est plus faible pour les niveaux excités. Il n'est sans doute pas possible de discriminer les différents niveaux de trous en énergie. Le signal $\mathrm{dI}(V_s)/\mathrm{dV}$ n'est donc pas pertinent pour identifier les différents niveaux de trous [15].

Nous examinons à présent le cas où l'épaisseur de la zone de déplétion au niveau de Fermi est faible, voire nulle, lorsque le niveau fondamental de trou "passe" le niveau de Fermi. Dans ce ce cas, le courant tunnel augmente rapidement lorsque le niveau de trou fondamental "passe" le niveau de Fermi. Ce comportement a déjà été observé sur des dopants [112]. Les niveaux excités apparaissent ensuite distinctement, les uns après les autres, au fur et à mesure qu'ils "passent" le niveau de Fermi. Dans ce cas, la conductance différentielle est bien proportionnelle à la densité d'états locale du niveau de trou considéré, mais la "tension de passage" pour laquelle il apparaît ne réflète pas son énergie.

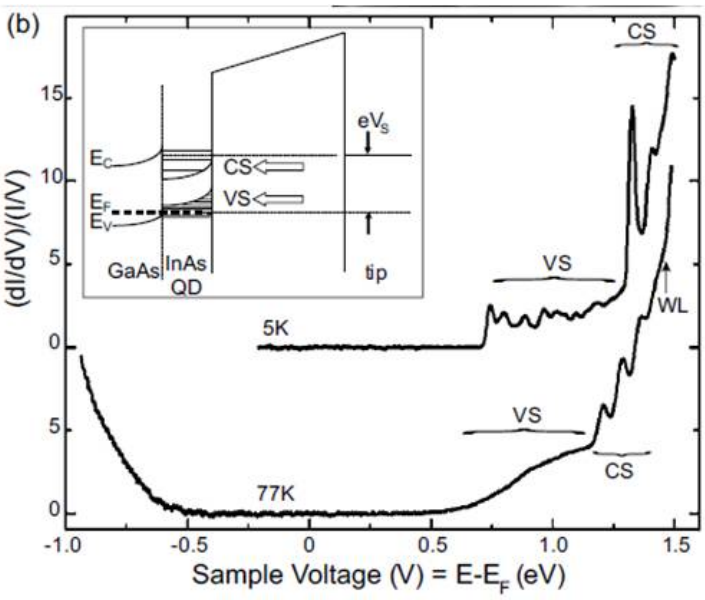


FIGURE 2.53 – *Mesures de spectroscopie extraites de la référence [82] et schéma de courbure de bande associée. VS et CS signifient respectivement "Valence band states" et "Conduction band states".*

Cette interprétation nous incite à proposer un nouvel éclairage sur les résultats obtenus par Urbieta *et al.*, présentés dans la référence [82]. Cet article présente des spectroscopies mesurées sur des boîtes quantiques clivées InAs/GaAs et les fonctions d'onde associées. Les six plans de boîtes quantiques sont espacées de 15 nm de GaAs, non dopé ; l'ensemble est entouré par 300 nm de GaAs fortement dopé p ($\mathrm{N}_A[\mathrm{Be}]=2.10^{19}$ cm^{-3}). Des pics sont observés dans les courbes dI/dV, à des tensions légèrement inférieures aux tensions des niveaux électroniques. Ces pics sont attribués aux niveaux de trous, en raison d'une forte courbure de bande positive à des tensions $V_s > 0.6V$ (Fig. 2.53). Pourtant, la tension de bande plate devrait être proche de 0.8V dans ces conditions expérimentales

14. L'intensité du courant est très faible, car la probabilité de transmission est plus faible pour les électrons situés en-dessous du niveau de Fermi de la pointe.

15. De plus, il est probable que les variations spatiales du courant tunnel reflète les variations de la courbure de bande, et non les variations de densité d'états locale.

d'après l'équation 2.8 (Partie 2.3.3), si on suppose que le niveau de Fermi est situé 50 meV au-dessus du maximum de la bande de valence de l'InAs comme Urbieta *et al.* l'indique. Nous pensons donc que cette interprétation sous-estime la tension de bande plate. Nous pensons que les mécanismes détaillés au paragraphe précédent peuvent expliquer d'une autre manière pourquoi les niveaux de trous apparaissent à des tensions aussi élevées : il s'agit de leur "tension de passage", pour lesquelles ils "passent" le niveau de Fermi.

Rôle du dopage

Nous discutons à présent du lien entre l'épaisseur de la zone de déplétion au niveau de Fermi et le dopage de l'échantillon. Pour cela, nous réintroduisons la courbure de bande effective $-eV_{BB}^{eff}$ (présentée page 59, définie à nouveau sur la figure 2.54). $-eV_{BB}^{eff}$ est la différence entre le minimum de la bande de conduction à 5 nm sous la boîte (profondeur estimée de la boîte quantique) et à la surface.

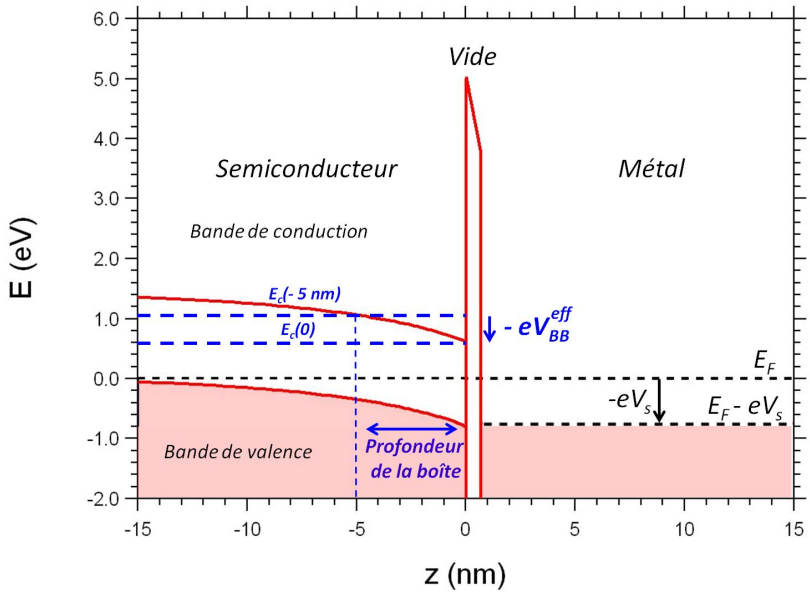


FIGURE 2.54 – *Définition de la courbure de bande effective* $-eV_{BB}^{eff}$.

La figure 2.55 présente la courbure de bande sous la surface InP(110) calculée avec Semitip, pour deux dopages différents (N_A=10^{15} cm^{-3} et N_A=10^{18} cm^{-3}). Dans le cas d'un faible dopage, l'extension spatiale de la courbure de bande est beaucoup plus importante. Alors que $-eV_{BB}$ ne prend pas en compte l'extension spatiale de la courbure de bande, $-eV_{BB}^{eff}$ permet de quantifier les effets de courbure de bande sur les premiers nanomètres sous la surface, et est donc bien appropriée pour quantifier la courbure de bande dans la boîte quantique.

Nous avons calculé la courbure de bande $-eV_{BB}$ et la courbure de bande effective $-eV_{BB}^{eff}$ en fonction du dopage et de la tension V_s (Fig. 2.56). Il apparaît que la courbure de bandes $-eV_{BB}$ est d'autant plus forte que le dopage est faible, ce qui est un résultat bien établi [114]. En revanche, la courbure de bande effective $-eV_{BB}^{eff}$ diminue avec le dopage (en valeur absolue), comme on peut également le constater sur la figure 2.54.

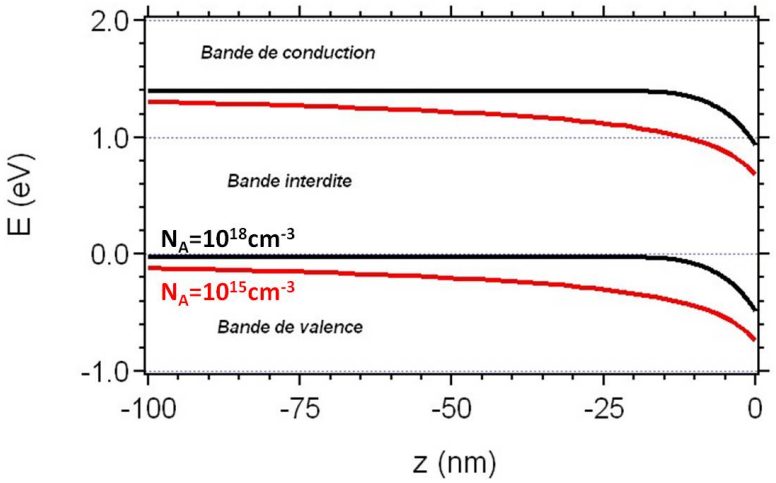


FIGURE 2.55 – *Courbure de bande à $V_s = 0V$ à la surface InP(110) de type p, pour N_A=10^{15} cm^{-3} (rouge) et N_A=10^{18} cm^{-3} (noir).*

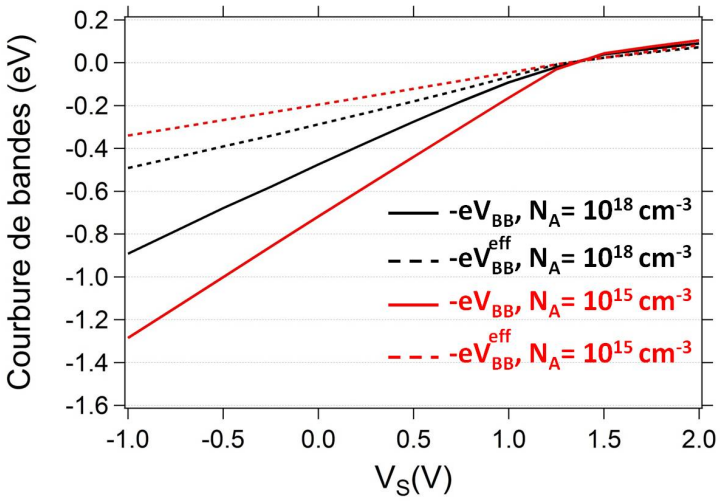


FIGURE 2.56 – *Courbure de bande à la surface InP(110) (type p - N_A=10^{15} cm^{-3} (rouge) et N_A=10^{18} cm^{-3} (noir)). Alors que la courbure de bande diminue avec le dopage, la courbure de bande effective $-eV_{BB}^{eff}$ augmente avec le dopage.*

Nous en concluons qu'un fort dopage augmente l'épaisseur de la zone de déplétion susceptible de "masquer" les niveaux de trous. Par conséquent, un faible dopage favorise la contribution des niveaux de trous au courant tunnel sous forme de pics de conductance différentielle. En particulier, l'environnement non dopé des boîtes quantiques étudiées par Urbieta *et al.* est peut-être à même de minimiser localement la largeur de déplétion. Cependant, des simulations plus complètes sont nécessaires pour pouvoir conclure : il faudrait prendre en compte le dopage non uniforme de la structure et déterminer l'énergie des niveaux de trous pour chaque tension V_s .

Discussion sur l'observation des niveaux de trous à tensions négatives

Nous nous intéressons maintenant à la contribution des niveaux de trous au courant tunnel à tension négative. En effet, les études sur les dopants montrent qu'un même état peut contribuer de deux manières différentes au courant tunnel, à tension positive et à tension négative [112]. Comme précédemment, il s'agit de déterminer si les niveaux de trous, à tensions négatives, remplissent les deux conditions nécessaires pour être mesurés en spectroscopie tunnel.

D'une part, les niveaux de trou doivent être situés en-dessous du niveau de Fermi (i.e. peuplés par des électrons). Comme nous l'avons vu précédemment, les niveaux de trous sont très probablement occupés à 0V (Fig. 2.52(a)), et *a fortiori* à tension négative. D'autre part, la barrière tunnel doit être de faible épaisseur. D'après nos simulations, cette condition n'est pas vérifiée. Considérons par exemple une boîte quantique de 5 nm de profondeur, sous une tension $V_s = -0.25V$ (Fig. 2.57). Il apparait une zone de déplétion large de 2nm et haute de 100meV pour les électrons situés au niveau de Fermi de la pointe. Les calculs développés dans l'Annexe B montrent que cette zone de déplétion diminue la probabilité de transmission tunnel d'un facteur supérieur à 30. Les niveaux de trous sont donc masqués par la zone de déplétion.

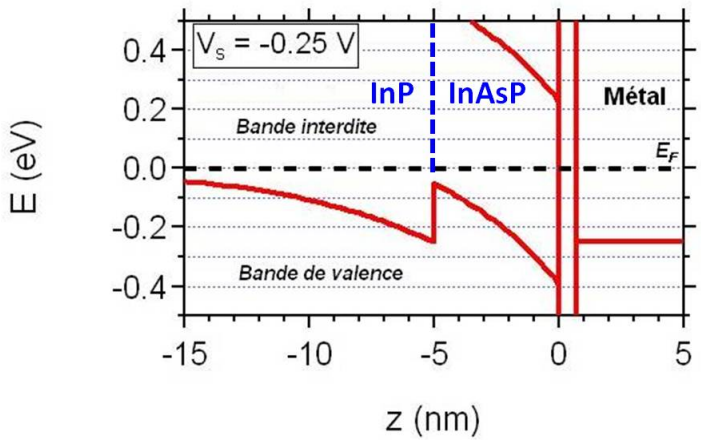


FIGURE 2.57 – *Courbure de bande à la surface (110) d'une boîte quantique clivée de 5nm de profondeur, pour $V_s = -0.25V$. La zone de déplétion au niveau de Fermi de la pointe peut être décrite par une barrière triangulaire de 2 nm d'épaisseur pour 100 meV de hauteur. La courbure de bande induit une barrière de potentiel à l'interface entre InAsP et InP, qui peut être assimilée à une barrière triangulaire de 150 meV de hauteur pour 5 nm d'épaisseur.*

Sur la figure 2.57, il apparaît qu'à faibles tensions négatives, la courbure de bande forme une barrière de potentiel à l'interface entre l'InAsP et l'InP (Fig 2.57)[16]. Cette barrière pourrait réduire l'efficacité de la capture des trous de la boîte et empêcher ainsi l'établissement du courant tunnel. Nous avons donc calculé la probabilité de transmission tunnel à travers cette barrière, en l'assimilant à une barrière triangulaire de 150 meV de hauteur et 5 nm d'épaisseur. Nos calculs (Annexe B), montrent que le processus tunnel à travers la barrière tunnel à l'interface entre l'InP et l'InAsP est presque 100 fois plus efficace qu'entre la pointe et l'échantillon. Nous pensons donc que cette barrière n'affecte

16. Cette barrière s'ajoute à la barrière déjà présente à l'interface InAsP/InP des boîtes quantiques non clivées [140].

pas l'établissement du courant tunnel.

En résumé, nous pensons que les niveaux de trous ne peuvent pas être mesurés par spectroscopie tunnel à tension négative à cause de la grande épaisseur de la zone de déplétion.

2.5 Microscopie et spectroscopie à effet tunnel à la surface InP(001) et sur les boîtes quantiques de surface

L'étude des boîtes quantiques clivées permet de déterminer la structure électronique discrète des boîtes quantiques. Cependant, ce type d'expériences ne donne pas accès au confinement dans la profondeur de la boîte. De plus, les boîtes quantiques clivées sont très différentes des boîtes quantiques non clivées de part leur taille. C'est pourquoi nous avons étudié les boîtes quantiques de surface, accessibles par la surface (001). L'étude des boîtes quantiques de surface, en vue plane, est complémentaire à l'étude des boîtes quantiques clivées, en coupe, pour appréhender les propriétés électroniques des boîtes quantiques encapsulées non clivées. Dans un premier temps, nous nous sommes intéréssés à la surface InP(001) épitaxiée par EPVOM. Cette étude préliminaire est un prérequis à l'étude des boîtes quantiques de surface, que nous présentons dans un second temps. Dans une troisième partie, nous présentons les premières études spectroscopiques réalisées à la surface InP(001) et sur les boîtes quantiques de surface.

2.5.1 Microscopie et spectroscopie à effet tunnel à la surface InP(001)

Les surfaces (001) des semiconducteurs III-V sont des objets d'étude à part entière. Nous explorons ici une question particulière, à savoir la possibilité de préparer une surface pour effectuer des mesures de spectroscopie tunnel sur des surfaces InP(001) exposées à l'air. En effet, nos échantillons sont toujours exposés à l'air ambiant durant le transfert entre le bâti de croissance et le microscope à effet tunnel, alors que les précédentes études réalisées au laboratoire portaient sur des échantillons fabriqués par épitaxie par jet moléculaire, sous ultra-vide, directement transférés dans un microscope à effet tunnel [141, 142]. Ce travail s'inscrit donc dans la problématique plus globale de la passivation des surfaces (001), technologiquement importantes. La surface InP(001) a fait l'objet de nombreux travaux depuis 20 ans [143-148]. Elle se distingue des surfaces InP(110) par ses reconstructions de surface et la présence d'états de surfaces dans la bande interdite. Après une revue de littérature résumant ces travaux, nous présenterons comment nous avons obtenu des surfaces présentant des reconstructions à l'échelle atomique après une exposition à l'air ambiant.

Etude bibliographique

Préparation des surfaces (001)

L'exposition des surfaces à l'air ambiant est susceptible d'oxyder ou de contaminer les surfaces (001). Plusieurs techniques ont été mises au point afin de surmonter cette difficulté, pour mesurer une surface reconstruite à l'échelle atomique. Un des objectifs de ces expériences était d'identifier les différentes reconstructions de surfaces, en fonction des conditions de croissance (température de recuit, flux d'éléments V), car celles-ci jouent un rôle important dans les mécanismes d'épitaxie et de gravure [149, 150, 152].

Transfert sous UHV. Afin d'éviter que la surface de l'échantillon ne soit endommagée par l'exposition à l'air, l'échantillon peut être transféré sous UHV, éventuellement dans une chambre mobile, de la chambre de croissance vers le bâti STM [141, 142]. Les échantillons épitaxiés par EJM, sous ultra-vide, se prêtent bien à cette méthode. A l'inverse, la croissance EPVOM, effectuée sous une pression de 70 Torr au laboratoire, est en général incompatible avec l'UHV. Un pompage rapide du sas puis un transfert sous UHV

est toutefois possible [143].

Dépôt d'une couche de passivation. Le dépôt d'une couche de protection a été utilisé dès 1988 pour protéger de l'oxydation les échantillons fabriqués par EJM [123, 153]. Cependant, le dépôt d'une couche d'arsenic sur la surface InP(001) par EPVOM endommage la surface en raison des forts échanges As/P entre l'échantillon et la couche de protection. Toutefois, Esser *et al.* ont montré qu'un dépôt d'une couche amorphe mixte As/P par photodécomposition de précurseurs gazeux sous excitation laser permet de protéger la surface efficacement durant le transfert [154]. Un procédé spécifique a été mis au point dans ce but.

Un procédé plus simple consiste à passiver la surface par du souffre via l'immersion de l'échantillon dans une solution d'ammonium-sulfite [122]. Cela conduit à une couche de protection qui n'a pas vocation à être retirée. Cette méthode permet de faire des images STM à des tensions suffisamment fortes pour que le courant tunnel s'établisse à travers la barrière formée par le vide et la couche de soufre. Cependant, les reconstructions de surface InP(001) ne sont pas accessibles et les études spectroscopiques à des tensions plus faibles sont difficiles.

Nettoyage par de l'hydrogène atomique *in situ*. Enfin, le nettoyage par de l'hydrogène atomique *in situ* dans la chambre de préparation permet d'obtenir des surfaces atomiquement propres et donne la possibilité de faire des études spectroscopiques [155].

Reconstructions de surfaces de la surface InP(001)

L'étude des reconstructions de surface des semiconducteurs et des métaux est intimement liée au développement du microscope à effet tunnel. En 1982, la publication des images STM de la reconstruction de surface Si(111), dans l'espace réel, par G. Binnig et H. Röhrer a été déterminante pour convaincre la communauté scientifique de l'intérêt du STM. Cela a aussi stimulé les efforts des théoriciens pour interpréter l'effet tunnel à l'échelle nanométrique [96]. Les premières études de la reconstruction de surface du GaAs(001) datent de 1988-1990 [153, 156]. L'étude des reconstructions de la surface InP(001) a débuté en 1991 [157]. Pour ces deux semiconducteurs, la surface (001) est reconstruite via la formation de dimères dans la direction $[1\bar{1}0]$. Les reconstructions de surface de GaAs(001) ont fait l'objet de nombreux travaux au début des années 1990 [114, 153, 156, 158-162]. Dans les années qui ont suivi, les différentes reconstructions de la surface InP(001) ont été repertoriées (Fig. 2.58) : p(2×2) [143-147] et c(2×2) [143-145] (Fig. 2.58(b)), (2×1) [144, 145] (Fig. 2.58(c)), $\sigma(2\times4)$ [144, 148] (Fig. 2.58(d)) et $\delta(2\times4)$ [144, 148].

La reconstruction observée dépend notamment de la température de recuit et des éventuels flux gazeux utilisés (Fig. 2.58). La reconstruction de surface change durant la croissance, et, dans le cas particulier des boîtes quantiques, joue un rôle important dans la formation de boîtes quantiques ou de bâtonnets quantiques (voir section 3.2.2) [149, 150]. Nous reviendrons dans la section 2.5.1 sur la reconstruction $\delta(2\times4)$ qui est spécifique à la surface InP(001).

La croissance EPVOM, décrite au chapitre 1, découle de la pyrolyse de précurseurs gazeux dont l'arsine et la phosphine. Cette réaction forme, outre les atomes d'arsenic et de phosphore, des radicaux hydrogène, susceptibles de s'incorporer dans le matériau épitaxié. La présence d'hydrogène à la surface des échantillons épitaxiés par EPVOM a été établi dès 1988 [151]. L'observation des reconstructions de surface par STM ne permet pas de

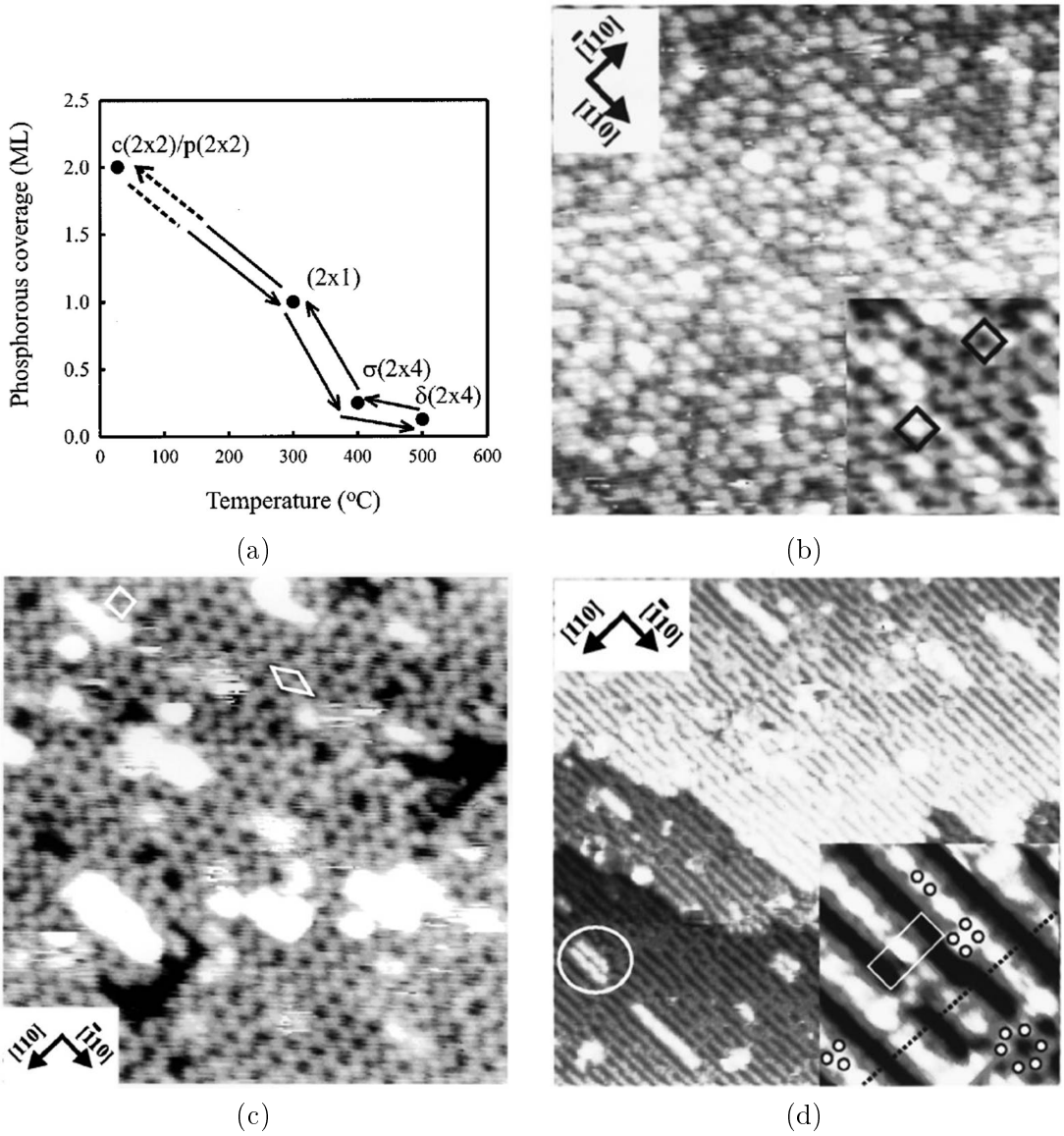


FIGURE 2.58 – *Les reconstructions de la surface InP(001). (a) Les différentes reconstructions de la surface InP(001), en fonction de la température de recuit. La désorption du phosphore est reversible si les recuits sont effectués sous flux de phosphine. (b) La reconstruction c(2×2)/p(2×2) (25 nm×25 nm). Dans l'inset (6.2 nm×6.2 nm), la reconstruction c(2×2) (blanc) et p(2×2) (noir) sont entourées. Le point de consigne est (-2.8V, 1nA). (c) La reconstruction c(2×1) (19 nm×19 nm). Point de consigne : (-3.8V, 1 nA). (d) La reconstruction σ(2×4) (74 nm×74 nm). Point de consigne : (-3V, 500 pA). D'après Li et al. [144, 145, 147].*

conclure quant à la présence d'hydrogène, à moins que des mesures complémentaires de spectroscopie infrarouge ne soient effectuées [144,145,147]. L'hydrogène est parfois pris en compte dans les calculs théoriques relatifs aux reconstructions [144,146,147].

Préparation de la surface InP(001) après exposition à l'air

La procédure de préparation des surfaces InP(001) a été mise au point sur l'échantillon InP1240. La croissance de InP1240 consiste en un dépôt de 650 nm d'InP dopé zinc (TMIn : 300 cc/min ; PH_3 : 300 cc/min, DEZn : 50 cc/min). A la sortie de la chambre de croissance, l'échantillon est collé sur un support molybdène avec un alliage métallique indium-gallium. Pour cela, nous utilisons un chauffage aussi faible que possible (T<50 °C). L'échantillon est ensuite introduit dans la chambre de préparation du STM, sous vide ; l'exposition à l'atmosphère ambiante dure moins de 15 minutes.

La température de recuit est mesurée par un thermocouple situé près du système de chauffage, sous l'échantillon. Après le recuit, l'échantillon est transféré dans la tête STM. Nous avons effectué plusieurs aller-retours entre la chambre de préparation et la tête STM afin de déterminer la température et la durée de recuit nécessaires à l'observation des reconstructions de surface.

Etape	T (°C)	t (min)
1	Pas de recuit	
2	120	60
3	180	30
4	260	45
5	380	30
	410	10
6	400	30

FIGURE 2.59 – *Température et durée des recuits de l'InP1240.*

Les différentes étapes de recuit sont résumés dans le tableau 2.59. Après chaque étape, l'échantillon a été étudié par STM ; la figure 2.60 présente la surface InP(001) après les étapes 1, 3 et 5. Après les étapes 1 et 3, seules les marches atomiques sont visibles (Fig. 2.60(a-b)). L'aspect de la surface est modifié par l'étape 5 (Fig. 2.60(c)).

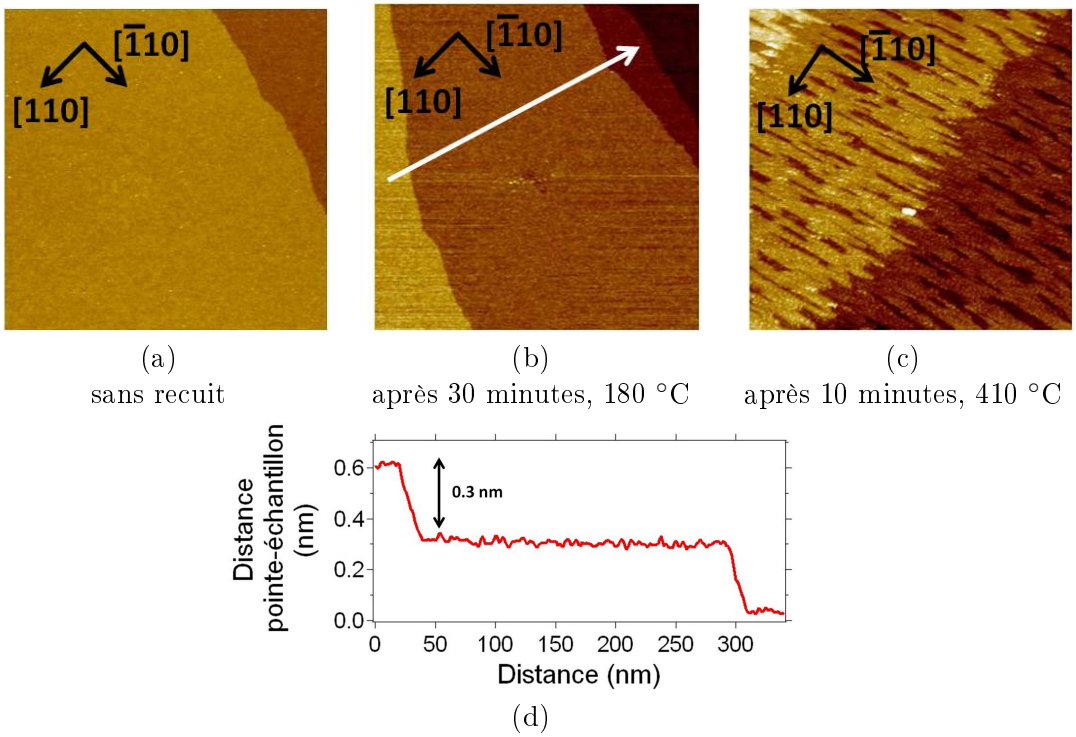


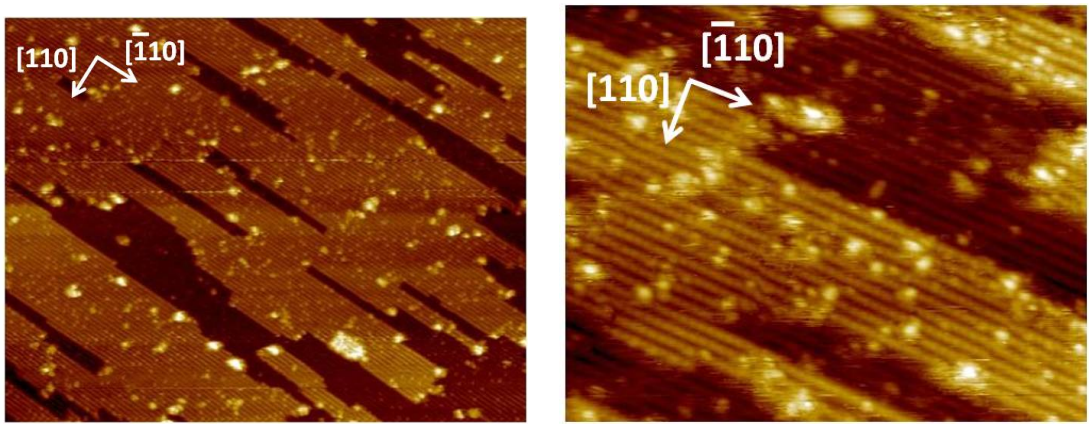
FIGURE 2.60 – *Images STM (400 nm×400 nm) de la surface (001) de l'InP1240 après l'étape 1 (a), 3 (b) et 5 (c). La surface n'est pas affectée par les chauffages des étapes 2, 3 et 4. Le point de consigne est (3V, 300 pA). (d) Profil mesuré sur (b). Les marches, d'une hauteur de 0.3 nm, correspondent à une monocouche d' InP dans la direction [001].*

Une image à plus haute résolution (Fig. 2.61(a)) montre que la surface présente des rangées ordonnées selon la direction [1$\bar{1}$0] : il s'agit de la reconstruction de surface δ (2×4)InP(001), ddétaillées dans la partie suivante. Afin d'améliorer encore la qualité de la surface, une dernière étape de recuit a été effectuée, qui permet d'obtenir une surface reconstruite à grande échelle (Fig. 2.61(b)). Nous avons établi par la suite qu'un chauffage de 2h à 400 °C permet d'observer de manière reproductible cette reconstruction de surface.

Il apparaît de manière claire que le recuit à 400 °C induit un changement important de la surface de l'échantillon. Ce phénomène peut être lié à la désorption d'un oxyde : Certains oxydes formés à la surface de l'InP peuvent désorber dès 450 °C [163, 165]. Cependant, il est difficile de désorber un oxyde sans endommager la surface de l'InP, car la surface de l'InP n'est pas stable dans l'ultra-vide dès 500-550 °C. La figure 2.62 présente une image obtenue avec une caméra optique d'un échantillon d'InP recuit à 550 °C dans l'UHV : on peut observer un relief à la surface, provenant de la condensation en goutelettes de l'indium suite à la désorption du phosphore [148, 166] [17].

Il nous est donc difficile de conclure quant à la présence d'oxyde à la surface de l'échantillon exposé à l'air. Il se peut qu'un oxyde natif soit désorbé à 400°C. Il est également possible que l'oxydation de l'InP soit un processus suffisamment lent pour qu'une

17. Les étapes de désoxydations réalisées à des températures supérieures à 500 °C dans les bâtis de croissance sont effectuées sous un flux d'éléments V incident. Ce flux permet d'éviter la désorption du phosphore et de stabiliser la surface.



(a)
après 10 minutes, 410 °C

(b)
après 30 minutes, 400 °C

FIGURE 2.61 – *Images STM de la surface (001) de l'InP1240. (a) image 40 nm×50 nm mesurée après l'étape 5. (b) Image obtenue après l'étape 6 (200 nm×155 nm). Des rangées apparaissent clairement, révélant la reconstruction de surface de l'échantillon. Le point de consigne est (3V, 300 pA).*

exposition de 15 minutes n'oxyde pas la surface, dans le cas particulier des échantillons épitaxiés par EPVOM. La présence d'hydrogène à la surface, qui saturerait les liaisons pendantes, pourrait rendre compte d'une spécificité propre à cette méthode d'épitaxie.

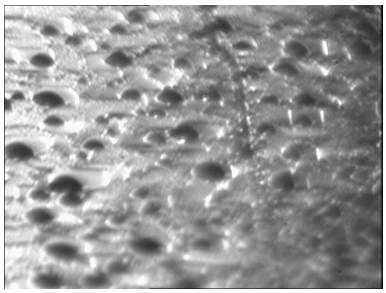


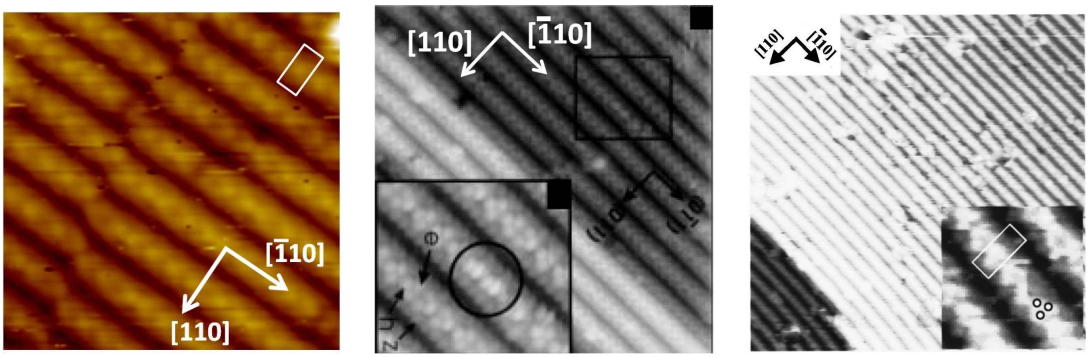
FIGURE 2.62 – *Surface InP(001) après recuit à 550 °C au microscope optique. La largeur de l'image correspond à environ 1mm. La surface, rugueuse, révèle des goutelettes d'indium.*

Reconstruction de surface $\delta(2\times4)$ de la surface InP(001)

Nous détaillons ici la reconstruction de surface de l'InP(001) mesurée sur l'échantillon InP1240. La Figure 2.63(a) présente une image STM (13 nm×13 nm), sur laquelle des rangées dans la direction $[1\bar{1}0]$ sont nettement identifiables. Ces rangées sont espacées de 1.8 nm, ce qui correspond à quatre rangées atomiques dans la direction [110]. Un défaut de reconstruction est visible au milieu de l'image. La corrugation de ces rangées est de 150-160 pm dans nos conditions de mesures (3V, 300 pA).

Une périodicité (0.9nm) apparaît le long des rangées, dans la direction $[\bar{1}10]$. Ce motif est aussi visible sur la figure 2.61(a)). La corrugation associée est de 40-50 pm. La périodicité correspond à 2 rangées atomiques dans la direction $[1\bar{1}0]$ (40 pm). La reconstruction observée est donc une reconstruction (2×4).

Comme on peut le voir sur la figure 2.63(a), nous retrouvons dans nos mesures un motif en forme de chevrons, orientée dans la direction $[1\bar{1}0]$ ou $[\bar{1}10]$. Ces résultats présentent une grande similitude avec des mesures réalisées précédemment à la surface InP(001) présentées dans la figure 2.63(b-c) [144, 148, 167]. Les conditions de préparation, très proches (recuit à 400-550 °C), confirment que nous observons bien la même reconstruction, notée $\delta(2\times4)$.



(a) (b) (c)

FIGURE 2.63 – *Image STM de la reconstruction $\delta(2\times4)$ de InP(001). Des formes triangulaires, pointant dans la direction $[\bar{1}10]$ ou $[1\bar{1}0]$ sont visibles au sein de chaque rangée. (a) Résultats expérimentaux obtenus au laboratoire (13 nm×13 nm). Le point de consigne (3V, 300 pA). (b) Premiers résultats expérimentaux présentant la reconstruction $\delta(2\times4)$ obtenus entre les goutelettes d'indium d'un échantillon recuit à 560 °C (Image principale : 21.8 nm×20.4 nm ; insert ; 5.1 nm×5.2 nm) [148].(c) Résultats similaires obtenus par Li et al. après recuit à 500 °C. Image principale : 44 nm×44 nm ; Image secondaire : 4 nm×4 nm [144].*

Cette reconstruction particulière a d'abord été considérée comme une exception parmi les reconstructions des surfaces (001) des semiconducteurs III-V : la forme triangulaire a été interprétée comme un trimère [148], alors que l'ensemble des reconstructions des surfaces (001) de GaAs et InP sont décrites avec des dimères orientés dans la direction $[1\bar{1}0]$. Par la suite, des travaux plus approfondis ont montré que la forme triangulaire ne correspondait pas à un trimère. Deux modèles de sphères dures (*ball-and-sticks models*) sont présentés dans la figure 2.64 : La désorption préférentielle du phosphore à 400-500 °C conduit à une reconstruction pauvre en phosphore, comprenant un hétérodimère In-P, ce

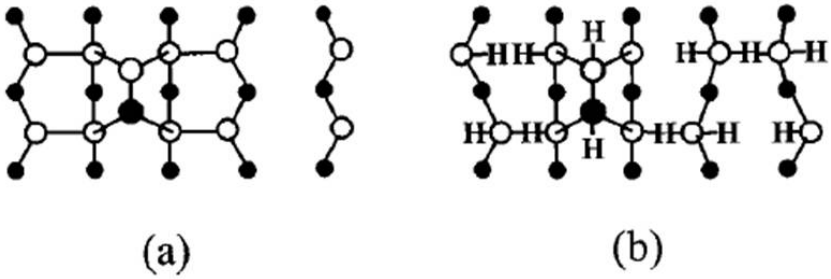


FIGURE 2.64 – *Modèles ball-and-stick de la reconstrucion δ(2×4) de InP(001). Les atomes de phosphore et d'indium sont représentées par des ronds respectivement noirs et blancs. Les ronds sont d'autant plus gros qu'ils sont proches de la surface : l'hétérodimère In-P est au-dessus d'un plan ne comprenant que des atomes d'indium. (a) Reconstruction en l'absence d'hydrogène. (b) Reconstruction en présence d'hydrogène : toutes les liaisons pendantes sont saturées avec de l'hydrogène. D'après Li et al. [144]*

qui explique l'asymétrie des observations expérimentales : d'après les références [168, 169], les trois sommets du triangle observé en STM correspondent à une liaison pendante de l'atome de phosphore et à deux liaisons de l'atome d'indium avec les atomes d'indium sous-jacents.

Après avoir mis au point la préparation de la surface InP(001) exposée à l'air ambiant, nous avons étudié les boîtes quantiques de surface InAsP.

2.5.2 Etude des boîtes quantiques de surface par microscopie à effet tunnel

Les boîtes quantiques de surface InGaAs/GaAs ont déjà été étudiées en vue plane par microscopie et spectroscopie à effet tunnel [78, 123, 170]. Ces études ont porté respectivement sur l'émission de lumière suivant le processus tunnel, [123], la forme [170] et les fonctions d'ondes des boîtes quantiques [78]. Il n'y a en revanche à notre connaissance pas de travaux publiés sur l'étude en vue plane de boîtes quantiques de surface InAs(P)/InP.

La croissance des échantillons présentant des boîtes quantiques de surface est détaillée au chapitre 1.

Préparation des boîtes quantiques de surface

La préparation des échantillons présentant des boîtes quantiques de surface a été effectuée de la même manière que les échantillons InP. La problématique du comportement des boîtes quantiques durant le recuit a été posée ; *a priori*, nous ne savions pas si le recuit à 400 °C n'allait pas faire désorber les boîtes de surfaces. Nos études sur l'échantillon InP1266 montrent qu'il est possible d'obtenir une surface reconstruite à l'échelle atomique en conservant les boîtes quantiques, avec un recuit à 400 °C de 2 heures (Fig. 2.65). Si le recuit est prolongé, les boîtes quantiques désorbent complètement.

Reconstruction de surface As :InP(001)(4 ×2)

La figure 2.65(a) présente des boîtes quantiques de surface après recuit à 400 °C. Nous observons une reconstruction avec des rangées dans la direction [110] ; Elle se distingue

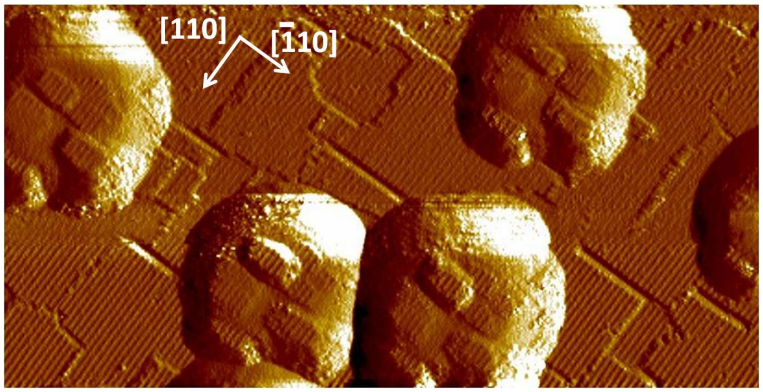


FIGURE 2.65 – *Image STM en courant de boîtes quantiques InAsP/InP (200 nm×100 nm) (Echantillon InP1266). L'image en courant permet de visualiser à la fois la reconstruction de la surface InP(001) et la reconstruction au sommet des boîtes quantiques, d'une corrugation de 90 pm, alors que les boîtes ont une hauteur d'environ 4 nm. Le sommet des boîtes quantiques présentent des similitudes d'une boîte à l'autre, révélant des effets de pointe. Le point de consigne est (3V, 200 pA).*

très facilement de la reconstruction $\delta(2\times4)$, qui présente des rangées dans la direction $[1\bar{1}0]$. Les rangées sont espacées de 1.64 nm (soit 4 rangées atomiques dans la direction $[1\bar{1}0]$). La corrugation atomique entre deux rangée est typiquement de 90 pm sur les images topographiques.

La reconstruction obtenue est notée As :InP(001)(4×2) [171]. Cette reconstruction riche en arsenic est similaire à celle de InAs(001)(4×2), ce qui explique que la même reconstruction soit observée sur la surface InP(001) couvert d'arsenic et sur les boîtes quantiques InAsP. La présence de phosphore dans les boîtes ne semble pas affecter la reconstruction de surface. L'arsenic qui couvre la surface InP(001) provient de la couche de mouillage ou de la désorption des boîtes quantiques.

Cette reconstruction est formée d'homodimères d'arsenic qui recouvrent la surface InP(001). On notera que le motif de la reconstruction ne présente pas l'asymétrie propre à l'hétérodimère In-P.

Caractéristiques structurales des boîtes de surface

Nous avons mesuré un grand nombre de boîtes quantiques par STM. La taille latérale des boîtes est de l'ordre de 50 nm. Cette mesure surestime largement la taille réelle des boîtes en raison des effets d'élargissement lié à la géométrie de la pointe (rayon de courbure, angle d'ouverture). Cet effet est d'autant plus marqué que les dimensions caractéristiques de la pointe sont comparables à celles des boîtes quantiques de surface. La figure 2.66(a) présente schématiquement comment le tunnel s'établit entre le bord d'une boîte quantique et la pointe, par un ou plusieurs atomes qui ne sont pas à l'extrémité de la pointe : le relief mesuré n'est pas situé sous l'extrémité de la pointe. Cela explique aussi pourquoi les bords des boîtes quantiques ne sont pas bien reproduits sur l'image en courant.

Pour les mêmes raisons, il est difficile de mesurer la surface au sommet d'une boîte

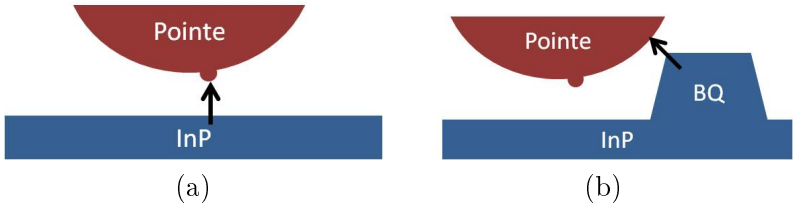


FIGURE 2.66 – *Schéma représentant l'établissement du courant tunnel (flèche noire) entre l'échantillon et la pointe. (a) Sur une surface plane, le courant s'établit par un atome à l'extremité de la pointe. (b) Sur les flancs de la boîte quantique, le courant est susceptible de s'établir par un, ou plusieurs, autres atomes, ce qui peut conduire à une perte de résolution.*

quantique. Sur la figure 2.65, nous observons un motif unique aux sommets de toutes les boîtes quantiques, qui ne correspond vraisemblablement pas à la surface des boîtes quantiques. Cependant, si la boîte est de faible hauteur, nous sommes capables de bien mesurer la facette sommitale (Fig. 2.67).

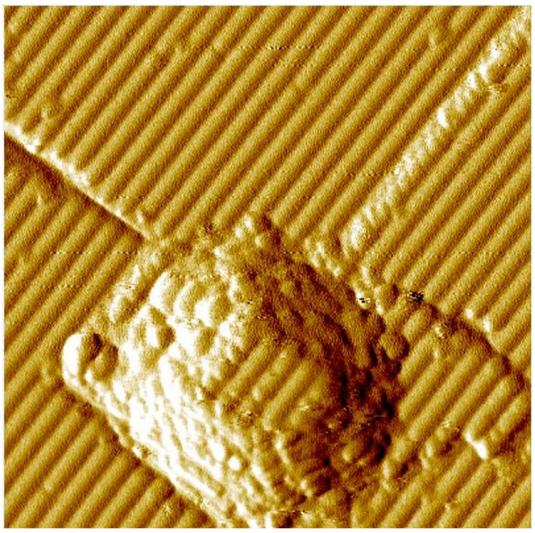


FIGURE 2.67 – *Image STM en courant d'une boîte quantique InAsP/InP (40 nm×40 nm). La reconstruction (4×2) de la surface InP(001) autour de la boîte, couverte par les homodimères d'arsenic, est similaire à la reconstruction (4×2) de la surface InAsP(001) de la boîte quantique. Le point de consigne est (-2V, 500 pA).*

Après nous être assurés de la reproductibilité du mode de préparation et des résultats topographiques sur plusieurs échantillons, nous avons effectué des mesures de spectroscopie tunnel à la surface InP(001) et sur les boîtes quantiques de surface InAsP.

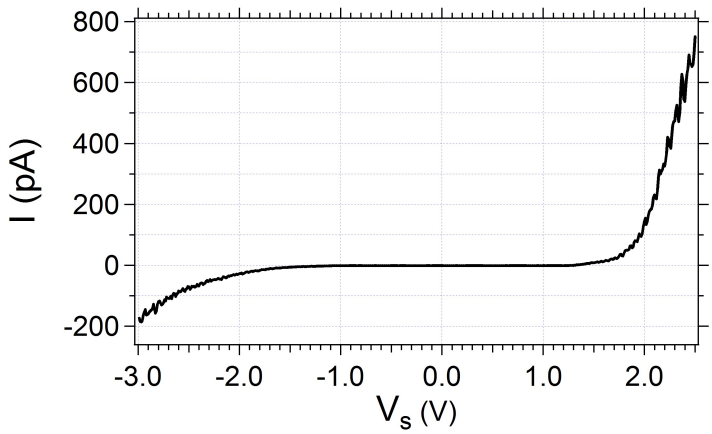


FIGURE 2.68 – *Mesure de spectroscopie tunnel à la surface InP(001), à 77K. Le point de consigne est (-3V, 200 pA)*

2.5.3 Mesures de spectroscopie à effet tunnel sur la surface InP(001) et sur les boîtes quantiques de surfaces

La surface (001) des semiconducteurs III-V a fait l'objet de peu d'études par spectroscopie tunnel, en comparaison avec les surfaces (110). Certains articles présentent des résultats expérimentaux intéressants, mettant en évidence le rôle important des états de surface situés dans la bande interdite [78,114,172-176]. Ces niveaux écrantent la courbure de bande induite par la pointe, jusqu'à, dans certains cas, piéger le niveau de Fermi à la surface (voir section 2.3.3) [174,177]. Les états de surfaces sont aussi le siège de phénomènes dynamiques sur lesquels nous reviendrons dans la section 2.5.3.

Nos premières études ont porté sur les échantillons InP, sans boîtes quantiques. La figure 2.68 présente une mesure STS typique obtenue sur la surface InP(001). Le courant négatif à tension négative correspond à la bande de valence, et le courant positif à tension positive reflète la bande de conduction, ainsi que nous l'avons détaillé dans le cas particulier des surfaces (110). Le courant est nul sur une certaine plage de tension, de plus de 2V, largement supérieure à la bande interdite de l'InP. Ce phénomène a été observé de manière reproductible, avec différentes pointes, sur différents échantillons : dans tous les cas, la bande interdite observée est supérieure à 2V, beaucoup plus importante que la valeur mesurée sur la surface InP(110) (1.6V).

De plus, dans le cas de la surface (001), les énergies des états surfaces sont comprises dans la bande interdite. Les charges de surface sont donc susceptibles d'écranter le champ électrique de la pointe, ce qui minimise la courbure de bande induite par la pointe. On s'attend donc à ce que la courbure de bande soit plus faible sur la surface (001) que sur les surfaces (110). Pourtant, la bande interdite mesurée est plus grande sur la surface (001). Nous pensons donc que la valeur observée ne peut pas s'expliquer uniquement par des phénomènes de courbure de bande.

Il existe peu de travaux présentant des courbes de spectroscopie obtenues sur les surfaces (001) des semiconducteurs III-V [114,172,176]. Alors que Perraud *et al* ont mesuré à la surface $In_{0.53}Ga_{0.47}As$(001) une bande interdite proche de la valeur théorique [174], Hasegawa *et al* ont mesuré une bande interdite supérieure aux valeurs théoriques pour

les surfaces GaAs, $In_{0.53}Ga_{0.47}As(001)$ et $Al_{0.3}Ga_{0.7}As(001)$ [172, 176]. Ils ont interprété cette anomalie par des effets de charges dynamiques des états de surface. Une charge de quelques électrons (ou trous) seulement serait suffisante pour modifier l'environnement électrostatique sous la pointe et rendre compte de la grande bande interdite observée.

Nous pensons que ce phénomène est transposable aux surfaces InP(001) : la plupart des travaux STM [144,146] présentent des images acquises à une tension importante, ±3V.

Nous avons également effectué des mesures de spectroscopie sur les boîtes quantiques de surface. Les mesures effectuées sur As :InP(001)(4×2) sont similaires aux résultats obtenues sur InP(001)(2×4). D'autre part, nous n'avons observé aucune différence entre les courbes de spectroscopie acquises sur les boîtes et autour des boîtes. Afin d'éviter que des effets de pointes ne perturbent les mesures STS, nous avons effectué les mesures sur des boîtes fortement désorbées, présentant une facette sommitale sans irrégularités. Nous pensons que les effets dynamiques qui expliquent les mesures obtenues sur la surface InP(001) sont susceptibles de masquer la signature électronique des boîtes quantiques.

Des mesures avec un courant tunnel plus faible permettraient peut-être de ne pas charger la surface, et d'obtenir des résultats plus concluants, à la fois sur la surface InP(001) et sur les boîtes quantiques de surface. Actuellement, la valeur du courant tunnel est limitée par le bruit du pré-amplificateur (30 pA), qui pourrait être ramené à quelques pA avec un préamplificateur de courant dédié au mesures bas bruit [18].

2.5.4 Conclusion sur l'étude de la surface InP(001)

L'étude des boîtes quantiques InAsP/InP en vue plane apparaît bien comme une méthode complémentaire à l'étude des boîtes quantiques clivées. Ici, nous avons utilisé une méthode simple pour préparer la surface des échantillons épitaxiés par EPVOM, par simple recuit sous UHV à 400 °C. Nous avons étudié la surface InP(001) et les boîtes quantiques de surface. Dans les deux cas, nous avons identifié la reconstruction de surface caractéristique, cohérente avec les études précédentes sur les reconstruction de la surface InP(001). Le rôle de l'hydrogène issu de la pyrolyse des précurseurs gazeux de l'EPVOM dans la préparation des échantillons n'est pas complètement établi. Il est possible, par exemple, que l'hydrogène incorporé à la surface ralentisse le processus d'oxydation de la surface, ce qui pourrait être étudié par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X.

Ces premières études confirment la difficulté d'étudier la surface InP(001) par STS. L'observation systématique d'une grande bande interdite apparente est interprétée par des effets dynamiques mis en avant dans la référence [176] ; les signatures spectroscopiques des boîtes quantiques n'ont pas été identifiées. Une meilleure connaissance des états de surface compris dans la bande interdite de l'InP semble nécessaire pour une étude plus poussée. En particulier, il est probable que les propriétés électroniques de la surface dépendent de la présence (ou de l'absence) d'hydrogène à la surface après recuit à 400°C. Nous avons noté que plusieurs travaux STS convaincants ont été réalisés sur des surfaces fabriquées par EJM sans présence d'hydrogène [78, 174]. Il est donc envisageable de retirer l'hydrogène éventuellement présent avec la pointe, de la même manière que cela a été réalisé pour la surface du silicium hydrogéné [178, 179], pour ensuite effectuer des mesures STS. Enfin, il serait intéressant de faire varier le courant tunnel sur la plage la plus importante possible, afin de mettre en évidence la dynamique des états de surface avancée par Hasegawa *et al.* [176].

18. Source : www.omicron.de

2.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord étudié la surface InP(110). En particulier, les mesures de spectroscopies sont interprétées à l'aide du logiciel Semitip, qui simule la courbure de bandes induite par la pointe à la surface du semiconducteur. En nous appuyant sur nos connaissances relatives à la surface InP(110), nous avons effectué une analyse détaillée des propriétés structurales et électroniques des boîtes quantiques clivées. Des pics de conductance différentielle sont systématiquement mesurés sur les boîtes quantiques, quelque soit leur hauteur. Nous avons conclu de ces mesures que la structure électronique discrète ne dépend pas de la taille de la boîte quantique. De plus, nous n'avons pas observé de couplage entre les boîtes quantiques et la couche de mouillage.

La différenciation éventuelle entre les boîtes de faibles et de grande hauteur, évoquée au chapitre 1, n'apparaît peut-être que lorsqu'elles sont fortement chargées. En effet, dans nos expériences de microscopie à effet tunnel, la boîte quantique ne contient qu'un seul électron en moyenne, même lorsque la pointe sonde les états excités. A l'inverse, dans une expérience d'optique, les états excités ne peuvent être sondés que lorsque les états d'énergie inférieure sont occupés.

Nous avons identifié jusqu'à 12 niveaux électroniques dans les boîtes quantiques clivées InAsP en raison de leur grande taille latérale ; ces observations corroborent les conclusions d'expériences de microphotoluminescence résolue temporellement, interprétée par la présence de plusieurs dizaines de paires électron-trou dans une boîte quantique [7]. Nos résultats apportent des données expérimentales pour interpréter les interactions entre les porteurs de charge au sein des boîtes quantiques, parfois avancées pour interpréter l'émission des boîtes quantiques à 1.55µm ou la grande plage spectrale de gain d'un faible nombre de boites quantiques [56].

Nous avons établi des corrélations entre les propriétés structurales et électroniques des boîtes quantiques : alors que la hauteur de la boîte détermine principalement l'énergie du niveau fondamental, la taille latérale détermine l'écart moyen entre les niveaux excités (n 0 0), qui sont équidistants en énergie.

Les fonctions d'ondes des niveaux de conduction de trois boîtes quantiques ont été analysées à l'aide de simulation par éléments finis. Il apparaît que le potentiel latéral des boîtes quantiques InAsP est bien décrit par un potentiel parabolique. Aux énergies les plus élevées, les niveaux sont proches en énergie et ne sont pas résolus par les mesures de spectroscopie.

Par une bonne compréhension des phénomènes de courbure de bande induits par la pointe, nous avons mis en évidence la contribution des niveaux de trous au courant tunnel. Nous montrons qu'il est judicieux de modifier le dopage dans l'environnement des boîtes quantiques pour mesurer les fonctions d'onde de ces niveaux.

Pour aller plus loin dans la caractérisation des boîtes quantiques, il semble pertinent de s'affranchir du processus de clivage en étudiant les boîtes quantiques de surface. Notre étude préliminaire de la surface InP(001) montre qu'il est possible d'observer des reconstructions à l'échelle atomique sur une surface InP(001) exposée à l'air. La préparation des boîtes quantiques de surface a également été mise au point. Néanmoins, des difficultés relatives aux états électroniques propres à cette surface doivent être surmontées pour que les mesures de spectroscopie révèlent la structure électronique des boîtes quantiques.

Chapitre 3

Croissance des boîtes quantiques InAs(P)/InP par épitaxie en phase vapeur aux organo-métalliques

Nous présentons dans ce chapitre une étude des boîtes quantiques InAs(P) par microscopie électronique en transmission (TEM pour *Transmission Electron Microscopy*). La microscopie en transmission est un ensemble de techniques qui permet d'appréhender les propriétés structurales des boîtes : hauteur, largeur, composition, densité, contrainte. Nous avons utilisé le TEM de deux manières, similaires sur le plan technique, mais différentes dans leur approche : d'une part, nous avons caractérisé des boîtes auto-assemblées afin de corréler leurs propriétés structurales à leur qualité optique, et d'autre part, nous avons étudié les mécanismes de croissance sélective des boîtes localisées.

Nous présentons tout d'abord brièvement le fonctionnement du microscope et les techniques mises en œuvres. Dans un deuxième temps, nous nous intéressons aux conditions de croissance optimales des boîtes quantiques auto-assemblées pour l'obtention d'échantillons de bonne qualité optique. En particulier, nous examinons comment les flux d'éléments V affectent les propriétés structurales des boîtes quantiques : hauteur moyenne, composition, densité. Nous discutons également des échanges éventuels entre les boîtes quantiques et la couche de mouillage. Dans une troisième partie, nous présentons la croissance sélective de boîtes quantiques localisées InAs. Une procédure de préparation spécifique nous a permis d'effectuer une étude systématique des propriétés structurales des boîtes quantiques localisées. Les propriétés des boîtes quantiques sont reliées aux paramètres de croissance, mettant en évidence les spécificités des boîtes quantiques épitaxiées par croissance sélective. Certaines difficultés propres à la croissance sélective, telle que le contrôle de la vitesse de croissance dans une nano-ouverture, sont détaillées.

3.1 Microscopie électronique en transmission

Le microscope électronique en transmission est un outil de choix pour l'étude des nanostructures. Il permet à la fois de visualiser la structure des échantillons dans l'espace réel et dans l'espace réciproque. Contrairement aux microscopes optiques, sa résolution n'est pas limitée par le critère de Rayleigh, mais par les aberrations des lentilles magnétiques, ce qui permet d'atteindre des résolutions meilleures que 80 pm. La grande section

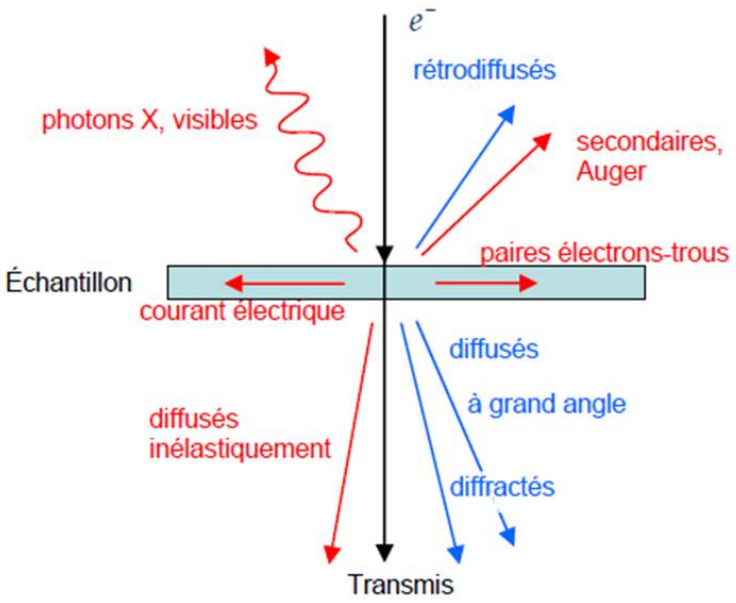


FIGURE 3.1 – *Liste non exhaustive des signaux susceptibles d'être étudiés dans une expérience de microscopie électronique en transmission. En bleu, les électron primaires ayant subi une diffusion élastique ou quasi-élastique.*

efficace des interactions électrons-matière, ainsi que leurs variétés, permet d'analyser de différentes manières complémentaires un même échantillon (Fig. 3.1).

Le principe de la microscopie électronique en transmission repose sur l'interaction d'un faisceau électronique avec un échantillon introduit dans la pièce principale du microscope, la lentille objectif ; le faisceau électronique transmis permet de former une image de l'échantillon révélant, selon les modes d'utilisation, une information relative à la déformation ou à la chimie du matériau. L'analyse peut être complétée par d'autres signaux émis par l'échantillon excité par le faisceau, comme les rayons X.

Parmi les développements récents de la microscopie électronique en transmission, nous pouvons citer la généralisation des canons à effets de champs dans les années 90, puis celle des correcteurs d'aberrations sphériques à la fin des années 2000. Le faisceau électronique, très cohérent, permet la formation d'images en microscopie électronique haute résolution (i.e. à l'échelle atomique) de manière relativement aisée, ce que nous avons mis en œuvre quotidiennement.

Nous décrivons ici de manière succincte le microscope, puis les modes de fonctionnement utilisés. Enfin, nous détaillons les procédures de préparation standards des échantillons.

3.1.1 Description du microscope électronique à transmission

Les expériences réalisées au cours de cette thèse ont été effectuées avec un microscope JEOL 2200FS, équipé d'un canon à émission de champ et d'un correcteur d'aberrations sphériques CEOS (double hexapole) en amont de la lentille objectif, dédié de fait à la microscopie électronique en transmission à balayage. La résolution expérimentale du microscope atteint 78 pm.

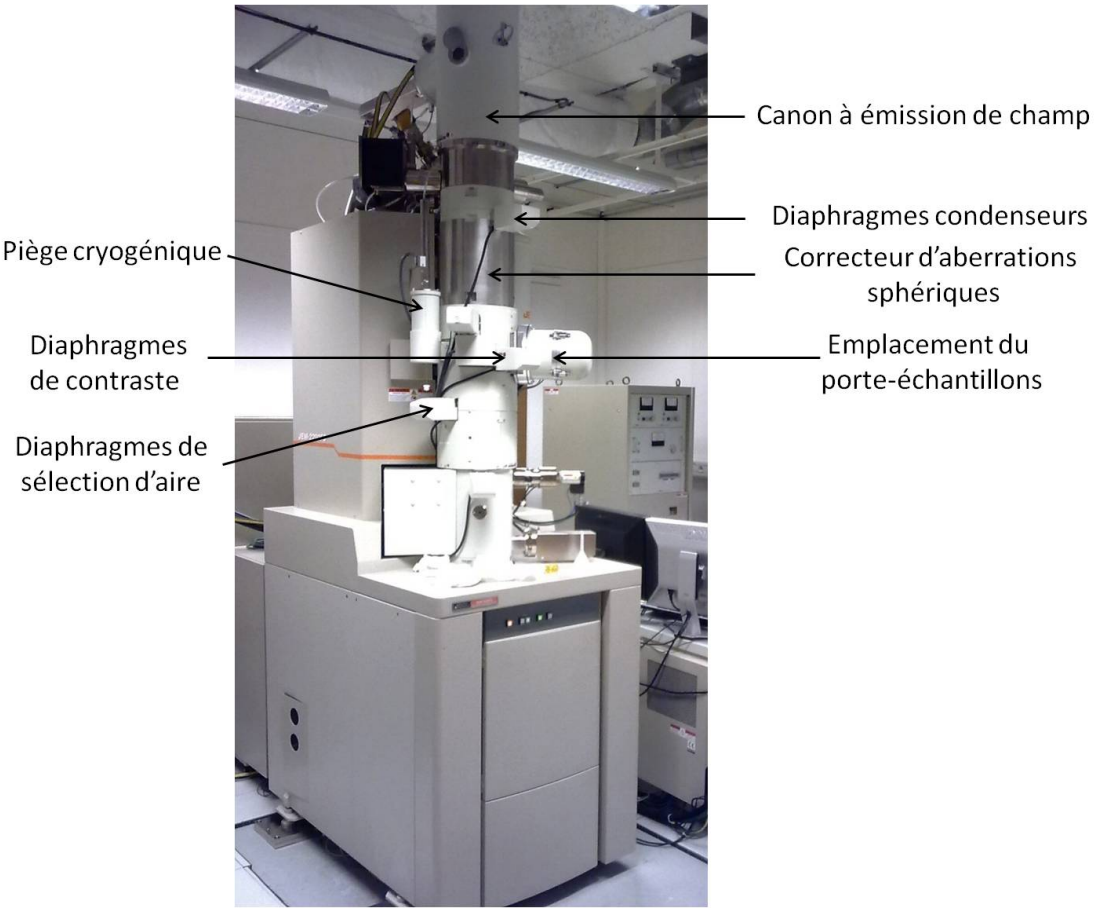


FIGURE 3.2 – *Microscope électronique en transmission JEOL 2200FS*

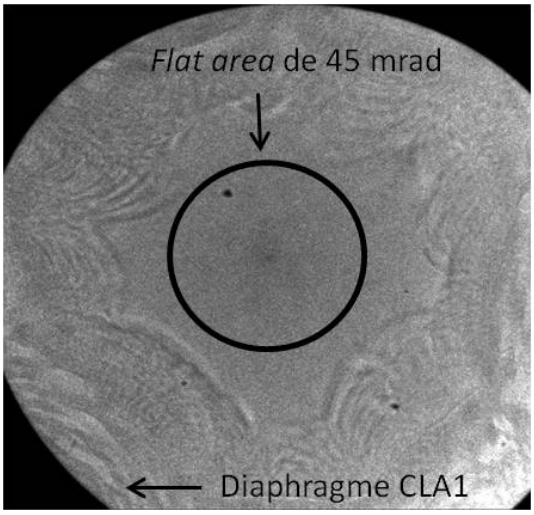


FIGURE 3.3 – *Ronchigramme typique obtenu avec le microscope électronique en transmission du laboratoire doté d'un correcteur d'aberrations sphériques.*

Différents éléments du microscope sont indiqués sur la figure 3.2. Les électrons sont accélérés à une tension de 200 kV dans le canon, sous ultra-vide, en direction de l'échantillon. Les électrons traversent un grand nombre de lentilles électroniques, notamment les lentilles condenseurs et le correcteur d'aberrations sphériques, avant de traverser l'échantillon inséré dans la lentille objectif. En faisceau parallèle, l'image finale est formée sur une caméra CCD. En mode convergent, le signal est mesuré point par point par des détecteurs (voir section 3.1.2). Un système de pompes (pompes primaires, pompes à diffusion, pompes ioniques) et un pièce cryogénique assurent un vide secondaire dans la colonne.

Une diode Silicium, non visible sur la figure 3.2, permet de collecter les rayons X émis par l'échantillon sous le faisceau électronique.

Différents diaphragmes sont insérés sur le trajet du faisceau afin de sélectionner les électrons du faisceau électronique qui forment l'image.

Description des diaphragmes

Diaphragmes condenseurs. En amont de la lentille objectif, les diaphragmes condenseurs permettent de sélectionner les électrons du faisceau de manière à obtenir une sonde cohérente de 30 mrad de demi-angle d'ouverture. La cohérence spatiale peut être visualisée sur le ronchigramme, qui est l'image de la sonde à travers une membrane amorphe envoyé à l'infini (l'équivalent du réseau réciproque). Les paramètres du correcteur et du canon sont ajustés de manière à ce que le ronchigramme présente une *flat area*, une surface lisse, avec la plus grande extension latérale possible. Le diaphragme condenseur est inséré de manière à ne conserver que les électrons de la *flat area*, qui présentent une bonne cohérence.

Le microscope est équipé de quatre diaphragmes condenseurs, notés CLA1, CLA2, CLA3 et CLA4, qui donnent respectivement des demi-angle d'ouverture de 120, 30, 20 et 10 mrad. Nous utilisons en général le diaphragme CLA2, qui permet de maximiser le courant de la sonde tout en conservant la cohérence du faisceau. Comme nous le verrons dans la partie 3.2.3, l'utilisation des autres diaphragmes peut s'avérer pertinente pour améliorer la résolution spatiale des analyses chimiques.

Diaphragmes de contraste. Les diaphragmes de contraste sont situés dans le plan focal de la lentille objectif. En faisceau parallèle, ils permettent de sélectionner un faisceau diffracté par l'échantillon.

Diaphragmes de sélection d'aire. Les diaphragmes de sélection d'aire sont situés dans le plan image de la lentille objectif. Ils sont utilisés pour former l'image d'une zone réduite de l'échantillon, par exemple pour former un cliché de diffraction.

3.1.2 Modes de fonctionnement du microscope

Nous présentons ici comment nous avons exploité les possibilités de la microscopie électronique en transmission pour étudier les boîtes quantiques InAs(P)/InP.

Microscopie électronique en transmission en faisceau parallèle

Dans ce mode, le faisceau électronique qui traverse l'échantillon est un faisceau parallèle focalisé à l'infini.

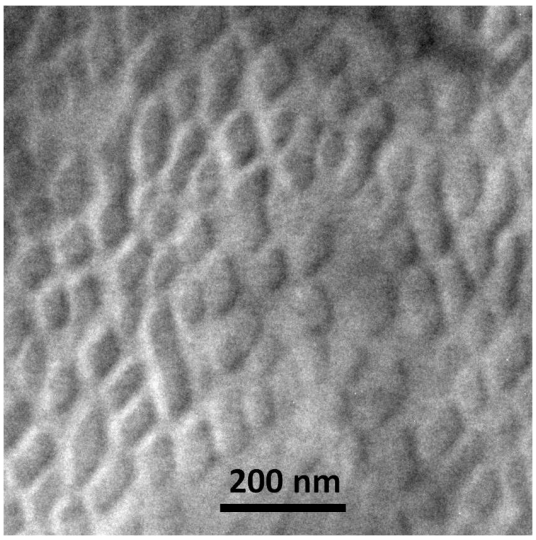


FIGURE 3.4 – *Image TEM en faisceau parallèle d'un échantillon contenant des boîtes quantiques InAsP/InP (InP1116), en axe de zone [001]. L'image en champ clair, sensible au champ de déformations, revèle le plan de boîtes quantiques.*

Pour un échantillon cristallin, le faisceau électronique est diffracté suivant certaines directions pour lesquelles les conditions de Bragg sont vérifiées. Les lentilles électroniques situées après la lentille objectif forment une image à partir des différents faisceaux diffractés, déphasés les uns par rapport aux autres.

Les images ainsi formées présentent un contraste de diffraction. Elles révèlent le champ de déformations de l'échantillon. Nous utilisons ce mode pour l'étude des boîtes quantiques en vue plane (Figure 3.4), notamment les mesures de densité.

La sélection du faisceau diffracté (002) par un diaphragme de contraste permet de former des images à contraste chimique de semiconducteurs III-V de type zinc-blende (Figure 3.5). Nous évoquerons ce mode de fonctionnement lorsque nous étudierons la composition des boîtes quantiques auto-assemblées.

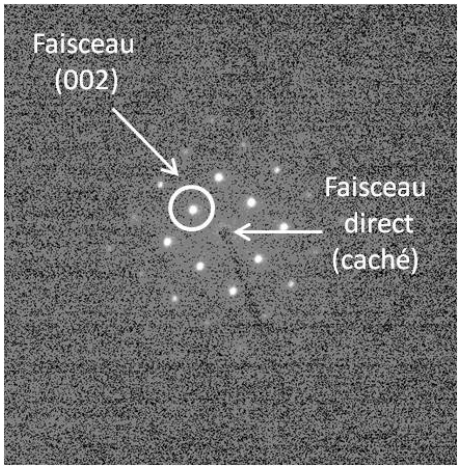


FIGURE 3.5 – *Cliché de diffraction d'un échantillon InP en axe de zone [001]. Le faisceau diffracté (002) est indiqué.*

La microscopie électronique en transmission en faisceau parallèle peut également être utilisée pour former des images à haute résolution(*High resolution transmission electron microscopy*) qui révèle la structure atomique de l'échantillon.

Microscopie électronique en transmission à balayage en mode convergent

Au cours de cette thèse, nous avons principalement utilisé la microscopie électronique en transmission à balayage (STEM pour *Scanning Transmission Electron Microscopy*). En mode convergent, un faisceau électronique convergent balaie l'échantillon. Les images sont formées au fur et à mesure par traitement du signal des détecteurs situés sous l'échantillon. Nous utilisons deux détecteurs, caractérisés par la plage angulaire qu'ils détectent.

Le détecteur en champ clair collecte les électrons diffusés à petits angles ($<$ 30 mrad). L'image est formée par le faisceau direct et par les électrons diffusés à petits angles, élastiquement ou inélastiquement. Ce type d'images est sensible au caractère cristallin du matériau en raison de la contribution des signaux diffractés. Elles révèlent, entre autres, le champ de déformations du matériau, comme les images en champ clair en faisceau parallèle.

A fort grandissement, ce détecteur donne des images avec un motif à l'échelle atomique, pourvu que l'échantillon cristallin soit bien orienté. Les colonnes atomiques doivent être précisément alignées dans l'axe du faisceau électronique ; autrement, les contributions des différentes colonnes s'ajoutent et il n'est pas possible de les distinguer. Avant d'effectuer une expérience de microscopie électronique en faisceau convergent, il convient donc d'orienter l'échantillon à l'aide du porte-échantillon "double tilt", qui est susceptible d'être tourné de $\pm 22°$dans les deux axes du plan de la lentille objectif. L'alignement est effectué en visualisant, en faisceau parallèle, le cliché de diffraction d'une partie de l'échantillon cristallin.

La direction de l'échantillon après alignement est appelée "axe de zone". Nous avons travaillé en axe de zone [110] et [100].

Le deuxième détecteur est un détecteur annulaire en champ sombre à grand angle (HAADF pour *High Angle Annular Dark Field*). Il collecte les électrons diffusés entre 100 et

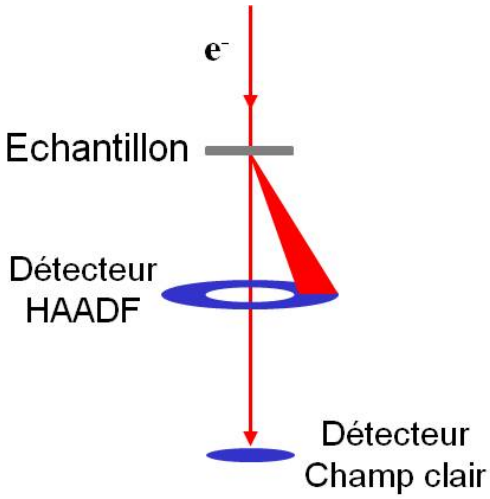


FIGURE 3.6 – *Schéma représentant la forme et la position des deux détecteurs utilisés en microscopie en mode convergent, le détecteur en champ clair et le détecteur en champ sombre annulaire à grands angles (HAADF).*

170 mrad [1]. Cette diffusion à grand angle est caractéristique de la diffusion Rutherford, un processus de diffusion quasi-élastique incohérente des électrons par les noyaux atomiques de l'échantillon [180]. En première approche, l'intensité de la diffusion Rutherford dans un angle solide donné est proportionnelle au Z^2 moyen de la colonne atomique traversé par le faisceau. Cependant, cette formule n'est pas valable aux angles les plus faibles en raison de l'écrantage de la charge du noyau par le nuage électronique. Le signal HAADF, intégré sur l'ensemble du détecteur, est proportionnel à la moyenne des Z^ν des atomes de la colonne, avec $\nu \leq 2$. Le contraste HAADF révèle donc la nature chimique locale du matériau traversé. Il est bien adapté pour l'étude des nanostructures InAs(P)/InP, puisque le numéro atomique moyen de l'InP (32) est inférieur à celui de l'InAs (41).

Le signal HAADF est d'autant plus important que l'épaisseur du matériau est importante. La dépendance du contraste avec l'épaisseur est de nature quantitative et est plus facile à interpréter que les images TEM haute résolution.

La figure 3.7 présente deux images d'une boîte quantique InAsP [2] encapsulée par de l'InP, obtenues respectivement avec le détecteur en champ clair (Figure 3.7(a)) et HAADF (Figure 3.7(b)), en axe de zone [110]. La boîte quantique n'est presque pas visible sur l'image en champ clair, alors qu'elle apparait clairement sur l'image HAADF. Les deux images présentent un motif périodique à l'échelle atomique, mais l'image HAADF est plus simple à interpréter. Sur cette image, chaque point blanc correspond à une colonne atomique. Les colonnes d'indium, élément le plus lourd, sont visibles à la fois dans InAsP et InP. On peut repérer les colonnes mixtes As/P de l'InAsP, mais les colonnes de phosphore ne sont pas visibles, car le numéro atomique du phosphore est trop faible (Z=15) par rapport à celui de l'indium (Z=49).

Le même raisonnement peut être tenu sur les images en axe de zone [100] (figure 3.7(c-d)). Le cristal présente une symétrie d'ordre 4 pour l'axe de zone [100].

1. Cette plage angulaire dépend d'un paramètre appelé "longueur de caméra", fixée à 50 cm pour l'acquisition des images STEM HAADF

2. La composition des boîtes quantiques fait l'objet de la section 3.1.4

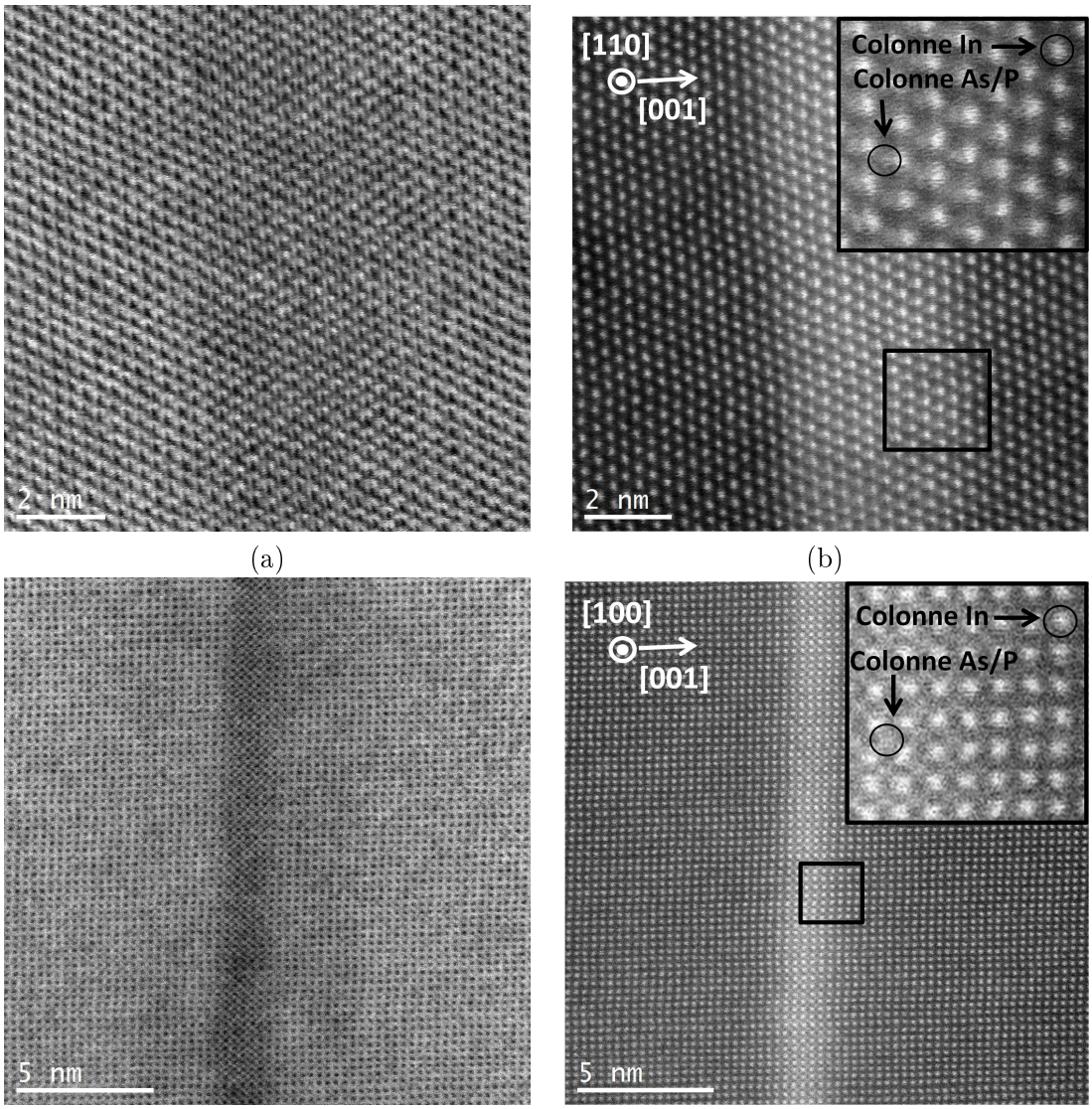


FIGURE 3.7 – *(a-b) Images STEM d'une boîte quantique InAsP dans une matrice InP en axe de zone [110], en champ clair (a) et en HAADF (b). (c-d) Images STEM d'une couche de mouillage InAsP dans une matrice InP, en axe de zone [100], en champ clair (c) et en HAADF (d). Alors que les nanostructures ne sont presque pas visibles sur les images en champ clair (a, c), elles apparaissent clairement sur l'image HAADF (b, d). Echantillon : InP536.*

Afin d'évaluer la pertinence des mesures HAADF, nous avons comparé l'intensité du signal HAADF des colonnes d'indium à travers une hétérostructure InAsP/InP. Pour cela, nous avons établi un profil d'intensité sur une image de la couche de mouillage en axe de zone [100] (Figure 3.8). Le signal des colonnes d'indium est légèrement plus grand dans l'InAsP, sans que cela puisse s'expliquer par une variation d'épaisseur de l'échantillon. Cela met en évidence que le signal HAADF ne reflète pas seulement la composition de la colonne atomique traversée : il est également sensible à la charge des noyaux des colonnes atomiques environnantes. Deux phénomènes peuvent expliquer cette observation. D'une part, le faisceau électronique convergent recouvre partiellement les colonnes atomiques

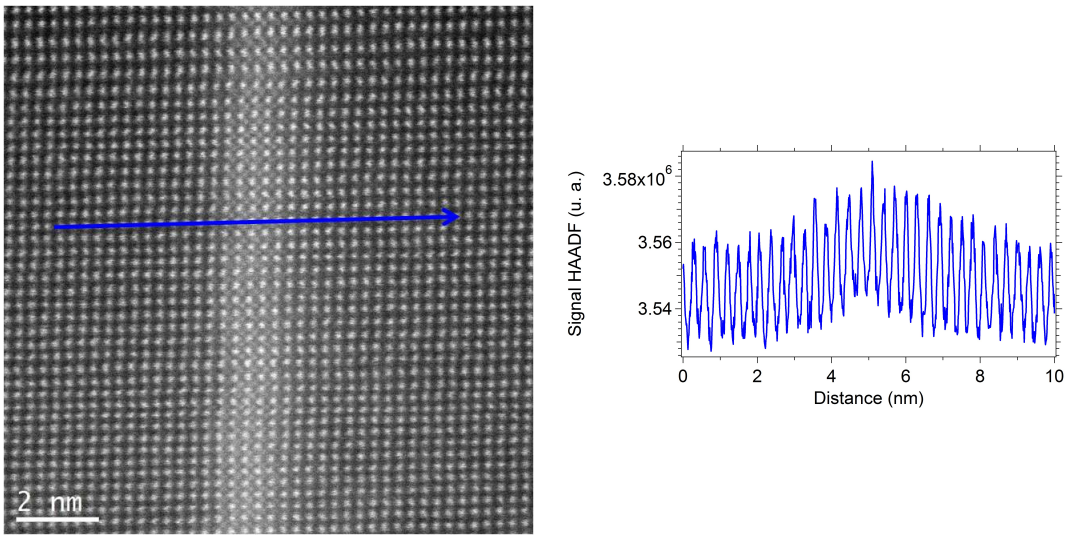


FIGURE 3.8 – *Image STEM HAADF de la couche de mouillage InAsP de l'échantillon InP536 en axe de zone [100] (à gauche) et profil des colonnes d'indium à travers l'hétérostructure, suivant la flèche (à droite). Bien que toutes les colonnes ne contiennent que de l'indium, le signal HAADF est plus important dans InAsP, ce qui met en évidence la contribution des colonnes voisines au signal des colonnes d'indium.*

voisines. Comme nous le verrons dans la section 3.2.3, cet effet peut être minimisé par un choix adéquat du diaphragme condenseur. D'autre part, des interactions complexes, comme des effets de décanalisation, interviennent très probablement Ces phénomènes doivent être pris en compte pour interpréter de manière quantitative le contraste HAADF. Cependant, cela n'est pas nécessaire à l'interprétation qualitative mise en œuvre au cours de cette thèse.

Analyse chimique par spectroscopie de rayons X

La spectroscopie en dispersion d'énergie de rayons X (EDX pour *Energy Dispersive X-ray Analysis*) est l'étude de la distribution en énergie des photons X émis par l'échantillon sous le faisceau électronique. Elle permet d'identifier, localement, la nature chimique des éléments de l'échantillon.

Sous l'effet du faisceau électronique, certains électrons de cœur des atomes de l'échantillon sont excités ; les atomes reviennent ensuite à leur configuration d'équilibre via des transitions électroniques entre les niveaux de cœur. Comme la structure électronique des atomes est discrète et caractéristique de l'atome concerné, l'énergie des photons X l'est également. Ce signal se rajoute au rayonnement de freinage, qui forme un fond continu. La quantification des photons X émis par l'échantillon permet donc de déterminer quels atomes sont présents sous le faisceau : il s'agit d'une mesure de composition locale, dont la résolution est d'environ 1 nm.

Le détecteur EDX est une diode Silicium dopée au Lithium polarisée en sens inverse [3]. Chaque photon X incident crée un grand nombre de paires électron-trou, proportionnel à l'énergie du photon X incident (chaque paire nécessite 3.8 eV). Une chaine d'acquisition convertit ensuite la tension qui s'accumule aux bornes de la diode en un signal

3. Le Lithium permet de passiver les défauts de la zone intrinsèque de la diode

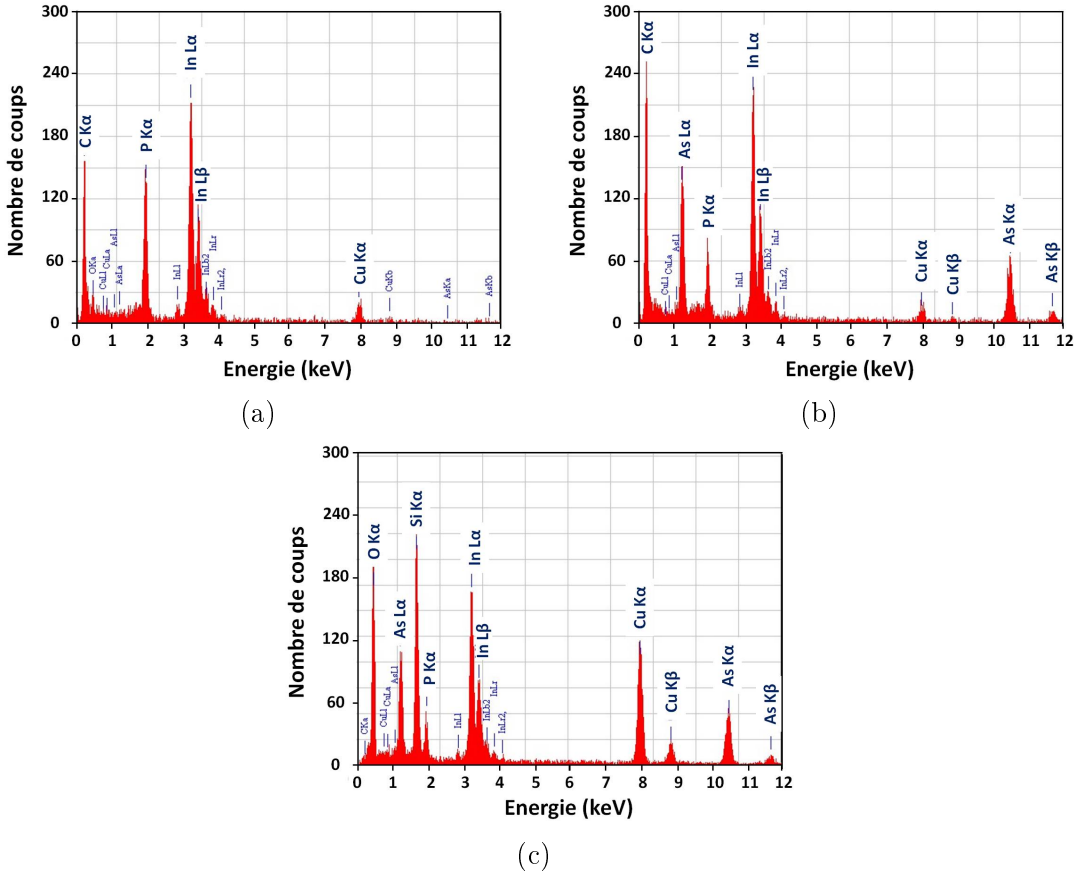


FIGURE 3.9 – *Spectres EDX mesurées sur différents échantillons, corrigées du rayonnement de freinage. (a) Spectre d'une couche InP d'un échantillon à boîte auto-assemblées. (b) Spectre d'une boîte quantique d'un échantillon à boîte auto-assemblées. (c) Spectre d'une boîte quantique localisée dans un îlot d'InP recouvert par un masque diélectrique. Les éléments In, As et P permettent de quantifier La composition de l'échantillon, les éléments Si et O sont caractéristiques du masque diélectrique et le carbone provient de la contamination de surface. La signature du cuivre s'explique par les phénomènes de fluorescence X dans la grille TEM, en cuivre, qui soutient la lame mince.*

numérique, le spectre d'émission de l'échantillon (Figure 3.1.2). L'énergie des photons X révèle les différents éléments présents sous le faisceau, caractérisés par leurs raies d'émission (notées Kα , Kβ , Lα , Lβ , ...) : indium, arsenic, phosphore (échantillon InAsP), carbone (contamination de surfaces), cuivre (matériau de la grille qui supporte la lame mince), silicium et oxygène (masque diélectrique). La relation entre le rapport des intensités de deux pics et la teneur relative de l'échantillon en éléments correspondant est caractérisée par un paramètre appelé k-facteur. Le k-facteur prend en compte, entre autres, les sections efficaces des atomes considérés, les rendements de fluorescence et l'efficacité de détection relative. Les k-facteurs sont calibrés de manière préalable aux mesures.

Parmi les différents éléments détectés, nous nous intéressons plus particulièrement aux éléments III (indium) et V (arsenic et phosphore), en nous affranchissant des autres éléments. Nous vérifions d'abord que la teneur en indium de l'échantillon InAs(P) est de 50% $\pm$ 5%, ce qui valide l'acquisition de la mesure. Ensuite, nous normalisons à 100% le signal des éléments III. Ainsi, une mesure de 100% de As correspond à de l'InAs pur et

une mesure de 100% de phosphore correspond à de l'InP pur ; une valeur intermédiaire x donne la composition de l'$InAs_xP_{1-x}$.

Une mesure de composition correcte nécessite un nombre de coups importants, i.e. un temps d'intégration suffisamment long. Dans les conditions standards (Diaphragme CLA2, réglage du canon *spot size* 6C), la durée de mesure est typiquement de 60 secondes. Les mesures EDX quantitatives sont donc très sensibles à la dérive, qui peut être corrigée par un système de compensation (*probe-tracking*).

Le signal EDX peut également être utilisé pour former une cartographie de l'échantillon point par point. Dans ce cas, il n'est pas possible d'obtenir une donnée quantitative en chaque point ; néanmoins, le contraste de l'image EDX révèle les variations de composition chimique au sein de l'échantillon.

D'après notre expérience, la précision des mesures EDX est typiquement de ±5% en composition. Elle est limitée par la contamination de la surface ; en pratique, les mesures qui ne donnent pas une stœchiométrie correcte sont considérées comme non valides. La résolution spatiale est limitée par le recouvrement du faisceau avec l'échantillon, qui dépend du diaphragme condenseur utilisé (voir section 3.2.3).

3.1.3 Préparation des échantillons pour la microscopie électronique en transmission

L'observation des échantillons en microscopie électronique à transmission nécessite la préparation d'une lame mince d'une épaisseur inférieure à 100 nm (pour une tension de travail de 200 kV). Une épaisseur trop importante entraine une perte de signal par absorption. De plus, dans le cas de la microscopie électronique à transmission à balayage, une épaisseur trop importante induit une perte de résolution liée au recouvrement trop important du faisceau convergent avec l'échantillon.

La préparation des échantillons étudiés en vue plane est réalisée par amincissement mécano-chimique. Dans un premier temps, l'échantillon d'une épaisseur de 350 µm est collé (face épitaxiée dans la colle) sur une calle en silice. Il est ensuite aminci jusqu'à 30 µm environ par polissage sur un film contenant des grains de diamant (diamètre moyen : 15 µm). Ensuite, une attaque chimique est effectuée au centre de l'échantillon par l'appui répété d'un papier filtre imbibé de Brome dilué dans de l'ethanol. Cette technique conduit à la formation rapide d'un trou dans l'échantillon. L'épaisseur de l'échantillon est très faible sur les pourtours de l'échantillon, et constitue une zone mince exploitable en microscopie électronique en transmission. La localisation de la zone mince n'est pas déterminée à l'avance : cette technique convient bien à des nanostructures réparties de manière uniforme sur l'échantillon.

La préparation des échantillons pour l'étude en coupe est sensiblement différente. Deux morceaux d'échantillons sont d'abord clivés (ou sciés) suivant la direction souhaitée, avant d'être collés tête-bêche. L'ensemble est ensuite aminci sur le côté, d'une épaisseur de plusieurs centaines de microns à quelques dizaines de microns seulement. La bilame est ensuite attaquée par un faisceau d'ion argon dans un *Precise Ion Polishing System* (PIPS), qui forme un trou à l'interface entre les deux morceaux. Près du trou, l'échantillon est suffisamment mince pour que les couches épitaxiées puissent être étudiées en microscopie électronique à transmission.

Seule la grande densité des boîtes quantiques auto-assemblées (de l'ordre de 100 boîtes parμm^2) assure que la zone mince contient au final des boîtes quantiques. L'étude de boîtes quantiques localisées, d'une densité beaucoup plus faible, nécessite une procédure de préparation propre détaillée dans la partie 3.3.2.

3.1.4 Mesure de composition d'une boîte quantique

Nous présentons ici les différentes techniques envisagées pour déterminer la composition des boîtes quantiques et de la couche de mouillage à l'aide de la microscopie électronique en transmission.

Utilisation du contraste (002)

Les images en champ sombre (002) sont obtenues en microscopie électronique en transmission, en faisceau parallèle, à l'aide d'un diaphragme de contraste dans le plan focal image de la lentille objectif : seule la tache (002) est conservée [47]. L'image filtrée présente un contraste liée à la chimie du matériau observé. Le contraste chimique de la tâche (002) a été utilisé pour étudier la composition de plusieurs alliages ternaires III-V [164,181,182]. La mesure quantitative du contraste (002) a notamment été utilisée pour déterminer la composition des boîtes quantiques InGaAs/GaAs [182].

Matériau	Distance d'extinction
InAs	300 nm
InP	150 nm
GaAs	1μm

Tableau 3.1 – *Distance d'extinction de différents semiconducteurs III-V (structure zinc-blende). Source : Laboratoire Matériaux, Ingénierie et Sciences (MATEIS) ; http ://cecm.insa-lyon.fr/CIOLS/crystal1.pl*

Cette technique n'est cependant pas adaptée aux boîtes InAsP/InP à cause des effets dynamiques entre le faisceau principal et le faisceau diffracté (002). Lorsque l'épaisseur de l'échantillon est plus grande que la distance d'extinction du matériau, le contraste (002) n'est plus relié de manière simple à la composition du matériau. Les distances d'extinctions de l'InAs, l'InP et GaAs sont résumés dans la tableau 3.1 : alors que la distance d'extinction de l'InGaAs est comprise entre 300 nm et 1μm, celle de l'InAsP est comprise entre 150 et 300 nm. Un échantillon d'InAsP d'une épaisseur de 50-100 nm est donc trop épais pour cette méthode de quantification.

Spectroscopie de rayons X sur les boîtes quantiques de surface

L'analyse EDX n'est pas adaptée à la mesure en composition des boîtes quantiques encapsulées car elle surestime la teneur en phosphore : il n'est pas possible de déterminer si le phosphore détecté provient de la boîte quantique ou de la matrice environnante. L'analyse EDX des boîtes quantiques de surface permet de s'affranchir de ces effets. Comme nous l'avons vu au chapitre 1, ces boîtes quantiques sont épitaxiées dans les mêmes conditions que les boîtes quantiques encapsulées, mais la croissance est interrompue après le dépôt d'InAsP. La température est diminuée progressivement de 500°C à température ambiante,

en une dizaine de minutes. Un flux de phosphine est maintenu durant la descente en température afin d'éviter que les boîtes quantiques ne désorbent.

La figure 3.10 présente une image STEM HAADF d'une boîte de surface, et deux profils de mesures EDX. Le profil suivant l'axe de croissance [001] n'est pas abrupt en raison du recouvrement entre la sonde électronique convergente et l'échantillon ; nous reviendrons sur ce point dans la section 3.2.3. Ces mesures montrent donc que la boîte quantique de surface est constituée d'$InAs_{0.75}P_{0.25}$ de manière uniforme, sans gradient de composition interne.

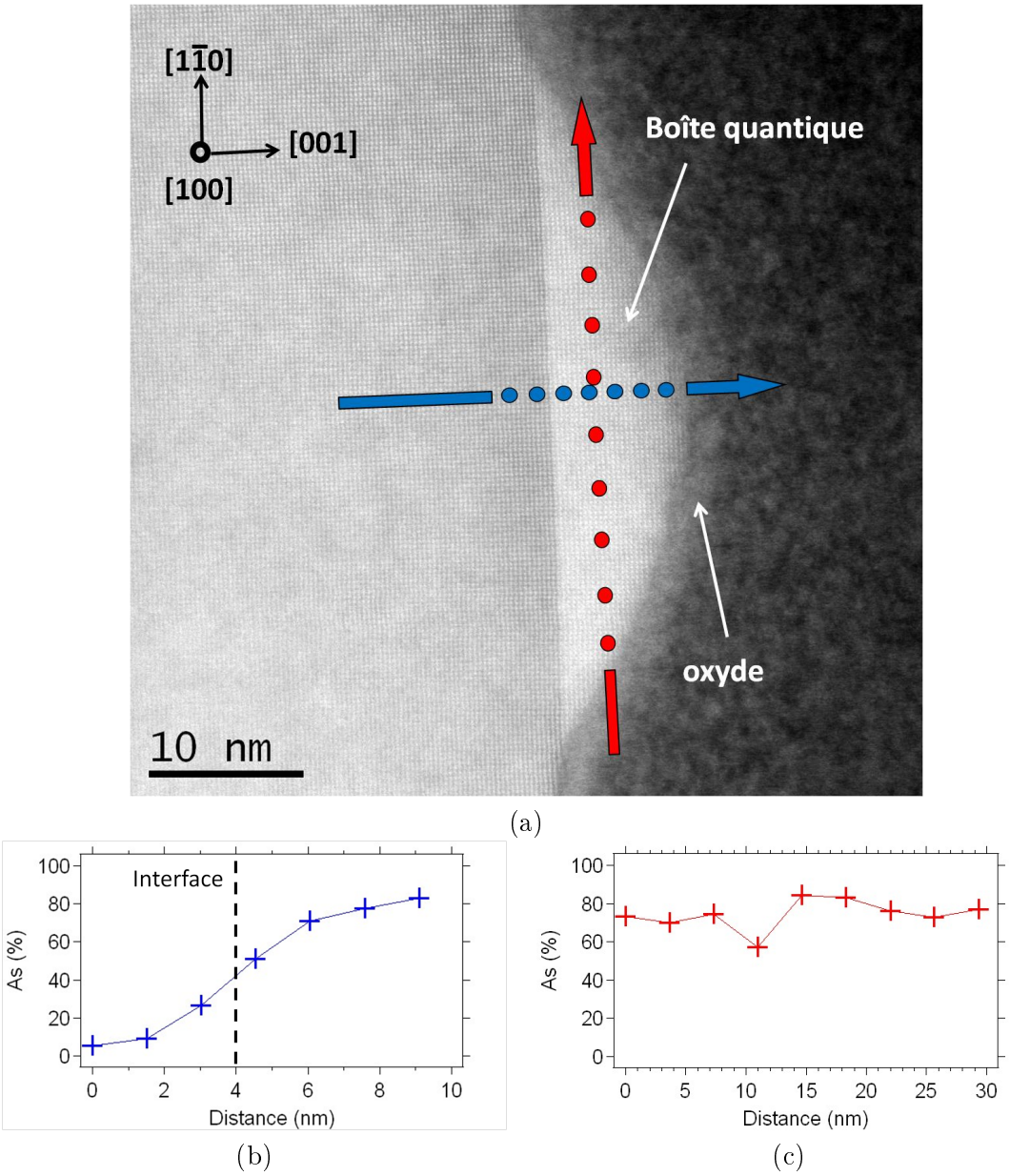
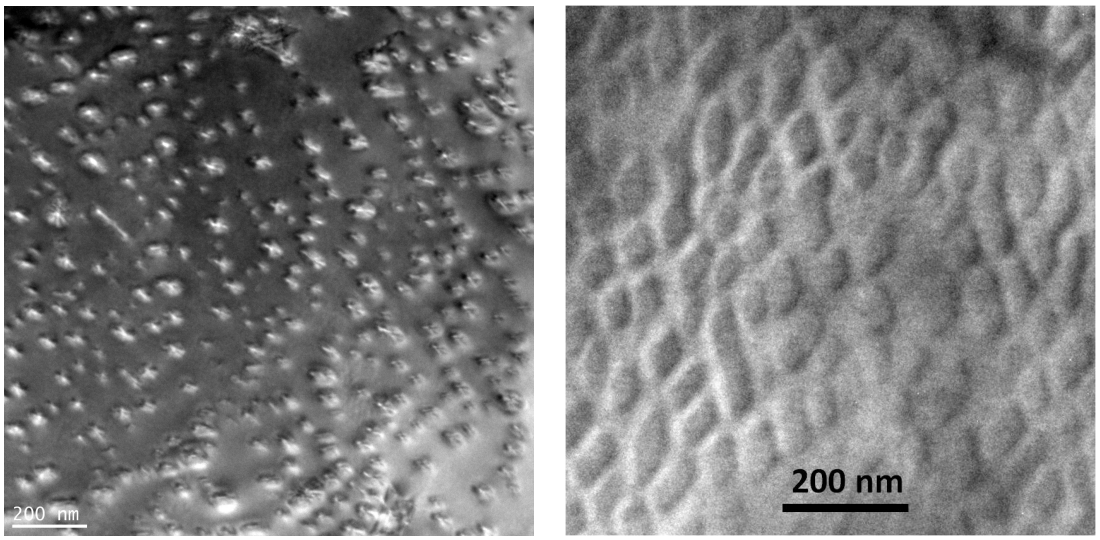


FIGURE 3.10 – *(a)Image STEM HAADF d'une boîte quantique InAsP/InP, en axe de zone [100]. La boîte quantique est entourée par une couche d'oxyde de 1 nm environ, car l'échantillon a été exposé à l'air durant une longue période (1 an) avant d'être préparé pour les mesures TEM. Les lignes d'acquisition des deux profils EDX présentés en (b) et (c) sont indiquées.*

Nous ne sommes pas certains que les boîtes quantiques encapsulées et les boîtes quantiques de surface ont la même composition. En effet, les deux types de boîtes quantiques présentent des différences importantes en terme de morphologie : les boîtes quantiques encapsulées sont de plus petites tailles, car elles ont été tronquées durant l'encapsulation, alors que les boîtes quantiques de surface sont plus hautes. La taille latérale des boîtes quantiques de surface est aussi systématiquement plus faible que les boîtes quantiques encapsulées, pour un même dépôt d'InAsP ; cette différence a été notée sur dix échantillons différents. La descente en température affecte donc la taille latérale des boîtes quantiques d'une manière différente que l'encapsulation. Enfin, alors que les boîtes quantiques encapsulées ont une base de forme caractéristique, en forme de parallélogramme, les boîtes quantiques de surface ont une forme plus arrondie (Fig. 3.11).



(a) (b)

FIGURE 3.11 – *Image TEM champ clair du plan de boîtes quantiques de surface de l'échantillon InP536(a) et du plan de boîtes quantiques encapsulées de l'échantillon InP1116 (b). Le TEM champ clair est sensible aux champs de déformations des boîtes InAsP et de la matrice InP environnante, si bien que le contour des boîtes quantiques de surface est plus difficile à visualiser. Néanmoins, on constate que les boîtes quantiques de surface sont plus arrondies que les boîtes quantiques encapsulées.*

Nous pensons donc que la descente en température modifie profondément les caractéristiques des boîtes quantiques. En particulier, nous ne sommes pas sûrs que la composition des boîtes quantiques de surfaces soient identiques à celle des boîtes encapsulées. Nous mesurerons donc la composition de manière indirecte, suivant la méthode exposée dans la partie suivante.

La plupart des mesures EDX sur les boîtes quantiques de surface montrent qu'elles sont homogènes en composition. Nous supposerons par la suite que les boîtes quantiques encapsulées sont également homogènes, bien que les rapides échanges As/P à la surface peuvent conduire à des interfaces progressives [191, 192], car ces interfaces s'étendent au plus sur quelques monocouches [193].

Détermination indirecte de la composition

Nous avons déterminé la composition des boîtes quantiques en croisant des caractérisations optiques et structurales.

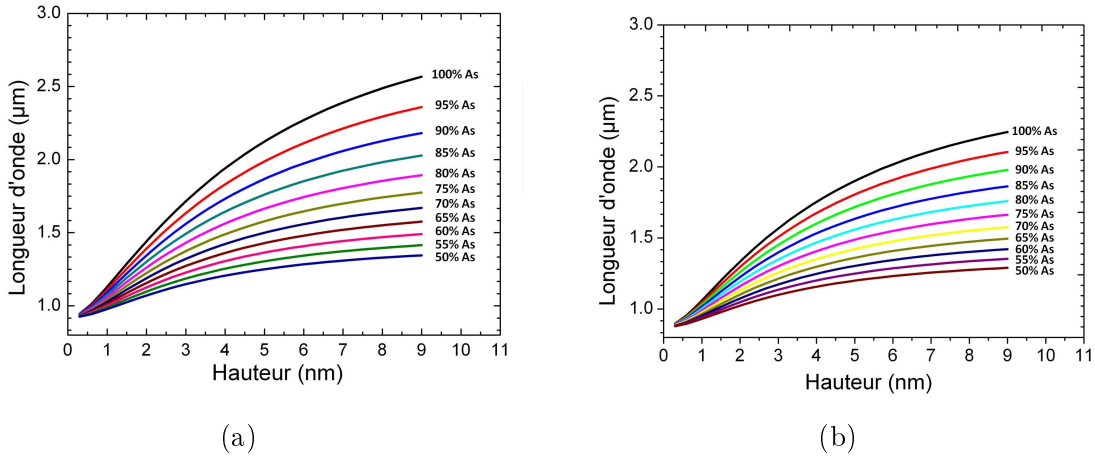


FIGURE 3.12 – *Longueur d'onde d'émission des boîtes quantiques en fonction de leur hauteur et de leur composition, à 300K (a) et à 4K (b). Le calcul est effectué à partir d'un modèle unidimensionnel (puits quantique).*

La longueur d'onde d'émission des boîtes quantiques peut être estimée par un modèle unidimensionnel, en considérant un puits quantique dont l'épaisseur est égale à la hauteur moyenne des boîtes quantiques [164]. Cela est justifié par la grande taille latérale des boîtes quantiques [193]. La figure 3.12 donne la longueur d'onde d'émission des boîtes quantiques $InAs_xP_{1-x}$ en fonction de la hauteur moyenne des boîtes et de la composition x : pour une température, une hauteur et une longueur d'onde données, la composition est donnée de manière univoque.

Nous avons déduit la composition des boîtes de cette manière, en mesurant d'une part la longueur d'onde d'émission par photoluminescence des échantillons par transformée de Fourier (FTIR) et d'autre part la hauteur moyenne des boîtes quantiques sur les images STEM HAADF.

3.2 Optimisation de la qualité optique des échantillons

Nous avons présenté au chapitre 1 les mesures de microphotoluminescence obtenues sur des échantillons de bonne et de mauvaise qualité optique. Nous avons essayé de déterminer, de manière aussi précise que possible, comment réaliser l'épitaxie des échantillons de bonne qualité optique.

Tout d'abord, nous avons constaté que les paramètres de croissance ne permettent pas de choisir, à l'avance, la qualité optique d'un échantillon. Considérons par exemple les deux échantillons InP220 et InP717. Ils ont été épitaxiés avec des paramètres de croissance identiques, avec le même bâti de croissance, avant et après une opération de maintenance du bâti EPVOM. Les spectres des deux échantillons sont présentés dans la figure 3.13 : alors que l'échantillon InP220 est de bonne qualité optique, l'échantillon InP717 est de mauvaise qualité optique. Nous pensons donc que les conditions de croissance (pressions des différents gaz en présence, température de croissance, épaisseur de la couche limite)

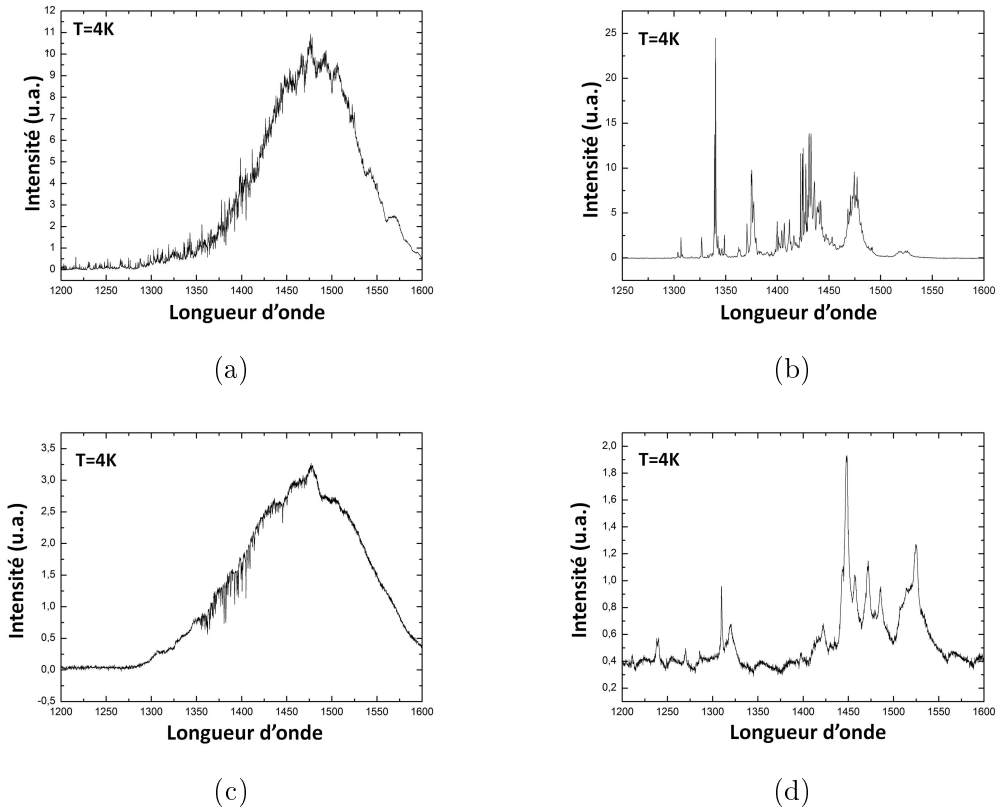
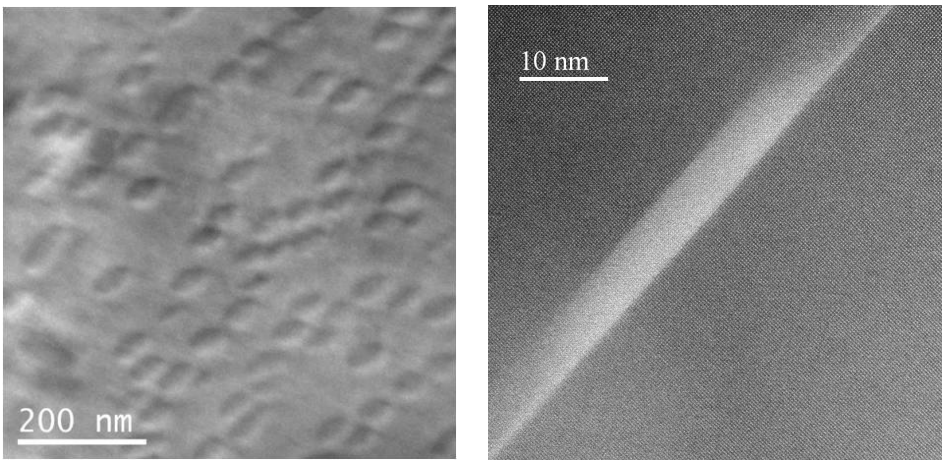


FIGURE 3.13 – Spectres de boîtes quantiques de bonne (a-b) et de mauvaise (c-d) qualité optique obtenues par microphotoluminescence, obtenus respectivement sur les échantillons InP228 et InP717. Les spectres (a) et (c) ont été obtenus sur un grand nombre de boîtes quantiques (environ 10000) . Les spectres (b) et (d) correspondent à une centaine de boîtes quantiques seulement, isolées par la gravure d'un plot circulaire (mésa) [53].

ne sont pas les mêmes pour les deux échantillons : elles dépendent non seulement des paramètres de croissance (comme les Flux de TMIn, AsH_3 et PH_3, ainsi que la température de consigne), mais aussi de certaines caractéristiques du bâti de croissance susceptibles d'être modifiées durant la maintenance. Les paramètres de croissance doivent toujours être ajustés après une modification du bâti de croissance ; ces opérations de recalibration sont habituelles pour un bâti d'épitaxie. Dans le cas particulier de notre bâti EPVOM D-180, elles ne posent pas de difficultés particulières pour un grand nombre de croissance (puits quantiques InGaAsP pour l'émission à 1.55µm, laser à cavité verticale émettant par la surface, lasers à cascade). Nous pensons que les bonnes conditions de croissance des boîtes quantiques sont particulièrement sensibles en raison de la grande précision des mesures optiques (résolue en longueur d'onde à environ 0.2 nm près), à même de révéler de faibles modifications entre deux échantillons, et de la faible température de croissance (environ 500 °C). Plus précisément, il est possible que la vitesse de croissance de l'InAs dépende de la température dans la gamme considérée (entre 450 et 550 °C). Or, nous avons constaté que la mesure de température dépend de la position précise des thermocouples (voir chapitre 1). Les opérations de maintenance, qui imposent de repositionner les thermocouples, modifient donc le système de mesure de la température.

Les conditions de croissance des échantillons de bonne qualité optique ne sont



(a) (b)

FIGURE 3.14 – *(a) Image obtenue par TEM champ clair sur l'échantillon InP781. (b) Image STEM HAADF d'une boîte quantique de l'échantillon InP1301 vue en coupe.*

donc pas bien caractérisées par les paramètres de croissance ; nous avons donc cherché à comparer les boîtes quantiques des deux types d'échantillons, de bonne et de mauvaise qualité optique, par microscopie électronique en transmission. Des images TEM typiques des échantillons sont présentées dans la figure 3.14. Nous n'avons pas trouvé de différences particulières quant à la forme, la taille ou la composition moyenne des boîtes quantiques, entre les deux types d'échantillon. Nous pensons donc que des défauts ponctuels (lacune, défaut interstitiel ou en substitution), qu'on ne peut pas observer par microscopie électronique en transmission, sont à l'origine des deux comportements observés (bonne ou mauvaise qualité optique).

Afin de cerner au mieux comment choisir les paramètres de croissance pour obtenir les conditions de croissances optimales, nous avons procédé de deux manières différentes. D'une part, nous avons comparé les paramètres de croissances des échantillons de bonne qualité optique obtenus après différentes maintenances ; d'autre part, nous avons comparé la densité et la composition des boîtes quantiques de différents échantillons aux conditions de croissances proches. De cette manière, nous avons établi des corrélations entre la densité et la qualité optique des échantillons, de manière empirique.

3.2.1 Influence de la température et du flux de TMIn

Les échantillons InP220, InP976 et InP1273 sont trois échantillons de bonne qualité optique. La figure 3.15 présente les spectres obtenus par microphotoluminescence pour le trois échantillons. Les spectres (a, c, e), obtenus sur un grand nombre de boîtes, sont très similaires. Les spectres de microphotoluminescence d'une centaine de boîtes quantiques (b, d, f) revèlent, pour les trois échantillons, des pics fins et intenses.

En raison de ces similitudes, nous supposons que ces trois échantillons ont été épitaxiés dans des conditions similaires alors même que les paramètres de croissance sont différents (Tableau 3.2). Les trois échantillons ont été épitaxiés avec le même temps de croissance (18 s), sous le même flux d'arsine (10 cc/min). Cependant, la température de croissance et le flux de TMIn ne sont pas les mêmes.

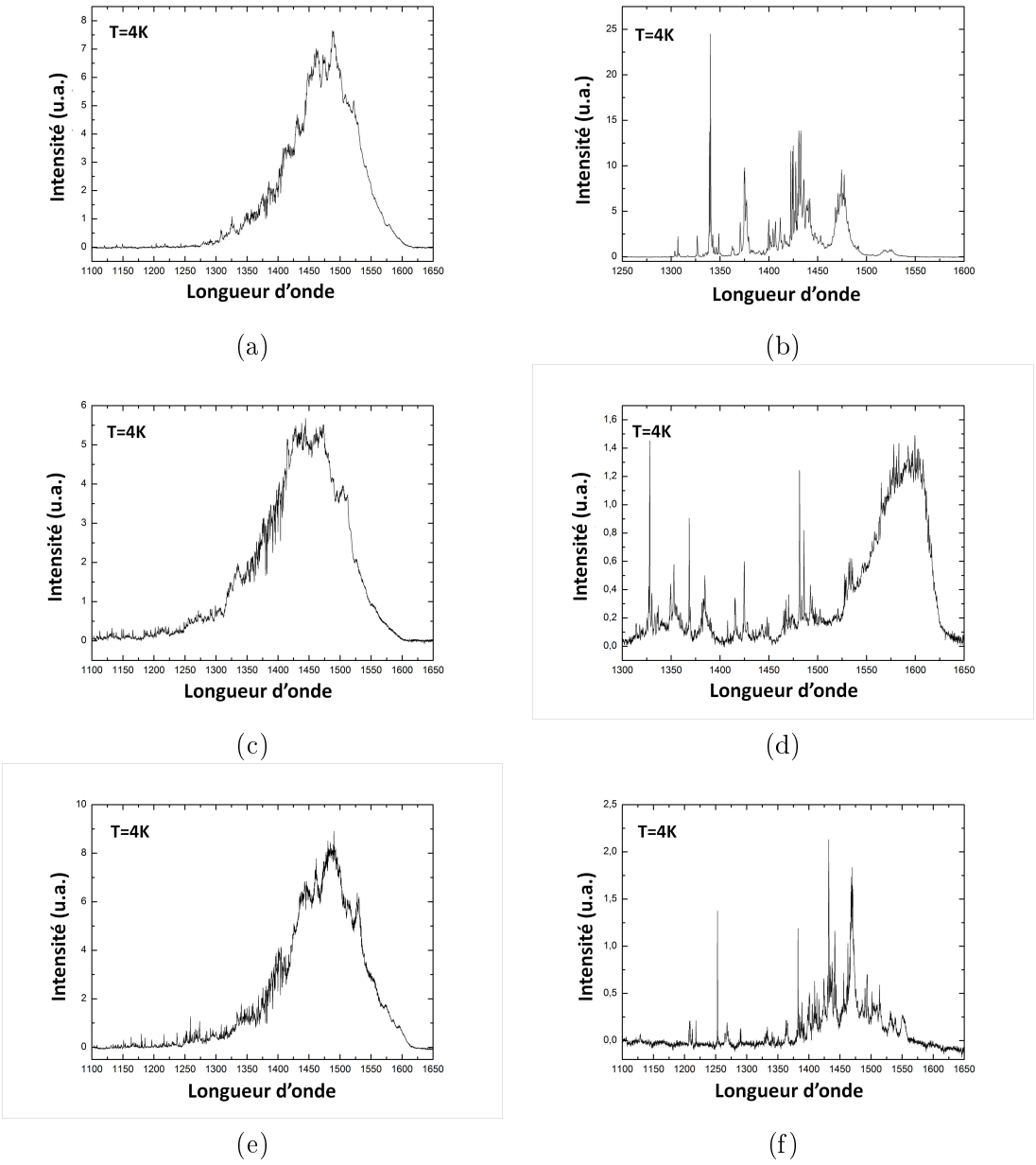


FIGURE 3.15 – *Spectres de microphotoluminescence des échantillons InP220 (a, b), InP976 (c,d) et InP1273 (e,f) (T=4K). Les spectres (a, c, e) ont été obtenus sur un grand nombre de boîtes quantiques (environ 10 000). Les spectres (b, d, f) correspondent à une centaine de boîtes quantiques seulement. Les trois échantillons, épitaxiées à partir de paramètres de croissance similaires, sont de bonnes qualité optique.*

Température de croissance. Les températures de croissance des trois échantillons sont comprises dans une fourchette resserrée (500 - 510 °C). D'après notre expérience, une température de 490 ou 520 °C détériore la qualité des boîtes quantiques. Cependant, ces indications ne révèlent peut-être pas la température réelle de l'échantillon, qui dépend de la position du thermocouple. En particulier, la différence de température entre les échantillons (±5°) peut être plus importante.

Il avait déjà été mis en évidence que les boîtes quantiques étaient formées sur une

Echantillon	Température (°C)	TMIn (BQ) (cc/min)	t (s)	AsH_3 (cc/min)	PH_3 (cc/min)	composition (% As)
InP220	510	50	18	10	300	80
InP976	500	50	18	10	300	80
InP1273	505	40	18	10	250	90

Tableau 3.2 – *Paramètres de croissance de InP220, InP976 et InP1273, trois échantillons de bonne qualité optique épitaxiés avec des paramètres de croissance différents. Le même flux de TMIn est utilisé pour la croissance des boîtes quantiques et pour l'encapsulation.*

plage de température limitée (entre 30 et 60 °C) [47]. Si la température est trop faible, les atomes ne diffusent pas assez à la surface pour former des boîtes ; si la température est trop importante, les effets de désorption empêchent la formation des boîtes.

Nous pensons que la gamme de température permettant de former des boîtes quantiques de bonne qualité optique est encore plus restreinte, inférieure à 20 °C. Nous avons remarqué à deux reprises (pour InP976 et InP1273) que la température optimale des boîtes quantiques est supérieure de 15 ±5 °C à la température minimale de formation des boîtes quantiques. Ce point de repère, s'il est confirmé, permettrait de retrouver la température de croissance optimale après une maintenance.

Flux de TMIn. Nous avons constaté que le flux de TMIn durant la croissance de boîtes quantiques est un paramètre critique pour l'obtention de boîtes quantiques de qualité satisfaisante. Les différents flux utilisés pour la croissance des boîtes quantiques InAsP de InP220, InP976 et InP1273 correspondent tous à une vitesse de croissance de l'InP de 0.05 nm/s. Il convient donc d'ajuster le flux de TMIn de manière à obtenir cette vitesse de croissance [4]. D'après notre expérience, un flux de TMIn 20 % plus important ne permet pas d'obtenir des échantillons de bonne qualité optique.

Le flux de TMIn détermine la longueur de diffusion des adatomes d'indium à la surface, et donc la densité de boîtes quantiques. Nous pensons que cette longueur de diffusion est corrélée avec la qualité optique des échantillons, comme nous le verrons dans l'étude des flux d'éléments V dans la section suivante.

En effet, nous avons constaté que la présence du flux de phosphine durant la croissance des boîtes quantiques est une condition nécessaire à l'obtention de boîtes quantiques de bonne qualité : tous les échantillons de bonne qualité optique ont une teneur en arsenic comprise entre 80 et 90% As. En particulier, les études sur boîtes quantiques uniques [54] ont été réalisées sur des boîtes InAsP contenant environ 20 % de phosphore. Nous nous sommes donc intéressés à l'impact des flux d'élément V sur les propriétés des boîtes quantiques et sur leur qualité optique.

4. La vitesse de croissance de l'InP ne dépend pas de la température entre 470 et 530 °C, voire sur une plage de température plus grande [47].

3.2.2 Influence des flux d'éléments V

Dans cette partie, nous comparons les propriétés de différents échantillons épitaxiés dans des conditions de croissance proches, en faisant varier les flux d'arsine et de phosphine. Comme aucune opération de maintenance n'a été effectuée entre ces échantillons, nous pouvons comparer les paramètres de croissance de ces échantillons (Tableau 3.3).

Echantillon	Température (°C)	TMIn (cc/min)	AsH_3 (cc/min)	PH_3 (cc/min)	t (s)
InP1291	505	40	10	100	18
InP1290	505	40	10	150	18
InP1273	505	40	10	250	18
InP1224	505	40	10	300	18
InP1304	505	40	6	250	18
InP1302	505	40	15	250	18
InP1301	505	40	20	250	18
InP1298	505	40	50	250	18

Tableau 3.3 – *Paramètres de croissance des boîtes quantiques de la série d'échantillons épitaxiée pour étudier l'influence des flux d'éléments V. La croissance des boîtes et l'encapsulation sont réalisées avec le même flux de TMIn.*

Influence du flux d'arsine

Nous étudions ici l'impact du flux d'arsine sur les propriétés des boîtes quantiques. Le tableau présente les caractéristiques des échantillons, qui, hormis l'InP1273, ne sont pas de bonne qualité optique. Le tableau 3.4 résume nos résultats expérimentaux.

Echantillon	AsH_3 (cc/min)	Composition (% As)	Hauteur(nm)	Densité (μm^{-2})
InP1304	6	Pas de boîtes quantiques		
InP1273	10	83	3.6	110
InP1302	15	90	4.7	55
InP1301	20	90	5.0	33
InP1298	50	95	4.9	15

Tableau 3.4 – *Variation de la composition, de la hauteur et des densités des boîtes quantiques en fonction du flux d'arsine.*

Nous constatons qu'un flux d'arsine trop faible ou trop fort ne permet pas de former des boîtes quantiques. A faible flux d'arsine (6 cc/min), seule une couche d'InAs(P) est formée [47]. L'utilisation d'un fort flux d'arsine (50 cc/min) conduit à la formation de bâtonnets quantiques (*quantum dashs*) à côté des boîtes quantiques, (Figure 3.16). Les bâtonnets quantiques se différencient des boîtes quantiques par leur grande taille latérale, supérieure à 100 nm.

La formation de bâtonnets ou de boîtes quantiques peut être appréhendée par des considérations thermodynamiques liées aux énergies de surface, qui dépendent de la concentration en arsenic de la phase gazeuse. Durant la thèse d'Adrien Michon, la formation de bâtonnets quantiques avait été observée à faible flux d'arsine, et expliquée par une diminution des énergies de surface de la nanostructure avec le rapport V/III (rapport du flux d'éléments V, AsH_3, par le flux d'éléments III, TMIn) [194]. Ces bâtonnets quantiques

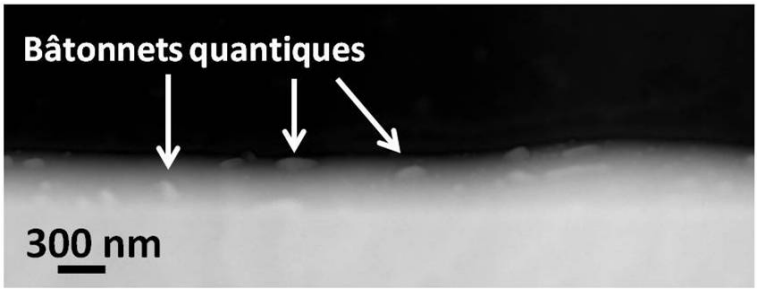


FIGURE 3.16 – *Image STEM HAADF de la surface de l'InP1298, en biais. Une faible densité de bâtonnets quantiques de surface, d'une extension latérale de plusieurs centaines de nanomètres, est visible.*

étaient très denses, tous allongés dans la direction $[1\bar{1}0]$. Dans notre étude, nous n'avons pas observé de bâtonnets quantiques à faibles flux d'arsine. Nous pensons que le flux d'arsine est un paramètre très sensible, entre 6 et 10 cc/min, et qu'il est possible que des bâtonnets quantiques soient formés à des flux intermédiaires, non étudiés.

Les bâtonnets quantiques formés à fort flux d'arsine sont peu denses, sans direction d'allongement préférentielle (Fig. 3.16). Ce sont des nanostructures très différentes des bâtonnets observés durant la thèse d'Adrien Michon. Nous pouvons faire l'hypothèse que la formation des bâtonnets quantiques peut s'expliquer, dans notre cas, par une grande diffusion des adatomes à la surface de l'InP. Cela conduirait en effet à la formation d'une plus faible densité de nanostructures, de plus grande taille moyenne. Ce mécanisme, qui reste à vérifier, est cohérent avec notre interpration de la variation de densité des boîtes quantiques avec le flux d'arsine, exposé ci-après.

Cette étude sur la formation de bâtonnets quantiques lors du dépôt d'InAsP sur InP à fort flux d'arsine sont complémentaires des travaux précédents sur la formation de nanostructures InAs sur InP, pour lesquels il n'y avait pas d'ajout volontaire de phosphine dans la phase gazeuse. La compréhension fine de l'influence du flux de phosphine sur la formation des boîtes ou des bâtonnets quantiques dépassent le cadre de cette étude.

Pour des flux d'arsine intermédiaires (10-20 cc/min), le dépôt d'InAsP conduit bien à la formation de boîtes quantiques. Les études sur les trois échantillons InP1273, InP1302 et InP1301 montrent qu'un flux d'arsine plus important ne modifie pas la composition des boîtes quantiques, mais change leur hauteur et leur densité. Cette variation de hauteur s'accompagne d'une variation de la densité de boîtes : une hauteur moyenne est associée à une grande densité. Nous pensons que ces résultats peuvent être interprétés par une variation de la longueur de diffusion des adatomes d'indium à la surface de l'échantillon. Pour l'InP1273, la longueur de diffusion est plus petite, ce qui induit une densité de boîtes plus importante. Cet effet a été interprété par Chen *et al.* [183] de la manière suivante : une augmentation de la pression d'éléments V serait à l'origine d'une augmentation de la contrainte à la surface, ce qui augmenterait la longueur de diffusion et diminuerait donc la densité [47].

Influence du flux de phosphine

De manière parallèle, nous avons étudié l'influence du flux de phosphine sur les caractéristiques des boîtes quantiques. Le tableau 3.5 présente les caractéristiques des différents échantillons ; le flux de phosphine durant la croissance des boîtes est le seul paramètre

de croissance qui change d'un échantillon à l'autre. Les autres paramètres de croissance sont similaires à ceux de InP1273 présenté précédemment. L'ensemble des échantillons, hormis l'InP1273, n'est pas de bonne qualité optique.

Echantillon	PH_3 (cc/min)	Composition (% As)	Hauteur (nm)	Densité (μm^{-2})
InP1291	100	90	4.6	90
InP1290	150	90	4.2	94
InP1273	250	83	3.6	110
InP1224	300	85	3.8	102

Tableau 3.5 – *Variation de la composition, de la hauteur et des densités des boîtes quantiques en fonction du flux de phosphine.*

Cette étude met en évidence que la composition des boîtes quantiques ne dépend pas du flux de phosphine incident. En revanche, la hauteur des boîtes quantiques dépend de manière sensible du flux de phosphine. Cette dépendance est faible, mais elle est supérieure à l'incertitude de nos mesures. La tendance montre que la hauteur moyenne des boîtes est minimum pour InP1273 (flux de phosphine de 250 cc/min).

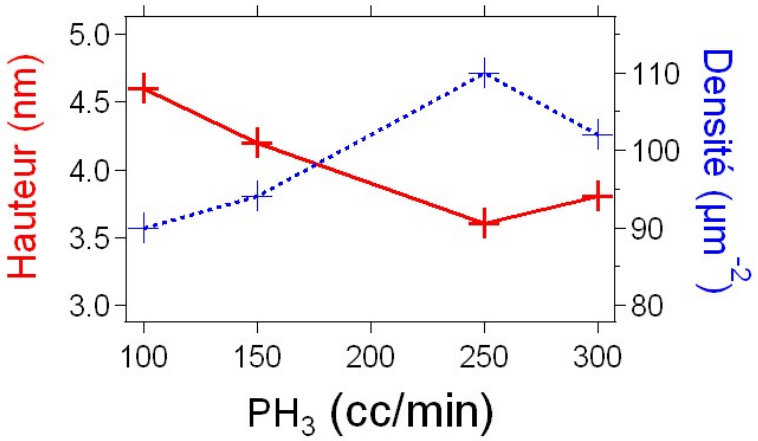


FIGURE 3.17 – *Variation de la hauteur moyenne (trait rouge plein) et de la densité (trait bleu pointillé) des boîtes quantiques, en fonction du flux de phosphine. La hauteur moyenne minimale, de même que la densité maximale, est atteinte pour un flux de 250 cc/min.*

Nous en déduisons que le flux de phosphine modifie la longueur de diffusion des adatomes d'indium à la surface, comme le flux d'arsine. La tendance générale est qu'une augmentation du flux de phosphine diminue la longueur de diffusion des adatomes d'indium, effet opposé à l'augmentation du flux d'arsine : l'explication avancée par Chen *et al.* [183] tient pour les deux flux d'éléments V.

Conclusion

Nos résultats sur l'influence des flux d'éléments V complètent les précédents travaux réalisés au laboratoire [47]. Le contrôle de la composition des boîtes InAsP démontré précédemment [164] via le rapport PH_3/AsH_3 ne semble valable qu'au fort flux de phosphine. A faible flux de phosphine (PH_3<300 cc/min), l'effet qui domine est la modification

de la longueur de diffusion des adatomes d'indium, qui affecte à la fois la densité et la hauteur des boîtes quantiques.

Nous constatons que parmi les échantillons à boîtes quantiques, l'échantillon de bonne qualité optique (InP1273) correspond à la longueur de diffusion des adatomes d'indium la plus faible. Ces résultats mettent en évidence que les flux d'éléments V doivent être choisis de manière à minimiser la longueur de diffusion des adatomes d'indium. Nous remarquons également que les compositions des boîtes quantiques de bonne qualité optique sont proches de 85 % d'arsenic. Cette condition est nécessaire mais pas suffisante, car certains échantillons de moins bonne qualité ont la même composition.

Comme des échanges sont susceptibles d'intervenir entre les boîtes quantiques et la couche de mouillage, nous nous sommes aussi intéressés à la composition de la couche de mouillage afin d'évaluer si ces effets affectaient de manière sensible la composition des boîtes quantiques.

3.2.3 Mesure de la composition de la couche de mouillage

La couche de mouillage est une nanostructure proche d'un puits quantique InAsP. Nous supposons ici, par simplicité, que la couche de mouillage est uniforme dans le plan.

Mesurer la composition d'une couche très fine présente des difficultés spécifiques. Nous avons utilisé différentes méthodes afin de déterminer de manière fiable la composition de la couche de mouillage de l'InP995, un échantillon similaire à InP976. Cet échantillon est donc de bonne qualité optique, comme l'échantillon InP1273.

Profil de la couche de mouillage

La figure 3.18(a) montre une image STEM HAADF de la couche de mouillage de l'InP995. L'InAsP apparait en clair au sein de la matrice InP plus sombre. Alors que la première interface InP/InAsP est raide, la deuxième interface InAsP/InP s'étale sur plusieurs nanomètres. Cette asymétrie peut s'expliquer par des effets de ségrégation et des échanges As/P à l'interface. Il est aussi possible qu'une partie de l'InAsP du sommet des boîtes, qui désorbe durant l'encapsulation, soit incorporé dans la croissance de ces couches.

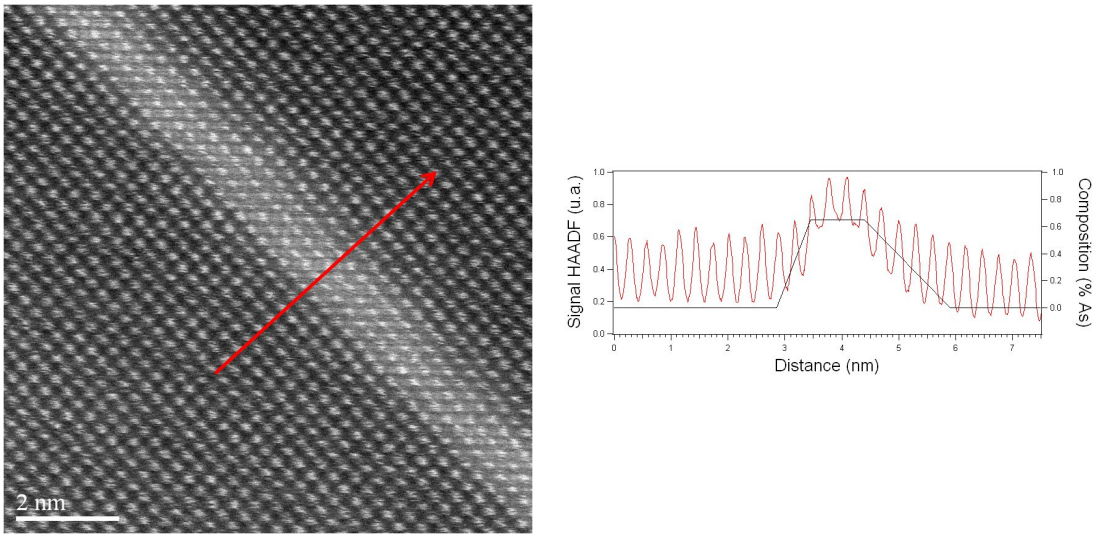


FIGURE 3.18 – *Image STEM HAADF de la couche de mouillage de l'InP995 (à gauche) et profil suivant la flèche (à droite).*

Le profil (Fig. 3.18(b)) permet d'estimer qualitativement le profil de composition de la couche de mouillage. En première approximation, nous avons estimé que la couche de mouillage fait 7 monocouches (2.1 nm) à mi-hauteur. La première interface (InP/InAsP) est raide (1 monocouche) ; la composition est ensuite constante sur 4 monocouches ; enfin, la deuxième interface InAsP/InP est progressive (4 monocouches).

Nous cherchons à déterminer la composition maximum de la couche de mouillage.

Spectroscopie de rayons X

L'analyse EDX est appropriée à une mesure quantitative de la composition de la couche de mouillage. Cependant, un bon rapport signal/bruit nécessite une mesure d'une durée assez longue (typiquement 60 secondes). Les effets de dérive et l'incertitude sur la position précise des points de mesures ne permettent donc pas d'établir un profil précis à la

monocouche près. Afin de nous affranchir de ces phénomènes, nous avons effectué un grand nombre de mesure de part et d'autre de la couche de mouillage et nous n'avons retenu que la mesure donnant la plus grande teneur en arsenic.

Diaphragme	Demi-angle d'ouverture	Composition maximum (% As)
CLA2	30 mrad	39
CLA3	20 mrad	46
CLA4	10 mrad	48

Tableau 3.6 – *Composition maximum des profils de mesures EDX obtenus avec les diaphragmes CLA2, CLA3 et CLA4 (moyenne sur quatre profils), sur la couche de mouillage de l'échantillon InP995.*

Nous avons répété cette expérience avec plusieurs diaphragmes condenseurs, correspondant à différents demi-angle d'ouverture (voir section 3.1.1). Le tableau 3.6 donne la composition mesurée pour chaque diaphragme. Le diaphragme le plus petit (CLA4), conduit à une teneur en arsenic plus importante. Nous expliquons cela par le recouvrement non nul entre la sonde électronique convergente et la matrice d'InP (Fig. 3.19), qui est d'autant plus faible que le diaphragme est petit. Vraisemblablement, ce recouvrement est négligeable dès que le demi-angle d'ouverture est inférieure à 20 mrad, puisque les mesures acquises avec les diaphgrames CLA3 et CLA4 sont très proches.

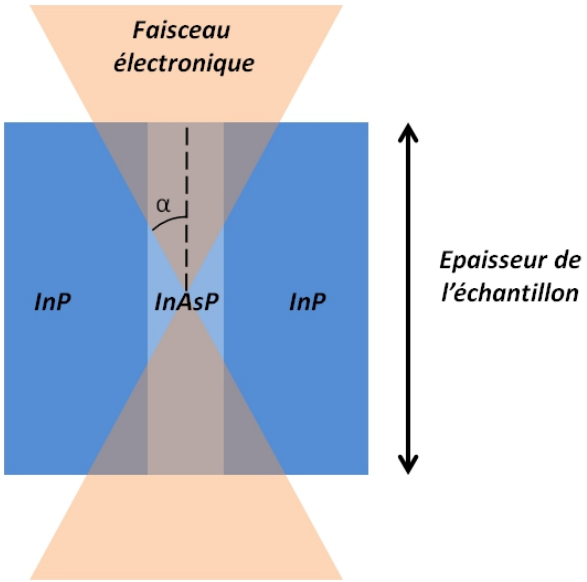


FIGURE 3.19 – *Recouvrement schématique du faisceau électronique et de la couche de mouillage. Un échantillon épais et un demi-angle d'ouverture grand induisent une mesure EDX moyenne, entre la composition de la couche de mouillage InAsP et celle de la matrice InP.*

Nous avons évalué cet effet de manière plus précise sur la mesure CLA2. Pour cela, nous avons mesuré une cartographie EDX de la couche de mouillage, présentée en figure 3.20. Afin de minimiser la dérive, le temps d'acquisition est court (20µs par point). Cette mesure est impropre à un traitement quantitatif, mais elle permet néanmoins de

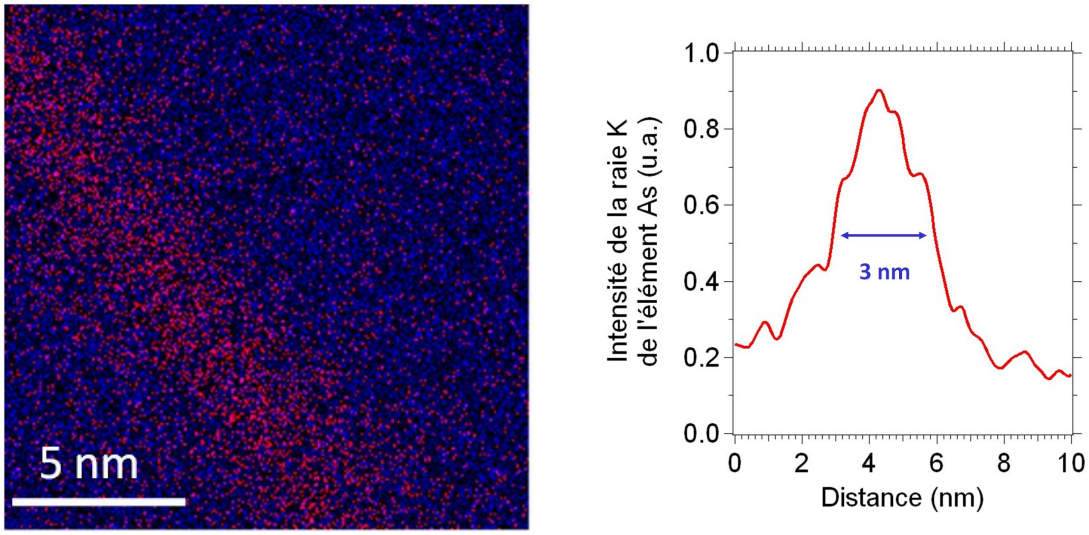


FIGURE 3.20 – *cartographie EDX de l'élément As (à gauche) de part et d'autre de la couche de mouillage de l'InP995, et Profil suivant la direction de croissance (à droite). La largeur à mi-hauteur du profil est de 3 nm.*

mesurer l'épaisseur de la couche de mouillage en EDX (3.0 nm)[5]. Par ailleurs, nous avons convolué le profil de la couche de mouillage déduit des mesures HAADF avec une gaussienne normalisée de manière à obtenir un profil conforme aux résultats expérimentaux. Les deux paramètres libres, la largeur de la gaussienne et la composition maximale de la couche de mouillage, sont déterminés de manière univoque par la valeur expérimentale du maximum de la couche de mouillage et l'épaisseur mesurée sur la cartographie EDX.

Nous avons déduit que la mesure de 39 % résultait d'une composition réelle de 50 %, proche de la valeur mesurée avec le diaphragme CLA4.

Nous pouvons donc conclure des mesures EDX que le profil de la couche de mouillage présente un maximum de $InAs_{0.5}P_{0.5}$.

Analyse de la déformation

Nous avons également évalué la composition de la couche de mouillage en mesurant la déformation de la couche d'InAsP. Pour cela, nous avons utilisé le logiciel GPA (pour Geometrical Phase Analysis). Ce logiciel analyse la déformation dans les différentes directions de l'espace à partir de l'image réciproque [184]. Une description détaillée peut être trouvée dans [185].

Nous avons analysé la déformation dans la direction de croissance et dans la direction latérale [110]. La figure 3.21 nous montre que la contrainte est uniquement dans la direction de croissance. La déformation maximale est de 4.7 ± 0.5 % en moyenne. La déformation dans la direction de croissance ϵ_c dépend du désaccord de maille dans le plan ϵ_a selon la relation suivante [187] :

$$\epsilon_c = -\frac{1+\nu}{1-\nu}\epsilon_a$$

5. Cette mesure n'est pas réalisable aussi rapidement avec les autres diaphragmes car le courant est très faible

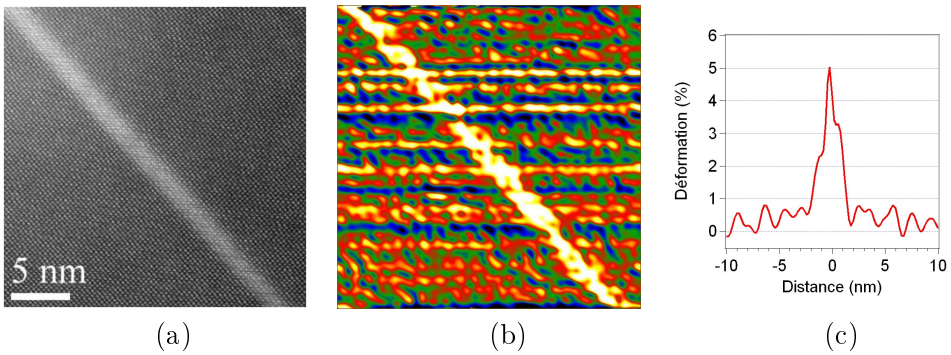


FIGURE 3.21 – *(a) Image STEM HAADF de la couche de mouillage de l'échantillon InP995. (b) Déformation selon la direction de croissance [001] calculé avec le logiciel GPA. (c) Profil mesuré sur (b) dans la direction [001].*

Nous en déduisons un désaccord de maille de 2.3 % via un coefficient de poisson de 0.35 [118]. Cela correspond à une couche de mouillage de composition moyenne de 70 ± 10 %.

Conclusion sur la composition de la couche de mouillage

Nous concluons de ces différentes analyses (EDX, GPA) que la couche de mouillage peut être bien décrite par le profil proposé, avec une composition maximale de 60 ±10 % d'arsenic. Cette valeur est à la fois dans la barre d'erreur des mesures EDX (50 ± 10 %) et GPA (70 ± 10 %).

Nous avons calculé l'énergie de la transition e1-h1 de la couche de mouillage en résolvant l'équation de Schrödinger pour ce problème undidimensionnel par éléments finis (Comsol Multiphysics). Le résultat, 1.06 eV à 300K, est en accord avec les mesures de photoluminescence réalisées précédemment sur des échantillons similaires [47].

Echange entre la boîte quantique et la couche de mouillage

Nous nous sommes interrogés quant à la possibilité d'échanges entre les boîtes quantiques et la couche de mouillage durant la croissance des boîtes quantiques InAsP/InP. Ces échanges ont déjà été mis en évidence dans le cas du système InGaAs/GaAs. Des résultats TEM [182, 197, 198], STM [195, 196] et des études par diffraction de rayons X [199] ont en effet montré que les boîtes sont plus riches en indium au sommet, alors que l'incorporation de Gallium est favorisé en bas et sur les côtés de la boîte ; le Gallium provient de la couche du mouillage ou du substrat. Ces observations sont parfois décrites sous le terme de "gradient inversé" (*inverted gradient*).

Il est en général avancé que la contrainte globale de la boîte quantique est minimisée par la formation du gradient : l'incorporation d'InAs au sommet de la boîte est favorisée puisque le paramètre de maille y est plus grand, en raison du relâchement de la contrainte induit par la structure tridimensionnelle de la boîte [182,196,197]. Ce phénomène est aussi mentionné pour les sytèmes Si/Ge [188], InAs/Si [190], et semble être lié à la contrainte entre les deux matériaux. Bien que les croissances des boîtes InGaAs/GaAs par EJM d'une part, et celles des boîtes InAsP/InP par EPVOM d'autre part soient très différentes, il nous semble donc pertinent de comparer les mécanismes de croissance.

L'étude de la composition des boîtes InAsP/InP a aussi été étudiée [191-193]. La formation d'alliage est parfois évoquée, dans des conditions de croissance particulières

(haute température) [191, 192]. En général, il est admis que les interfaces ne sont pas abruptes en raison des échanges As/P à la surface, mais cela ne concerne que quelques monocouches [193]. A notre connaissance, l'observation d'un gradient similaire à celui des boîtes InGaAs/GaAs n'a pas été rapportée.

Dans le système InAs/InP, la contrainte est plus faible que dans le système InGaAs/GaAs, si bien que les phénomènes d'alliage liés à la contrainte sont plus faibles. La formation d'une couche métallique d'indium à la surface de l'InGaAs, qui joue vraisemblablement un rôle dans la migration du Gallium de la couche de mouillage vers la boîte InGaAs [189, 198], n'est pas favorisée puisque l'indium est l'élément limitant commun à InAs(P) et InP. Nos mesures, qui montrent que les compositions de la couche de mouillage et des boîtes quantiques sont assez proches (60 % d'arsenic et 80 % d'arsenic respectivement), sont donc cohérentes avec des mécanismes d'échanges de faible importance.

Cependant, il existe une faible différence de composition entre les boîtes quantiques et la couche de mouillage. Cette mise en évidence expérimentale pourrait s'avérer utile pour une étude théorique approfondie de la structure électronique de l'ensemble formé par la couche de mouillage et les boîtes quantiques.

3.2.4 Conclusion

Nous avons caractérisé l'InP1273, un échantillon de bonne qualité optique, par rapport à d'autres échantillons épitaxiés dans des conditions de croissance proches. Dans la gamme de flux considérée, une variation des flux d'éléments V n'induit pas un changement de composition des boîtes quantiques, mais un changement de la longueur de diffusion des adatomes d'indium à la surface de l'échantillon. Nous avons mis en évidence que les flux d'éléments V de l'InP1273 sont ceux qui minimisent la longueur de diffusion des adatomes d'indium. De manière indépendante, nous avons établi que le flux de TMIn utilisé pour les boîtes quantiques devait correspondre à une vitesse de croissance bidimensionnelle de l'InP de 0.05 nm/s, à une température de croissance comprise entre 500 et 510 °C.

Pour un échantillon de bonne qualité optique similaire à InP1273, nous avons étudié la composition de la couche de mouillage. La faible différence entre la composition de la couche de mouillage (60 %) et celle des boîtes quantiques (80 %) montre que les échanges entre la couche de mouillage et les boîtes quantiques sont faibles. A partir de cet échantillon en particulier, et des caractéristiques du système InAs(P)/InP en général, nous montrons qu'il est raisonnable de négliger les échanges entre les boîtes quantiques et la couche de mouillage pour les boîtes quantiques InAsP. Nous pensons donc que ces échanges, négligeables, ne sont pas liés à la qualité optique des échantillons.

Comme nous l'avons présenté au chapitre 1, le contrôle du site de nucléation des boîtes quantiques est un autre enjeu important pour réaliser une source de photons uniques efficaces. Dans ce but, nous avons utilisé la microscopie électronique en transmission pour caractériser les boîtes quantiques localisées.

3.3 Etudes structurales des boîtes quantiques localisées par microscopie électronique en transmission

3.3.1 Introduction

La croissance des plans de boîtes quantiques auto-assemblées est une technique mature, qui permet de contrôler les caractéristiques des boîtes quantiques de manière statistique. Les paramètres de croissance, tels que la vitesse de croissance ou le flux de phosphine, déterminent les caractéristiques moyennes des boîtes quantiques. Cependant, le processus de nucléation aléatoire pose des difficultés pour l'étude de boîtes quantiques individuelles, car la position des boîtes quantiques n'est pas connue à l'avance. Les études d'électrodynamique quantique en cavité, qui requièrent un très bon couplage spatial et spectral de la boîte avec la cavité, sont aujourd'hui limitées par la position aléatoire de la boîte quantique et l'absence de contrôle précis de sa longueur d'onde d'émission : une approche au cas par cas est incontournable pour identifier la position des boîtes quantiques les plus pertinentes, par AFM [58] ou photoluminescence [39], puis ensuite fabriquer la cavité autour de la boîte. Cette approche "top-down" a permis d'étudier l'électrodynamique quantique en cavité sur des systèmes modèles, mais n'est pas appropriée pour un développement à plus grande échelle.

Une autre approche, "bottom-up", vise à contrôler le site de nucléation des boîtes quantiques. Cela permettrait d'établir un couplage spatial déterministe entre les boîtes quantiques et les cavités sans nécessiter de repérer au préalable les positions des boîtes une par une. De plus, le contrôle du site de nucléation permet d'envisager des dispositifs plus complexes, en couplant n boîtes quantiques via n cavités. C'est un prérequis pour l'implémentation de dispositifs de logique quantique [200].

Dans un premier temps, nous allons présenter les principales techniques développées pour la croissance localisée de boîtes quantiques. Nous détaillerons ensuite la démarche de notre équipe au laboratoire : le choix de la technique de localisation, l'état des connaissances au début de cette thèse, puis l'apport de la microscopie électronique en transmission. Nous présenterons ensuite comment nous avons étudié les boîtes quantiques localisées par TEM, comment nous avons obtenu des boîtes quantiques localisées, encapsulées, avec une bonne qualité cristalline ; enfin nous montrerons de quelle manière les propriétés des boîtes quantiques peuvent être controlées via les paramètres de croissance.

Techniques de localisation

Plusieurs approches ont été développées pour épitaxier des boîtes quantiques localisées.

Le groupe d'Eli Kapon, à Lausanne, a développé la croissance de boîtes quantiques localisées InGaAs(N)/GaAs(111)B [201-203]. Ce procédé repose sur une gravure sélective de GaAs(111) qui forme des "pyramides inversées" (*V-groove*). La croissance autolimitée de l'InAs dans la pyramide forme une boîte quantique. Cette approche est aujourd'hui bien maitrisée : l'émission de photons uniques et intriqués a été démontrée à partir de tels émetteurs [202]. Cependant, cette technique n'est pas compatible avec les procédés de gravure standard des surfaces (001) et la longueur d'onde d'émission est inférieure à 1.55µm.

Une autre manière de contrôler le positionnement des boîtes quantiques consiste à créer des sites de nucléation préférentiels [204-206]. Ces trous sont formés préalablement par gravure sélective dans le substrat. Dans les bonnes conditions, la croissance sur le substrat structuré conduit à une surface non plane présentant des reliefs. Il a été démontré par épitaxie par jet moléculaire que le dépôt d'une faible quantité d'InAs forme des boîtes quantiques à ces emplacements, déterminés par la position des nanotrous initiaux. L'inconvénient majeur de cette technique repose dans la proximité entre les surfaces gravées et les boîtes quantiques, qui peut induire des recombinaisons non radiatives au sein des boîtes quantiques.

D'autres groupes ont développé la croissance sélective de boîtes quantiques localisées. Pour ce type de croissance, la surface du substrat est partiellement recouverte par un masque diélectrique. La croissance est dite sélective car elle n'a lieu que sur les surfaces libres du substrat : il n'y a pas de croissance sur le masque diélectrique en croissance EPVOM et CBE (*Chemical Beam Epitaxy*). La croissance sélective consiste à épitaxier la nanostructure souhaitée dans une nano-ouverture définie par le masque diélectrique, sur un site préalablement choisi. Dans le cas particulier de la croissance de boîtes quantiques localisées, une nanopyramide est épitaxiée dans la nano-ouverture ; la boîte quantique est formée par le dépôt d'InAs sur les facettes latérales [186,207] ou sur la facette sommitale de la pyramide [208-210]. La forme de la pyramide dépend des énergies des différentes facettes et est susceptible d'évoluer au fur et à mesure de la croissance, pour donner des pyramides avec des facettes de plus hauts indices. La forme des pyramides formées par hétéroépitaxie a fait l'objet de nombreux travaux [188,211-213], qui ne prennent cependant pas en compte la présence du masque qui inhibe la croissance latérale. L'encapsulation de la pyramide, puis le retrait du masque, permet, dans les bonnes conditions de croissance, d'obtenir des boîtes quantiques localisées et encapsulées.

Une équipe d'Ottawa a ainsi mis au point la croissance de boîtes quantiques InAs/InP par *chemical beam epitaxy* [208, 214] émettant à 1.55µm. Les pyramides d'InP sont épitaxiées dans des nano-ouvertures de 400 nanomètres de large définies par lithographie électronique. Au sommet de chaque pyramide, le dépôt d'InAs forme une boîte quantique. Des études poussées ont été réalisées, sur les caractéristiques optiques des boîtes [214-216], sur la charge des boîtes quantiques sous champ électrique [217, 218], sur le couplage avec un cristal photonique [215]. Cependant, l'émission de photons uniques n'a pas été démontrée, probablement en raison des difficultés spécifiques au comptage de photons à 1.55µm.

Le groupe COBRA, à Eindhoven, a aussi développé des boîtes quantiques InAs/InP localisées au sommet de nanopyramides, émettant à 1.55µm [209, 219]. La croissance est réalisée par EPVOM. Le nombre de boîtes quantiques au sommet de la pyramide peut être ajustée en fonction des conditions de croissance ; il s'agit très probablement de boîtes quantiques auto-assemblées localisées au sommet des pyramides, qui présentent une facette (001) plus ou moins grande selon la hauteur de la pyramide.

La croissance de boîtes quantiques InGaAs/GaAs localisées au sommet de pyramides GaAs a été aussi réalisée par un groupe de Taiwan [210]. Les micro-ouvertures fabriquées par photolithographie ont une largeur supérieure à 1µm. Les études optiques réalisées sur les boîtes quantiques sont cohérentes avec l'émission de photons uniques à 900 nm.

Enfin, les boîtes quantiques InAs/GaAs développées à Albuquerque [186, 207, 220] sont épitaxiées au sommet d'une pyramide de GaAs de taille beaucoup plus réduites (200 nm). Les images obtenues en microscopie électronique à balayage ont mis en évi-

dence que les boîtes formées n'étaient pas des boîtes auto-assemblées : le dépôt d'InAs se forme parfois sur les flancs de la pyramide. Ainsi, la longueur d'onde d'émission des boîtes quantiques peut atteindre 1.55µm, ce qui est difficile à obtenir pour les boîtes auto-assemblées InAs/GaAs.

Démarche de l'équipe EPVOM

Au laboratoire, l'équipe EPVOM a choisi de développer la croissance sélective de boîtes quantiques localisées InAs(P)/InP(001) en 2006. Notre approche se démarque des travaux précédents par la taille des nano-ouvertures (diamètre inférieur à 100nm) et par le motif du masque diélectrique, qui laisse libre une grande partie de la surface (Fig. 3.22). Ce choix a été motivé par l'expérience acquise précédemment sur les boîtes auto-assemblées et par les possibilités du laboratoire en termes de lithographie électronique et de caractérisations. De plus, cette technique présente l'avantage d'être compatible avec les procédés de gravure développés pour InP(001) bien maitrisés au LPN.

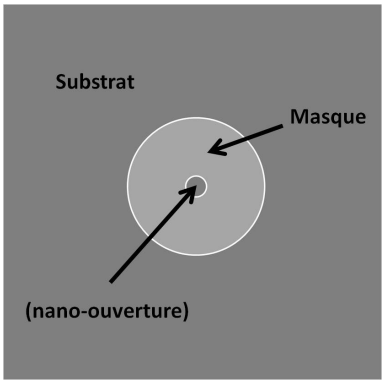
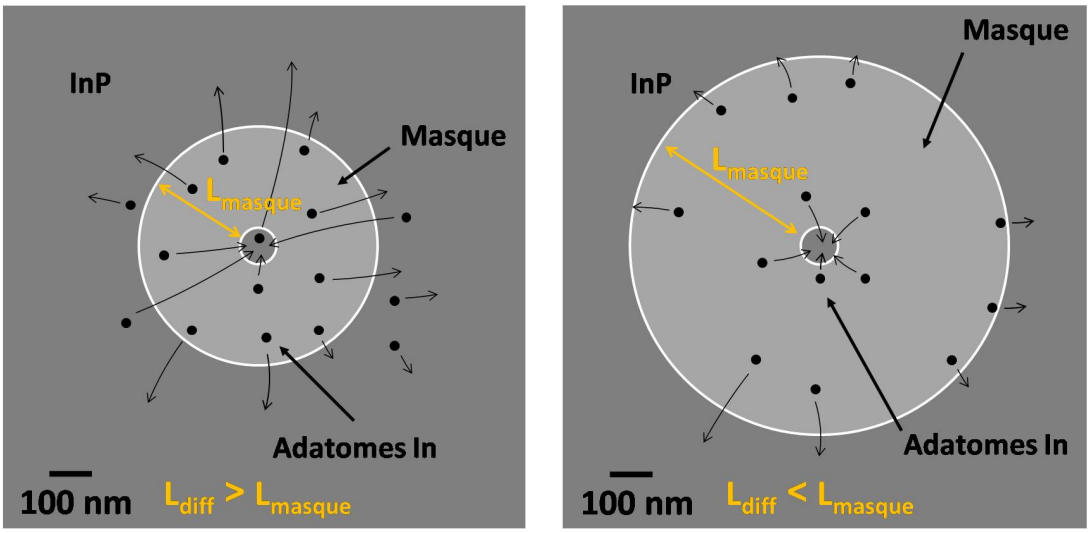


FIGURE 3.22 – *Schéma d'une nano-ouverture pour la croissance sélective. Le masque diélectrique recouvre partiellement le substrat. La croissance sélective s'effectue dans la nano-ouverture. A l'extérieur du masque, la croissance est non sélective.*

Longueur de diffusion. Les premières études ont porté sur le choix du motif du masque diélectrique. Dans le cas particulier d'une nano-ouverture au centre du masque, les atomes susceptibles de s'incorporer dans la nano-ouverture proviennent des précurseurs "craqués" présents dans la couche limite, situés à une distance latérale typique de l'ordre de la longueur de diffusion de l'espèce considérée (Fig. 3.23(a)). La dimension latérale du masque doit donc être choisie en fonction de la longueur de diffusion de l'espèce limitante. Comme la croissance de l'InAs(P) est faite en excès d'élément V, seules les longueurs de diffusion des espèces riches en indium sont pertinentes. Parmi ces espèces se trouve le précurseur trimethylindium (TMIn), des intermédiaires de réaction comme le dimethylindium et le monomethylindium, et enfin l'indium. Par simplicité, nous considérons par la suite un seul paramètre, que nous appelons "longueur de diffusion de l'indium", pour l'ensemble des espèces riches en indium. Dans un premier temps, nous ne considérons que la diffusion en phase gazeuse et nous négligeons la diffusion de surface, comme dans les références [221] et [222]. Nous reviendrons sur la diffusion de surface page 148.

Pour que la vitesse de croissance dans la nano-ouverture soit proche de la vitesse de croissance en-dehors du masque, le diamètre du masque doit être inférieur à la longueur



(a) (b)

FIGURE 3.23 – *Schéma représentant la diffusion de l'indium, au-dessus de l'InP et du masque diélectrique. Si la longueur de diffusion est supérieure à la taille du masque (a), les adatomes diffusent de part et d'autre du masque et s'incorporent à la même vitesse à l'intérieur et à l'extérieur du masque. Dans le cas contraire (b), les adatomes proches de la nano-ouverture ne peuvent pas diffuser en-dehors du masque et s'incorporent dans la nano-ouverture, ce qui conduit à une vitesse de croissance effective plus importante dans la nano-ouverture.*

de diffusion de l'indium (Figure 3.23(b)) [223]. Nous avons donc choisi de former des nano-ouvertures au centre de disques de faible diamètre : 560 nm. Cette distance est supposée bien inférieure à la longueur de diffusion en phase gazeuse de l'indium dans nos conditions de croissance [225]. Cette hypothèse sera discutée dans la section 3.3.5.

Le motif du masque est présenté dans la figure 3.24 : un réseau de 10 000 nano-ouvertures de 85 nm de diamètre, espacées de 1µm, est réalisé. Des marques sont faites au préalable par gravure pour permettre l'alignement du masqueur électronique avec l'échantillon, nécessaire à la préparation des échantillons pour les études structurales (voir section 3.3.2).

Premiers résultats. Dans un premier temps, un important effort technologique a été nécessaire pour réaliser le motif du masque, d'une précision de ± 5 nm (Figure 3.24(c)). Il avait été d'abord envisagé de contrôler la taille latérale des boîtes quantiques via le diamètre de la nano-ouverture, ce qui a motivé la fabrication de nano-ouvertures de moins de 40 nm de diamètre. La reproductibilité de cette étape est un prérequis aux études ultérieures.

Le principe de la croissance sélective par EPVOM sur une surface partiellement masquée a ensuite été validé expérimentalement, par AFM et par MEB. Enfin, la formation d'îlots localisés dans les nano-ouvertures a été démontrée (Fig. 3.25) [223].

Objectifs. Notre objectif durant cette thèse, était de comprendre la formation des boîtes quantiques localisées en utilisant en particulier les techniques de microscopie électronique en transmission. En particulier, il s'agissait de déterminer si la formation des boîtes quan-

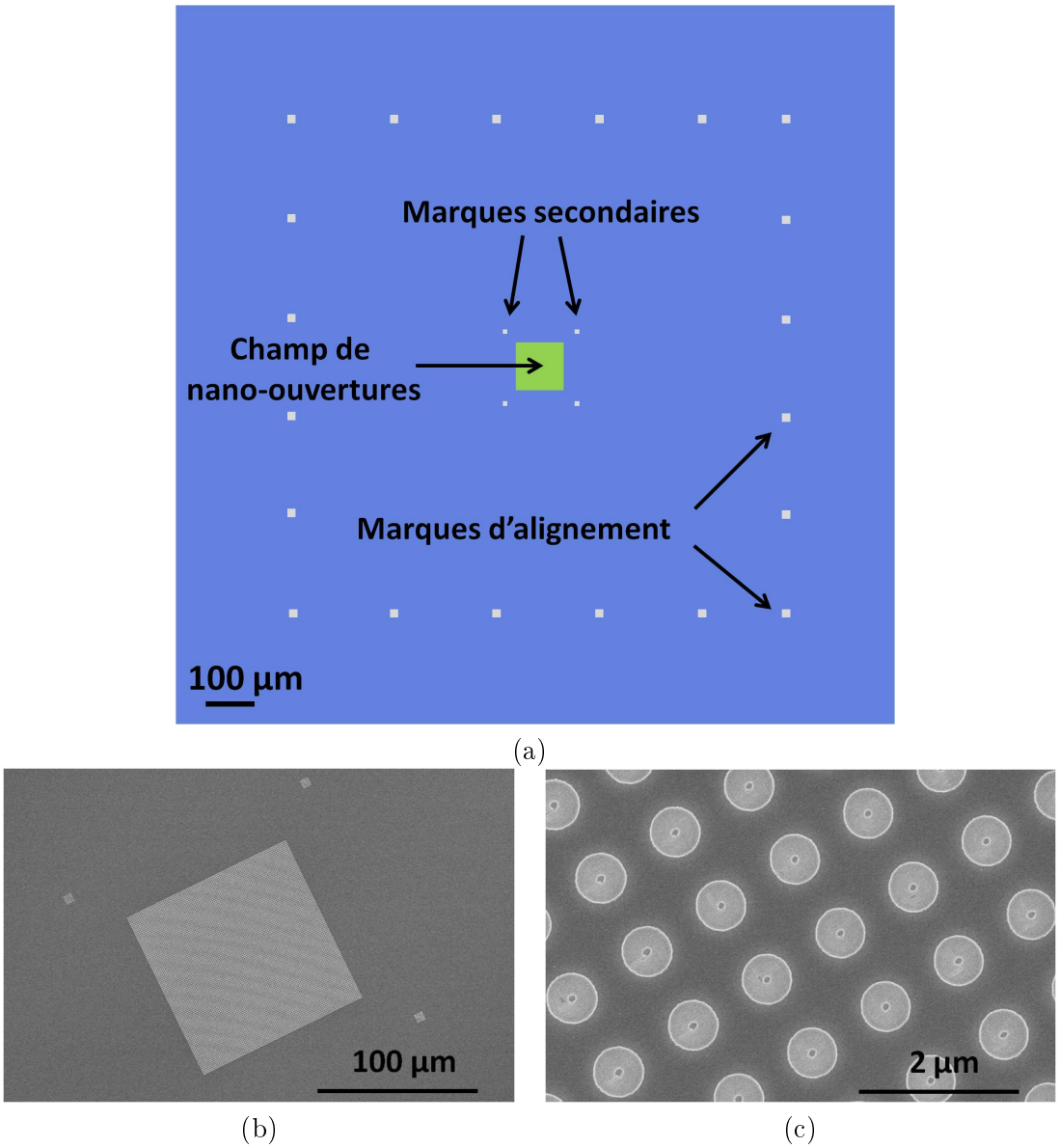


FIGURE 3.24 – *(a) Schéma du champ de nano-ouvertures à la surface de l'échantillon. Le champ est entouré par des marques d'alignement (gravure localisée de 10 µm par 10 µm qui permettent l'alignement du masqueur électronique. (b) Image MEB d'un champ de 10 000 nano-ouvertures. Des marques secondaires sont visibles autour du champ. (c) Image MEB de quelques nano-ouvertures.*

tiques dans les nano-ouvertures était régie par le mode de croissance Stranski-Krastanov, et vérifier que nous étions en mesure de contrôler précisément la hauteur des boîtes quantiques.

Pour cela, nous avons tout d'abord élaboré une méthode de préparation spécifique qui nous a permis d'analyser de manière systématique les propriétés des boîtes quantiques. Nous avons ainsi été en mesure de décrire en détail les boîtes quantiques localisées vues en coupe, et d'analyser l'impact des paramètres de croissance de manière quantitative. Nous nous sommes également intéressés à la croissance à l'extérieur du masque et au recouvrement des îlots localisés.

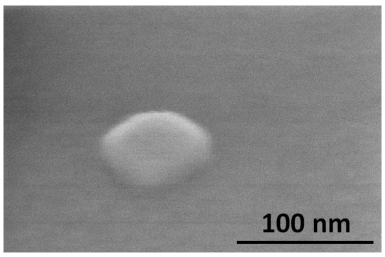
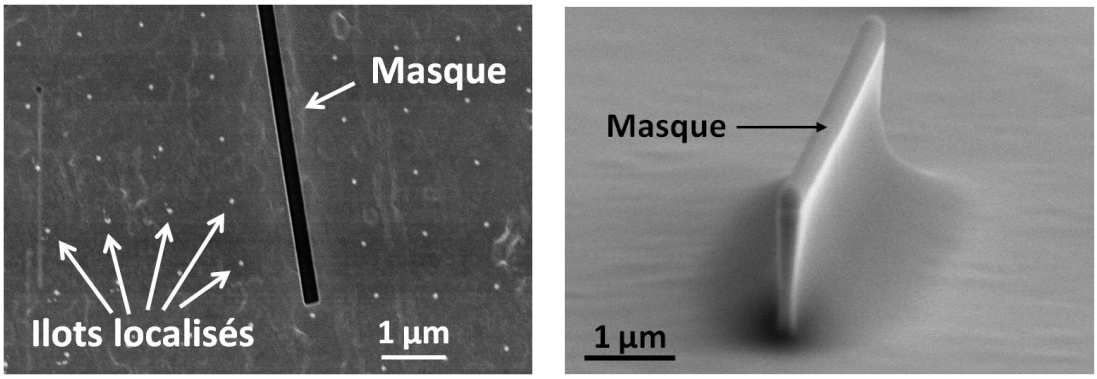


FIGURE 3.25 – *Image MEB d'un îlot localisé après retrait du masque de croissance sélective. Les caractéristiques de la boîte quantique, au centre de l'îlot, ne sont pas accessibles par MEB.*

3.3.2 Procédure de préparation pour la microscopie électronique en transmission

L'observation des boîtes quantiques localisées par microscopie en transmission a été effectuée de manière ponctuelle dès 2008 [223]. Cependant, il est particulièrement difficile d'amincir un échantillon de manière à ce qu'une boîte quantique localisée soit comprise dans la lame mince. Afin de pouvoir observer des boîtes quantiques de manière régulière, nous avons mis au point un procédé de préparation spécifique.



(a) (b)

FIGURE 3.26 – *(a) Images MEB de la surface de l'InP avant la gravure d'un nanomur (vue plane). Les îlots localisés, non recouverts, sont visibles en blanc. (b) Image MEB d'un nanomur (vue de biais).*

La première étape de cette procédure est la gravure de nano-murs localisés contenant les boîtes quantiques. Pour ce faire, un nouveau masque, aligné avec les îlots localisés, est déposé sur l'échantillon après retrait du masque de croissance (Figure 3.26). Un procédé de gravure ICP permet de former des nano-murs d'une épaisseur d'environ 200 nm de large, pour 2.5µm de haut et 10µm de long (Figure 3.26). Afin de minimiser l'impact du masque sur les îlots localisés, un dépôt de SiN est parfois effectué avant le dépôt du masque.

Ensuite, les nanomurs sont amincis par faisceau d'ion localisés (*Focused Ion Beam*) puis déposés sur une grille d'observation TEM à l'aide de micro-manipulateurs. Cette étape,

réalisée à l'Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN) par David Troadec, nous permet d'obtenir des nano-murs de moins de 100 nanomètres d'épaisseur observables en microscopie électronique en transmission. Dans un dernier temps, un amincissement final des nanomurs par *Precise Ion Polishing System* (PIPS) est possible, afin d'obtenir un nanomur d'une épaisseur de 50 nm environ.

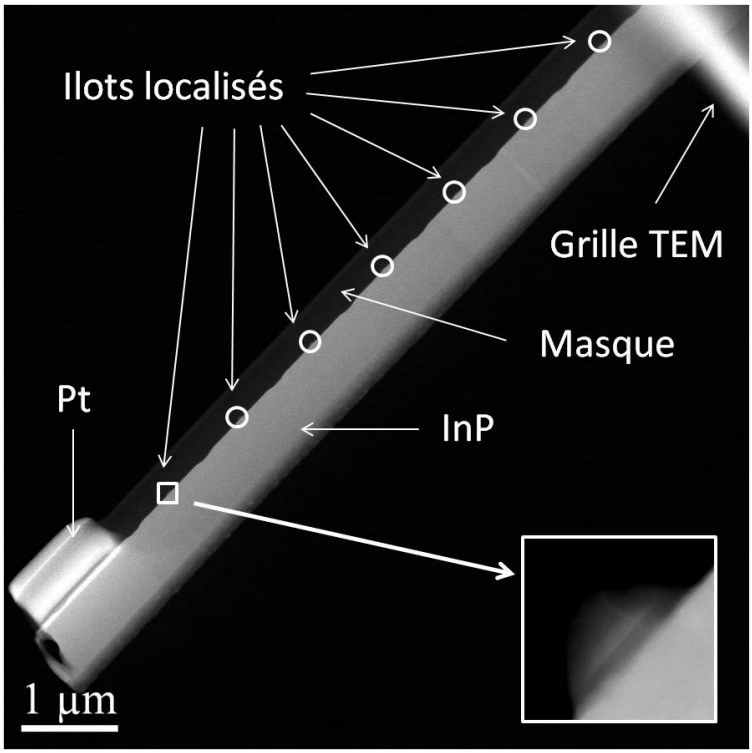


FIGURE 3.27 – *Image STEM HAADF d'un nanomur (en coupe). Les îlots localisés apparaissent sur le substrat InP.*

Cette préparation peut être effectuée après l'encapsulation finale des îlots contenant les boîtes quantiques, détaillée dans la section 3.3.6 ou bien après l'étape de croissance sélective. Dans ce dernier cas, les îlots sont visibles à la surface du nanomur (Figure 3.27).

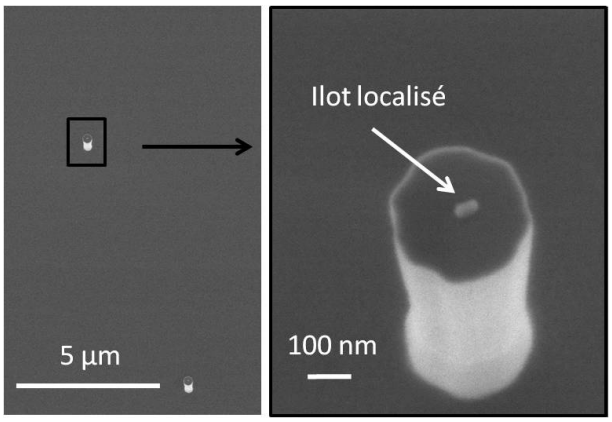


FIGURE 3.28 – *Image MEB de piliers localisés. Au sommet de chaque pilier se trouve un îlot localisé.*

D'autres types de gravures peuvent être envisagées pour l'étude de boîtes isolées, notamment la gravure d'une structure en forme de pilier, appelée communément mesa (Figure 3.28). Les mésas permettent d'étudier les caractéristiques optiques d'une boîte quantique unique [54]. On peut également réaliser un cristal photonique autour de la boîte quantique localisée.

3.3.3 Croissance sélective d'îlots localisés

Préparation des surfaces pour la croissance

A la suite des premières étapes technologiques (gravure des marques et réalisation du masque de croissance), les surfaces exposées à l'air sont contaminées ou oxydées. Le nettoyage des surfaces est une étape-clef de la croissance sélective, pour que l'épitaxie soit reproductible et donne un matériau cristallin sans défauts. Nos échantillons sont nettoyés chimiquement en solution (H_2SO_4 pur, 1 minute, puis H_2O, 3 minutes). Ensuite, dans la chambre de croissance, l'échantillon est chauffé à 635 °C pendant 3 minutes sous flux de phosphine (320 cc/min).

Paramètres de croissance

Echantillon	t^{buffer} (s)	t^{BQ} (s)	$TMIn^{BQ}$ (cc/min)	$TMIn^{buffer}$(cc/min) $TMIn^{encap}$ (cc/min)	Paramètres communs
InP1004	90	96	8	50	PH_3^{buffer} : 300 cc/min AsH_3^{BQ} : 10 cc/min PH_3^{BQ} : 150 cc/min PH_3^{encap} : 300 cc/min t^{encap} : 60 s
InP1238	60	90	5	40	
InP1241	110	40	5	40	
InP1307	60	45	5	40	
InP1308	90	30	5	40	
InP1309	110	20	5	40	
InP1310	90	45	5	40	
InP1356	90	10	5	40	
InP1357	90	20	2.5	40	

Tableau 3.7 – *Paramètres de croissance des échantillons épitaxiés par croissance sélective.*

Nous avons élaboré la procédure de croissance à partir de notre expérience passée sur les boîtes auto-assemblées ; la température de croissance est fixée à T=490 °C. La croissance est divisée en trois étapes : la croissance d'un *buffer* d'InP, la croissance de la boîte quantique et enfin l'encapsulation de la boîte quantique. Pour chaque étape, la croissance est déterminée par un temps de croissance (respectivement t^{buffer}, t^{BQ} et t^{encap}) et un flux de TMIn (respectivement $TMIn^{buffer}$, $TMIn^{BQ}$ et $TMIn^{encap}$). Les flux d'éléments V sont notés PH_3^{buffer} (buffer), PH_3^{BQ} et AsH_3^{BQ} (boîte quantique) et PH_3^{encap} (encapsulation). Les deux principaux paramètres étudiés sont t^{buffer} et t^{BQ}. Le tableau 3.7 récapitule les conditions de croissance des différents échantillons.

Afin de changer rapidement le flux de TMIn entre différentes étapes sans arrêt de croissance, nous utilisons deux lignes de TMIn indépendantes. La ligne utilisée pour la boîte quantique est une ligne à dilution qui permet de contrôler de faibles flux de TMIn.

A la fin de cette phase d'épitaxie, un îlot d'InAsP est formé dans chaque nano-ouverture. Ces îlots sont susceptibles d'être entièrement recouverts d'InP (voir section

3.3.6). Par la suite, les boîtes au cœur des îlots seront appelées "boîtes encapsulées" et les boîtes après la dernière étape de recroissance d'InP seront appelées "boîtes recouvertes".

3.3.4 Etude structurale des boîtes quantiques localisées

Description d'un îlot localisé

Nous décrivons ici de manière qualitative les propriétés structurales des boîtes quantiques localisées de l'InP1241. Le diamètre des nano-ouvertures est de 75 ± 5 nm.

La figure 3.29 présente 7 îlots localisés de l'InP1241. Le substrat d'InP apparait en clair ; l'îlot localisé, moins épais, apparait en gris foncé. Au cœur de l'îlot, la boîte quantique InAs est clairement visible, dans tous les îlots étudiés. La croissance sélective conduit donc bien à la formation d'une boîte quantique localisée. Nous confirmerons par la suite qu'il s'agit bien d'InAs presque pur, bien qu'un flux de PH_3 soit présent durant la croissance des boîtes.

L'îlot a une taille latérale à la base de 76 nm en moyenne, pour une hauteur de typiquement 40 nm. La forme de l'îlot correspond très probablement à un ensemble de facettes stables pour le matériau InP. Cependant, il n'est pas aisé de déterminer si les contours observés reflètent des facettes ou des arêtes. Par exemple, l'îlot présente un angle de 55 °avec la direction [001] ; en axe de zone [110], cela peut correspondre à une facette {111} ou une arête <112>. De plus, les facettes et les arêtes qui ne sont pas orthogonales au plan (110) ne sont pas identifiables de manière évidente. Nous interpréterons donc de manière prudente la forme de l'îlot comme une pyramide facettée, dont le sommet arrondi laisse supposer la présence de nombreuses facettes de hauts indices.

La boîte quantique se trouve au centre de l'îlot localisé. Elle est en forme de pyramide tronquée, d'une hauteur de 8.4 nm ± 0.4 nm, pour une largeur de 40.9 ± 1.5 nm. La base de la boîte quantique est une facette (001), au contraire du sommet de la boîte qui présente plusieurs facettes. Le contour latéral de la boîte provient probablement de facettes {111}.

L'InAs s'étend légèrement sur les côtés de la pyramide, formant une couche de quelques monocouches d'épaisseur seulement entre le buffer et l'InP d'encapsulation. Ce dépôt d'InAs met en exergue la forme du buffer sous-jacente. La faible épaisseur apparente de ce dépôt laisse penser que l'InAs recouvre une facette du buffer de type {112}, et non une arête, dans ce cas précis. Le sommet du buffer présente une facette (001) à l'interface entre l'InP et la boîte quantique.

Nous pensons que le désaccord de maille entre InAs et InP n'est pas à l'origine de la croissance tridimensionnelle des boîtes quantiques localisées, à l'inverse des boîtes quantiques auto-assemblées. En effet, la forme de la boîte quantique n'est pas celle d'une boîte auto-assemblée : les facettes (ou arêtes) apparentes ne correspondent pas à ce qui est observé de manière systématique sur les boîtes auto-assemblées, caractérisées par un angle de 28° [47]. De plus, les boîtes quantiques localisées ont une taille très importante (jusqu'à 13 nm de haut dans le cas de l'échantillon InP1004), ce qui n'est pas observé pour les boîtes auto-assemblées. Enfin, le sommet de la boîte quantique localisée n'est pas, en général, une facette (001). La croissance sélective des boîtes quantiques localisées n'est donc pas une croissance Stranski-Krastanov avec un site de nucléation favorisé au sommet du buffer.

En résumé, nous avons mis en en évidence la formation systématique d'une boîte quantique au cœur de chaque îlot localisé. Comme ces boîtes quantiques sont très différentes des boîtes quantiques auto-assemblées, nous pensons qu'elles ne sont pas formées

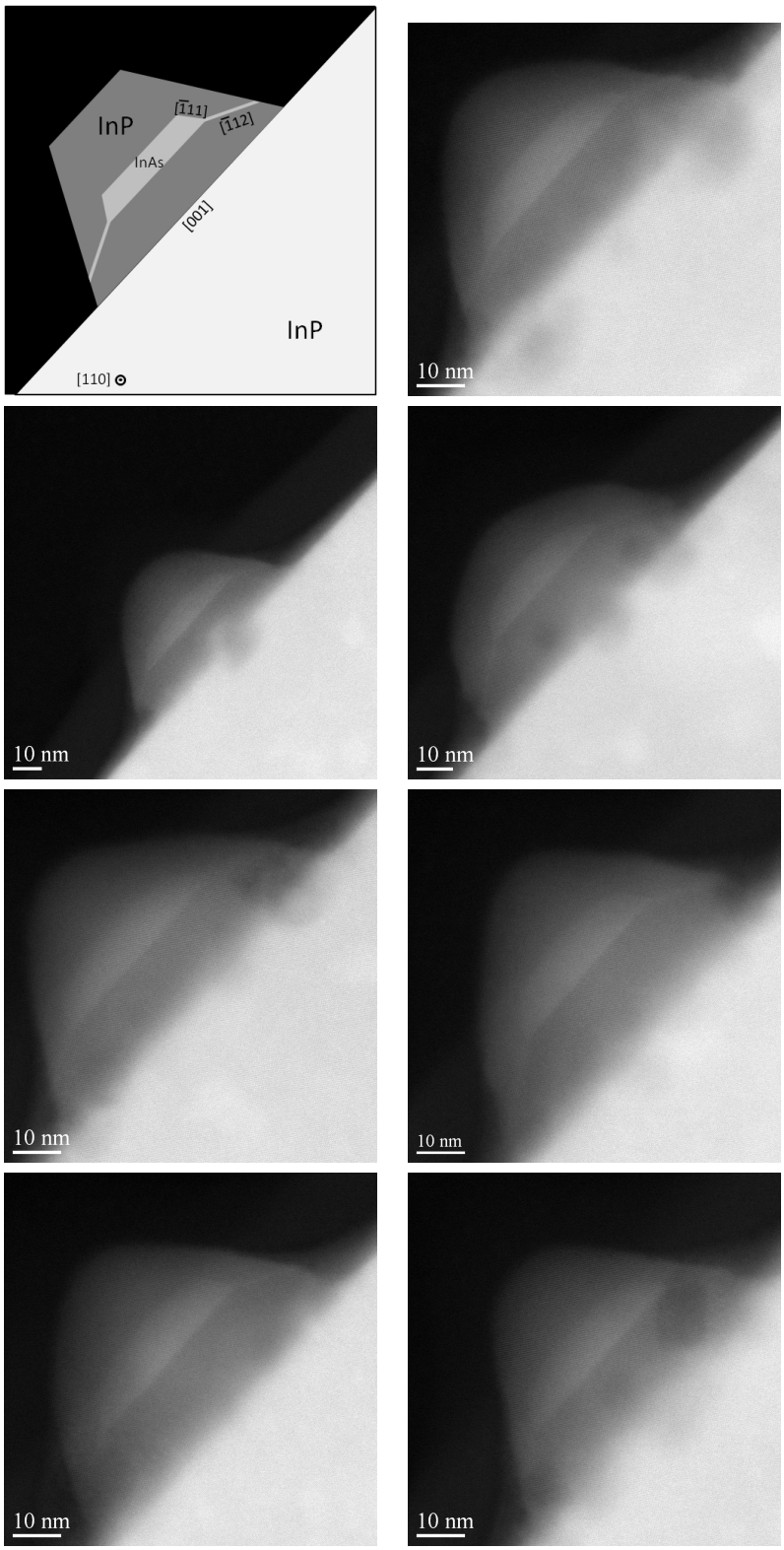


FIGURE 3.29 – *Schéma (en haut à gauche) et images STEM HAADF d'îlots localisés contenant des boîtes quantiques InAs (InP1241). La forme des îlots et les boîtes quantiques sont bien reproductibles d'un îlot à l'autre.*

par un mode de croissance lié à la contrainte comme le mode Stranski-Krastanov. Afin de déterminer les spécificités de ce mode de croissance, nous avons fait varier deux paramètres de croissance : t^{buffer} et t^{BQ}.

Variation du temps de croissance du buffer

Nous avons constaté que la boîte quantique est formée sur la facette sommitale (001) du buffer. De manière systématique, la taille latérale de la boîte quantique est déterminée par la taille du plateau sommital du buffer. Nous nous sommes donc intéressés à la hauteur du buffer, que nous notons h^{buffer}, et à la taille latérale du plateau sommital, l^{buffer}, en fonction du temps de croissance du buffer t^{buffer}. La base du buffer est notée L^{buffer}. Les caractéristiques moyennes des îlots localisés, déterminées à partir d'une dizaine d'îlots pour chaque échantillon, sont résumées dans le tableau suivant.

Echantillon	$t^{buffer}(s)$	$L^{buffer}(nm)$	$h^{buffer}(nm)$	$l^{buffer}(nm)$
InP1238	60	81	7.0	55
InP1307	60	90	5.8	52
InP1308	90	93	9.0	50
InP1310	90	89	9.1	49
InP1241	110	77	15.0	41
InP1309	110	88	13.5	44

Tableau 3.8 – *Caractéristiques structurales moyennes des îlots localisés pour différents temps de croissance t^{buffer}.*

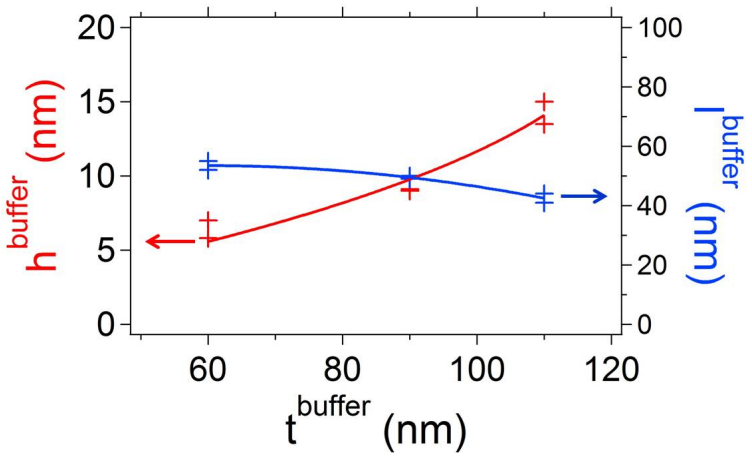


FIGURE 3.30 – *Variation de la hauteur h^{buffer} et de la largeur du plateau sommital du buffer l^{buffer} en fonction du temps de croissance t^{buffer}. Les lignes courbes sont des guides indicatifs.*

La figure 3.30 présente les variations de h^{buffer} et l^{buffer} en fonction de t^{buffer}. Un même temps de croissance, sur deux échantillons différents, conduit à des résultats proches, ce qui signifie que les résultats sont bien reproductibles. La hauteur du buffer h^{buffer} est d'autant plus grande que le temps de croissance est important, comme on s'y attend pour la croissance d'une pyramide. Nous constatons même une accélération de l'augmentation de la hauteur avec le temps de croissance. Cela s'explique bien si on suppose que la plus

grande partie des adatomes intégrés dans la pyramide sont incorporés sur la face (001) dont la taille diminue au fur et à mesure de la croissance de la pyramide.

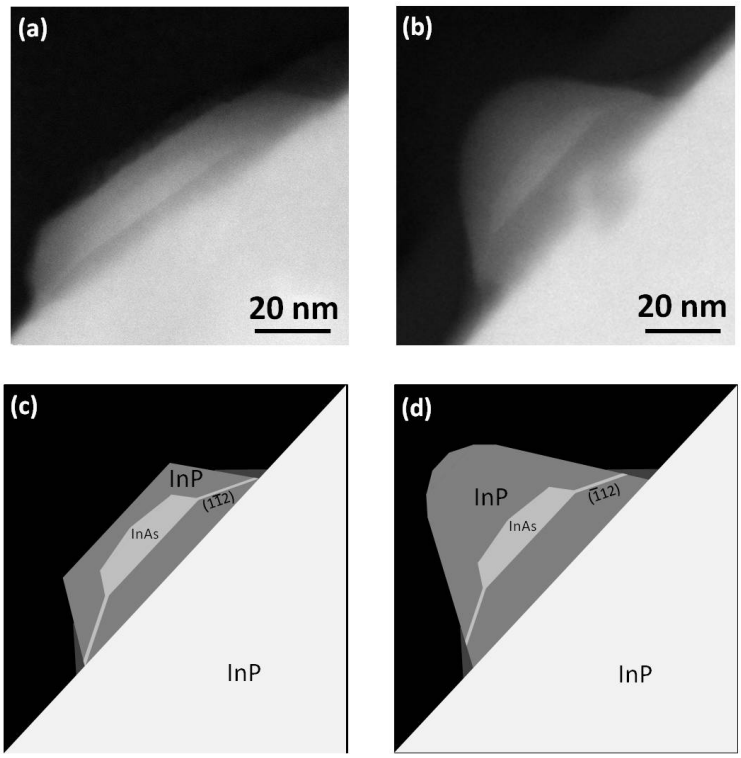


FIGURE 3.31 – *Image STEM HAADF de deux îlots localisés des échantillons InP1307 (a - t^{buffer}=60 s) et InP1241 (b - t^{buffer}=110 s). Les schémas (c) et (d), correspondant respectivement à (a) et (b), mettent en évidence que la forme du buffer est différente dans les deux îlots. De plus, le sommet de l'îlot (a) a partiellement désorbé durant la descente en température à la fin de la croissance.*

En revanche, la taille du plateau sommital l^{buffer} diminue peu avec le temps de croissance : une augmentation du temps de croissance de 60 à 110 secondes ne réduit la taille du plateau que de 53 à 42 nm. Cela peut être dû à un changement de forme de la pyramide au cours de la croissance. Comme on peut le remarquer sur la figure 3.31, la facette {112} d'un buffer de faible hauteur (60s) atteint quasiment le substrat InP, alors que celle d'un buffer de plus grande hauteur (110s) ne l'atteint pas. De plus, une autre facette, peut-être {111}, est visible à la base du buffer. Cela met en évidence la croissance des facettes latérales de la pyramide. L'évolution de la forme du buffer, qui dépend des vitesses de croissance relatives de différentes facettes, n'est donc pas simple. A ce stade, il est important de souligner qu'une augmentation de t^{buffer} conduit à une diminution de la taille latérale du plateau sommital l^{buffer}, qui détermine la taille latérale de la boîte quantique.

Les propriétés de la boîte quantique dépendent donc de t^{buffer} via l^{buffer}. Comparons trois échantillons, InP1241, InP1307 et InP1310, pour lesquels les temps de croissance de la boîte quantique t^{BQ} sont très proches (40-45s), alors que les temps de croissance du buffer sont très différents (respectivement 110, 60 et 90s). Les boîtes quantiques de InP1307 et InP1310 sont similaires (environ 50 nm de large pour 7.0 nm de hauteur) alors que les boîtes quantiques de InP1241 sont moins larges (41 nm en moyenne) et plus hautes (8.1 nm en moyenne). A t^{BQ} équivalents, les boîtes quantiques sont similaires seulement si

les facettes sommitales des buffers sont similaires.

La hauteur et la largeur de la boîte quantique dépendent donc de la taille de la facette sommitale. Cette dernière dépend du temps de croissance du buffer de manière complexe, car le buffer change de forme durant la croissance, comme cela a déja été observé pour des nanopyramides de plus grandes tailles [231]. Nous avons constaté qu'une augmentation de t^{buffer} permettait de diminuer l^{buffer}, et par conséquent la taille latérale de la boîte quantique.

La croissance de la boîte quantique dépend également du temps de croissance de la boîte quantique, que nous allons étudier dans la section suivante.

Variation du temps de croissance de la boîte quantique

Pour étudier l'impact du temps de croissance de la boîte quantique t^{BQ} sur les propriétés morphologiques des boîtes, nous nous sommes intéressés aux échantillons dont les buffers présentent des facettes sommitales équivalentes. Ainsi, nous ne sommes pas sensibles aux effets présentés dans la section précédente. Nous comparons les échantillons InP1356, InP1308, InP1310, InP1307 et InP1238.

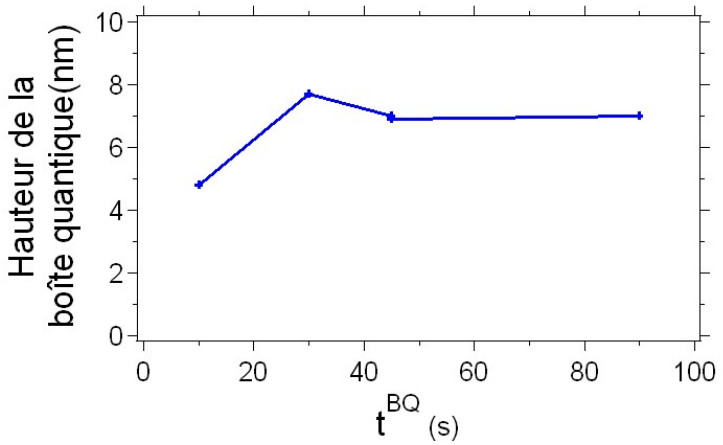


FIGURE 3.32 – *Variation de la hauteur de la boîte quantique en fonction de t^{BQ}. Pour $t \geq 30$ s, la hauteur de la boîte ne dépend pas de t^{BQ}. La dispersion en hauteur des boîtes quantiques localisées est similaire à celle des boîtes quantiques auto-assemblées (Ecart-type déterminé à partir de 10 boîtes : 15%).*

La figure 3.32 présente l'évolution de la hauteur de la boîte quantique en fonction du temps de croissance de la boîte t^{BQ}. Aux faibles temps de croissance ($t^{BQ}<30$s), la hauteur de la boîte augmente ; puis elle sature à 7 nm pour $t^{BQ}>30$s. Nous interprétons ces résultats par la formation d'une pyramide non tronquée suivie d'une encapsulation spécifique que nous allons détailler.

La figure 3.33 présente un modèle simple de croissance de la boîte quantique qui rend bien compte de ces résultats. Dans un premier temps, l'InAs se dépose sur la facette sommitale du buffer (001), formant une pyramide (Fig. 3.33(a)). Au-delà d'un temps de croissance critique, l'InAs ne s'incorpore plus car il n'y a plus de facettes (001) disponibles : la taille de la pyramide n'augmente plus (Fig. 3.33(b)). Enfin, le dépôt d'InP fait désorber en partie le sommet de la boîte quantique (Fig. 3.33(c)).

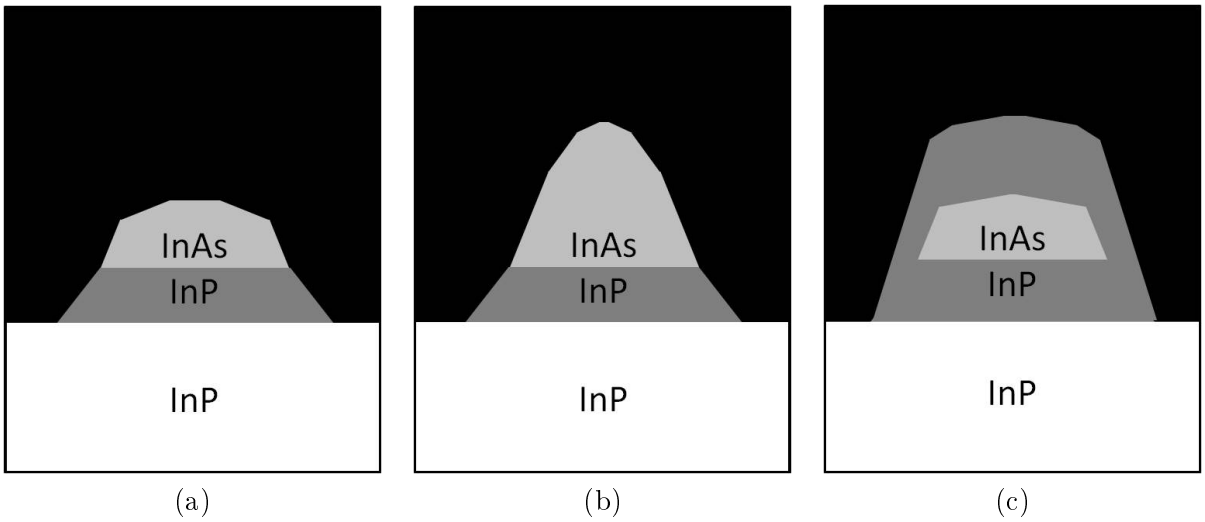


FIGURE 3.33 – *Modèle simple de croissance de la boîte quantique localisée. (a) Pour un temps de croissance faible, l'InAs se dépose préférentiellement sur le plateau (001) du buffer, formant une pyramide. (b) Au-delà d'un temps de croissance critique, l'InAs ne s'incorpore plus : la taille de la pyramide n'augmente plus. (c) Le redépôt d'InP fait désorber en partie la boîte quantique et forme un dôme au-dessus de la boîte quantique.*

Ce modèle suppose que l'InAs ne s'incorpore que sur les facettes (001). La vitesse de croissance de l'InAs sur les autres facettes est sans doute très lente. Cette hypothèse est corroborée par l'observation d'une très faible épaisseur d'InAs sur les flancs du buffer, par rapport à la grande hauteur de la boîte quantique épitaxiée sur la facette sommitale (001) (voir section 3.3.4). Il rend bien compte du phénomène de saturation : en supposant que 30 secondes suffisent à former la pyramide complète, on comprend bien qu'un temps de croissance supérieur ne conduise pas à une boîte quantique plus haute. Enfin, il fait intervenir une désorption partielle de la boîte quantique lors de l'encapsulation, un phénomène mis en évidence dans le cas des boîtes auto-assemblées [229, 230].

Le temps de croissance de la boîte quantique et la vitesse d'encapsulation apparaissent donc comme deux manières différentes de contrôler la hauteur de la boîte quantique, comme cela a été démontré pour les boîtes quantiques auto-assemblées [47]. Cependant, le mécanisme de formation des boîtes quantiques localisées est différent. En particulier, il semble que des pyramides d'InAs de grande hauteur (supérieure à 15 nm) soient formées à un stade intermédiaire de la croissance, sans que cela induise de dislocations dans l'îlot localisé.

Etude de la composition d'une boîte quantique localisée

Nous nous intéressons ici à la composition de la boîte quantique. Pour tous les échantillons, nous avons ajouté un flux de phosphine de 150 cc/min durant la croissance des boîtes, car, d'après notre expérience sur les boîtes auto-assemblées, l'ajout d'un flux de phosphine est nécessaire à l'obtention de boîtes quantiques de bonne qualité optique (voir section 3.2.2).

Afin de déterminer si ce flux de phosphine, qui correspond à un rapport $\frac{PH_3}{AsH_3}$ de 15, induit une incorporation de phosphore dans la boîte quantique, nous avons effectué des mesures EDX sur les îlots de l'InP1004. Pour ces mesures, nous avons poursuivi l'amincissement par PIPS jusqu'à obtenir un échantillon très mince. L'îlot étudié, présenté en figure

3.34(a) apparaît avec la même intensité que le substrat sur l'image HAADF, démontrant que le substrat et l'îlot ont la même épaisseur.

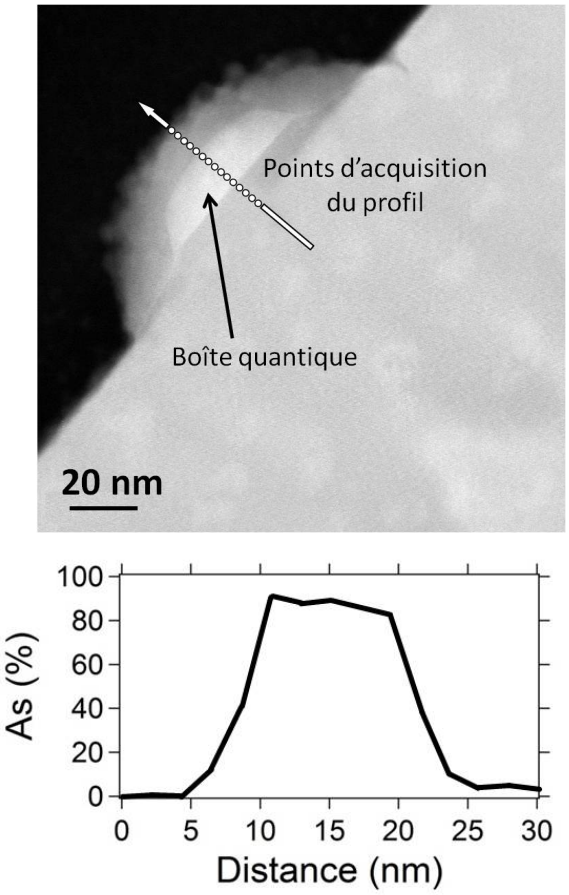


FIGURE 3.34 – *Profil de composition mesuré par EDX à travers un îlot localisé, dans la direction [001]. Le profil indique que la boîte quantique contient de l'InAs presque pur.*

Dans un premier temps, nous avons effectué des mesures EDX locales le long de la direction de croissance [001]. Ces mesures sont présentées dans la figure 3.34 : le substrat ne contient pas d'arsenic, et les mesures obtenues sur la boîte quantique indiquent un alliage $InAs_{0.9}P_{0.1}$. Nous sommes certains que la teneur en arsenic est supérieure à 90%, car cette mesure surestime la teneur en phosphore de la boîte car la boîte quantique est entourée d'InP. L'amincissement de l'échantillon vise à minimiser cet effet. La boîte quantique est donc constituée d'InAs quasiment pur.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à l'homogénéité de la boîte quantique. Pour ce faire, nous avons réalisé une cartographie EDX de 256 par 256 points (20µs/points, 400 passages). La cartographie obtenue ne permet pas de déduire de manière quantitative la composition en chaque point (signal trop faible), mais permet d'estimer la répartition de l'arsenic et du phosphore au sein de l'îlot. La figure 3.35 montre l'image HAADF de l'îlot, ainsi que les cartographies correspondant aux éléments As, P et In. La boîte quantique apparait sur les cartographies arsenic et phosphore, de manière uniforme. Nous en déduisons donc que la boîte quantique est uniformément constitué d'InAs, avec

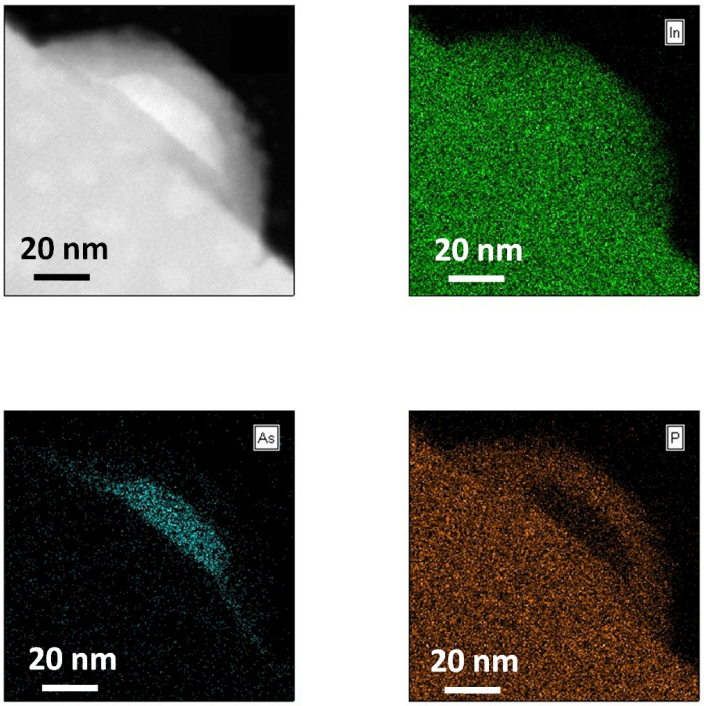


FIGURE 3.35 – *Image STEM HAADF (en haut à gauche) d'un îlot localisé et cartographie EDX correspondant aux élements In (en haut à droite), As (en bas à gauche) et P (en bas à droite). La boîte quantique qui apparait en blanc sur l'image HAADF donne un contraste uniforme sur les cartographies EDX des éléments As et P.*

une incorporation de phosphore très faible.

Le flux de phosphine de 150 cc/min n'est donc pas suffisant pour incorporer significativement du phosphore dans les boîtes quantiques localisées.

Vers un contrôle indépendant de la largeur, de la hauteur et de la composition des boîtes quantiques localisées

La croissance des boîtes quantiques localisées n'est pas de la même nature que la croissance des boîtes quantiques auto-assemblées. Dans le mode de croissance Stranski-Krastanov, la forme des boîtes quantiques résulte d'une minimisation de l'énergie de la nanostructure, qui comprend les énergies de surface et la relaxation élastique des contraintes par les facettes libres de l'îlot. Ainsi, la taille latérale de la boîte quantique, sa hauteur et sa composition sont déterminées par les même paramètres de croissance (température, TMIn, PH_3, AsH_3, temps de croissance).

La croissance des boîtes quantiques localisées semble offrir de nouvelles possibilités quant au contrôle indépendant de la hauteur, de la largeur et de la composition des boîtes quantiques.

Nous avons mis en évidence que la hauteur des boîtes quantiques localisées dépendait du temps de croissance lorsque celui-ci est suffisamment faible, et très probablement de la vitesse d'encapsulation. Nous avons envisagé de quelle manière nous pouvons obtenir

des boîtes quantiques localisées de faible hauteur (2-3 nm), susceptibles d'émettre à une longueur d'onde inférieure à 1.6µm [6]. Comme nous l'avons vu, nous sommes en mesure de contrôler des temps de croissance de 10 secondes et des flux de TMIn de 2.5 cc/min ; l'utilisation combinée de ces deux paramètres devrait permettre de diminuer la taille des boîtes quantiques. Nous pouvons également diminuer la vitesse d'encapsulation. De plus, nous pouvons modifier les flux d'élements V de manière à diminuer la vitesse de croissance de l'InAs dans la nano-ouverture (voir section 3.3.5).

La taille latérale de la boîte quantique localisée est déterminée par la forme du buffer sous-jacent, indépendamment de la hauteur. Il paraît envisageable de contrôler la taille latérale de la boîte quantique, afin de limiter le nombre d'états excités présentant des lobes dans la direction radiale (voir chapitre 2 : les boîtes quantiques les plus larges présentent le plus d'états excités de ce type). Les boîtes quantiques localisées présentent une faible dispersion en taille latérale (écart-type déterminé à partir 10 boîtes inférieur à 10%). Une étude plus approfondie de la forme du buffer est cependant nécessaire pour déterminer quelles largeurs sont accessibles.

Enfin, il parait raisonnable, à l'avenir, d'incorporer du phosphore dans la boîte quantique en augmentant le flux de phosphine durant la croissance de l'InAs(P). Il est même envisageable de former une boîte quantique localisée riche en phosphore. Cela n'est probablement pas réalisable par croissance Stranski-Krastanov, car un désaccord de maille trop faible ne permet pas la formation d'îlots tridimensionnels [47].

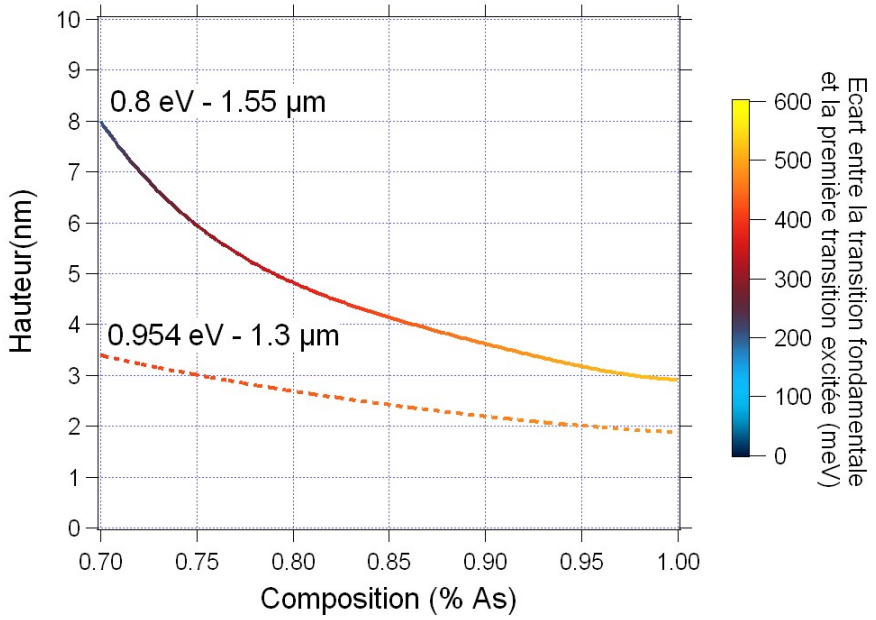


FIGURE 3.36 – *Hauteur et composition des boîtes quantiques InAsP/InP éméttant à 1.55µm (trait plein) et à 1.3µm (trait pointillé), à T=4K. Le code couleur donne l'écart entre la transition fondamentale et la première transition excitée. Les calculs ont été effectués à partir d'un simple modèle de puits quantiques, ne prenant pas en compte le confinement latéral.*

Choisir indépendamment la hauteur et la composition de la boîte donne un degré

6. Le montage expérimental de détection des photons uniques utilisé au laboratoire n'est pas approprié pour mesurer l'émission de boîtes quantiques de grande hauteur, émettant à une longueur d'onde supérieure à 2µm.

de liberté supplémentaire pour contrôler l'émission à 1.55µm. Ce degré de liberté peut être mis à profit pour optimiser la qualité optique des échantillons, ou pour choisir l'écart entre la transition fondamentale et la première transition excitée (i.e. la transition entre les deux premiers niveaux excités, respectivement dans la bande de conduction et la bande de valence).

Nous avons calculé, pour chaque composition $InAs_xP_{1-x}$ ($0.7 < x < 1$), la hauteur d'une boîte quantique émettant à 1.55µm et à 1.3µm, et l'énergie séparant la transition fondamentale de la transition excitée (Fig. 3.36) à l'aide d'un simple modèle unidimensionnel de type "puits quantique". Pour une même longueur d'onde d'émission, les boîtes quantiques de faible hauteur et plus riche en arsenic présentent des niveaux plus espacés. Le contrôle de la composition des boîtes quantiques permettrait donc de diminuer le nombre de niveaux excités présentant des nœuds dans la direction de croissance.

Nous détaillons dans la partie suivante nos estimations de la vitesse de croissance dans la nano-ouverture.

3.3.5 Estimation de la vitesse de croissance dans la nano-ouverture

Nous avons estimé la vitesse de croissance au sein des nano-ouvertures de l'InP1356. Pour ce faire, nous avons estimé le volume moyen du buffer d'une part, et des boîtes quantiques d'autre part. Nous supposons ici de manière simpliste que tous deux ont une forme de pyramide tronquée à base carrée, dont les côtés sont des arêtes {110}. Dans notre modèle, la longueur du côté du buffer et de la boîte quantique sont, respectivement, de 85 nm et de 45 nm à la base ; les facettes forment des angles respectivement de 27°et 45°avec la base, en accord avec nos observations expérimentales.

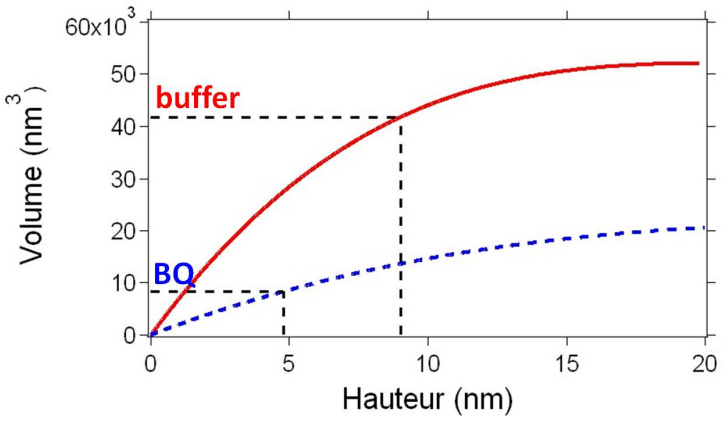


FIGURE 3.37 – *Volume d'une pyramide tronquée à base carrée en fonction de sa hauteur. La ligne continue rouge donne le volume d'une pyramide d'une base de 85 nm de côté, avec des facettes à 27 °, correspondant au buffer. La ligne pointillée bleue donne le volume d'une pyramide d'une base de 45 nm de côté, avec des facettes à 55 °, correspondant à la boîte quantique. Pour une même hauteur, une pyramide avec une base plus large présente un volume plus important. En pointillé noir, les volumes moyens du buffer et de la boîte quantique pour l'InP1356.*

Les résultats du calcul sont présentés dans la figure 3.37. Le buffer, d'une hauteur de 9 nm, a un volume de 42 000 nm^3 environ. La boîte quantique, d'une hauteur de 4.8 nm, a un volume de 8300 nm^3 environ. Notons que cette estimation est une limite basse, qui ne prend pas en compte la désorption du sommet de la boîte quantique mise en évidence

au paragraphe 3.3.4. Nous en déduisons les vitesses de croissance du buffer et de la boîte quantique, respectivement de 470 nm^3/s et de 830 nm^3/s.

D'après les résultats de la section 3.3.4, nous aurions pu supposer qu'un temps de croissance de 30 secondes donne une pyramide non tronquée, similaire à celle présentée dans la figure 3.33(c). Le volume de la pyramide d'InAs est alors de 21 600 nm^3 environ. La vitesse de croissance correspondante est de 720 nm^3/s, ce qui est du même ordre de grandeur que le résultat du calcul précédent.

La vitesse de croissance du buffer est donc 1.8 fois inférieure à la vitesse de croissance de la boîte quantique, alors que le flux de TMIn est 8 fois supérieur : l'InAs s'incorpore donc 14 fois plus vite que l'InP à flux de TMIn équivalent [7].

Nous avons comparé les vitesses de croissance dans la nano-ouverture et loin du masque. La vitesse de croissance du buffer, de 470 nm^3/s dans une ouverture de 85 nm de diamètre, correspond à une vitesse de croissance bidimensionnelle de 0.083 nm/s. Nos calibrations montrent qu'à flux de TMIn équivalent, la vitesse de croissance bidimensionnelle loin du masque est de 0.048 nm/s. Dans la nano-ouverture, la vitesse de croissance est donc augmentée d'un facteur 1.7.

En revanche, nous n'avons pas pu calibrer la vitesse de croissance de l'InAs en-dehors de la nano-ouverture, car la croissance de l' InAs sur l'InP n'est pas bidimensionnelle à faible vitesse de croissance, à une température de croissance de 490 °C. Nous avons donc calculé cette vitesse à partir du calcul précédent. Dans la nano-ouverture, la vitesse de croissance de l'InAs est 14 fois plus grande que celle de l'InP, elle-même 1.7 fois plus grande que la vitesse de croissance de l'InP loin du masque : la vitesse de croissance de l'InAs dans la nano-ouverture est donc 24 fois plus grande que la vitesse de croissance de l'InP loin du masque. D'après notre expérience sur les boîtes auto-assemblées, l'InAs s'incorpore 2 fois plus vite que l'InP à cette température [47]. La présence du masque est donc à l'origine de la multiplication de la vitesse de croissance de l'InAs par un facteur 12.

En résumé, la présence du masque induit une augmentation de la vitesse de croissance dans la nano-ouverture, d'un facteur 1.7 pour l'InP et d'un facteur 12 pour l'InAs.

Notre hypothèse initiale quant à la longueur de diffusion de l'indium n'est donc validée que pour l'InP : lors de la croissance sélective du buffer d'InP, la longueur de diffusion de l'indium est plus grande que le diamètre du masque : les espèces diffusent de part et d'autre du masque, ce qui conduit à une faible différence entre la vitesse de croissance dans la nano-ouverture et loin du masque. Lors de la croissance sélective de la boîte quantique InAs, la longueur de diffusion de l'indium est inférieure (ou proche) du diamètre du masque : le TMIn qui se décompose sur le masque migre préférentiellement dans la nano-ouverture, ce qui conduit, au final, à une vitesse de croissance plus importante.

Nous avons estimé cet effet de manière quantitative. Nous supposons pour cela que les espèces riches en indium situées au-delà d'un cercle de 320 nm de diamètre diffusent préférentiellement vers l'extérieur du masque, tandis que celles situées en-dedans s'incorporent préférentiellement dans la nano-ouverture - le cercle de 320 nm de diamètre est

7. Nous avons vérifié que cette observation n'était pas une conséquence d'un mauvais contrôle des flux de TMIn : à partir des conditions de croissance de l'InP1356, nous avons épitaxié l'échantillon l'InP1357 en modifiant la vitesse et le temps de croissance des boîtes quantiques, à quantité de matière équivalente. Les échantillons InP1356 et InP1357 présentent tous deux des boîtes quantiques de 4.8 nm de haut pour environ 48 nm de large. Nous en avons conclu que nous sommes bien en mesure de contrôler des flux de 2.5 cc/min et des temps de croissance de 10 secondes : les différentes vitesses de croissance observées pour le buffer et la boîte quantique relèvent donc bien des mécanismes de croissance, et non d'une difficulté technique propre au faible flux de TMIn utilisé.

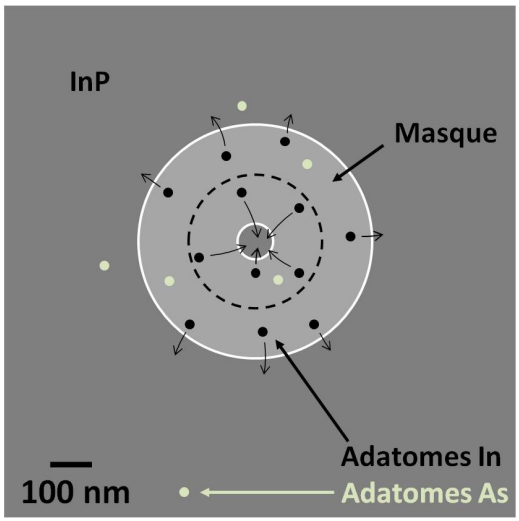


FIGURE 3.38 – *Schéma représentant la diffusion de l'indium sur le masque diélectrique, en présence d'arsenic. De manière simpliste, nous supposons que tous les atomes compris dans la moitié interne du masque (délimitée par des pointillés) s'incorporent dans la nano-ouverture.*

équidistant des bords intérieurs et extérieurs du masque (Fig. 3.38). La vitesse de croissance est augmentée d'un facteur égal au rapport de la surface du disque de 320 nm de diamètre par l'aire de la nano-ouverture, $\left(\frac{320}{85}\right)^2 \simeq 14$. Cette valeur est proche du facteur 12 calculé à partir des mesures expérimentales.

D'après ces résultats, la longueur de diffusion de l'indium en phase gazeuse dépend des éléments V en présence. Il est possible que cette dépendance s'explique par les réactions chimiques entre les différentes espèces, en phase gazeuse. En particulier, nous pensons que la décomposition du trimethylindium fait intervenir des molécules d'arsine ou de phosphine (ou leur produit de réactions), comme il a été proposé dans la référence [226]. Pour un même flux de TMIn, la proportion relative des différents intermédiaires réactionnels (comme le dimethylindium et le monomethylindium) dépendrait alors du flux et de la nature des éléments V en présence. Or, la longueur de diffusion de l'indium est une moyenne pondérée des longueurs de diffusion des différents intermédiaires [227]. Selon cette hypothèse, la longueur de diffusion serait bien modifiée par les flux d'éléments V.

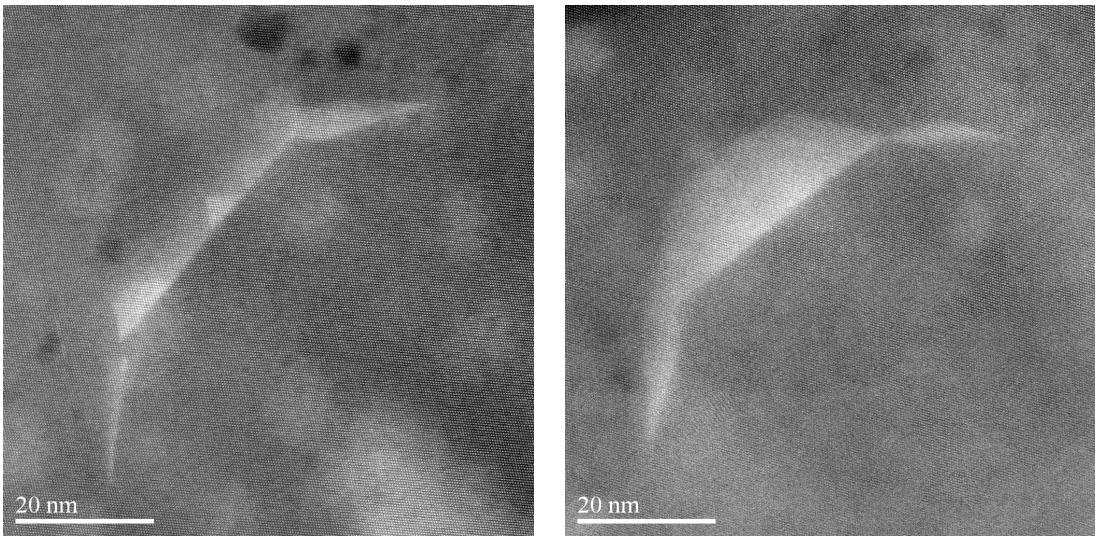
Une autre interprétation repose sur la diffusion de surface, qui est parfois prise en compte dans les modèles de croissance sélective lorsque les masques sont de faible tailles (quelques micromètres) [222, 227, 228]. L'arsine pourrait stabiliser les espèces adsorbées à la surface du masque, à l'inverse de la phosphine. Ainsi, la longueur de diffusion pertinente serait la longueur de diffusion en phase gazeuse pour l'InP, et la longueur de diffusion en surface pour l'InAs.

Au début de cette thèse, nous pensions former des boîtes quantiques auto-assemblées dans les nano-ouvertures ; nous avons donc utilisé les paramètres de croissance du mode de croissance Stranski-Krastanov (faible flux d'arsine : 10 cc/min ; faible température : 490 °C). Nous constatons que dans ces conditions, la longueur de diffusion de l'indium est insuffisante pour que la vitesse de croissance de l'InAs soit similaire à l'extérieur du masque et dans la nano-ouverture. Comme nous avons vu que les boîtes quantiques n'étaient finale-

ment pas formées par le mode de croissance Stranski-Krastanov, il nous parait envisageable de modifier ces conditions de croissance pour former des boîtes quantiques à plus haute température (si les phénomènes de désorption ne sont pas rédhibitoires), à plus fort flux d'arsine ou à plus fort flux de phosphine. Dans ces conditions, la longueur de diffusion de l'indium pourrait être plus grande, ce qui permettrait de diminuer la vitesse de croissance effective de l'InAs(P).

3.3.6 Recouvrement des îlots localisés

Après le retrait du masque utilisé pour la croissance sélective, une dernière étape de croissance est nécessaire pour recouvrir complètement les îlots par de l'InP. A plusieurs reprises, cette recroissance a fait complètement désorber les boîtes quantiques épitaxiées au préalable. A titre d'exemple, la figure 3.39(a) présente une boîte quantique partiellement désorbée. Après plusieurs essais, nous avons déterminé qu'une température de recroissance de 400 °C, très éloignée des conditions de croissance standards de l'InP, permettait de préserver la plupart des boîtes quantiques. Nous pouvons ainsi observer des boîtes quantiques entièrement recouvertes (Fig. 3.39(b)). D'après notre expérience, une recroissance à 450 °C suffit à faire désorber toutes les boîtes quantiques.



(a) (b)

FIGURE 3.39 – *Image STEM HAADF de boîtes quantiques recouvertes à 400 °C (InP1004). La figure (a) présente une boîte quantique en partie désorbée durant la recroissance. A l'inverse, la boîte quantique présentée dans la figure (b) n'a pas été affectée par la recroissance. L'observation de boîtes quantiques partiellement désorbées a toujours été faite sur des boîtes recouvertes : c'est donc bien la recroissance de l'InP, nécessaire à l'encapsulation des ilôts localisés, qui est à l'origine de la désorption des boîtes quantiques.*

Des travaux récents ont mis en évidence qu'à basse température, la croissance de l'InP sur les îlots ne donnait pas une surface plane [232]. Nous avons nous-même constaté que la surface de l'InP était très rugueuse après encapsulation à 400 °C (Fig. 3.40). Il apparait donc souhaitable d'opérer en deux temps : d'abord, encapsuler à 400°C pour préserver les îlots, puis terminer la croissance à 700°C afin d'obtenir une surface plane.

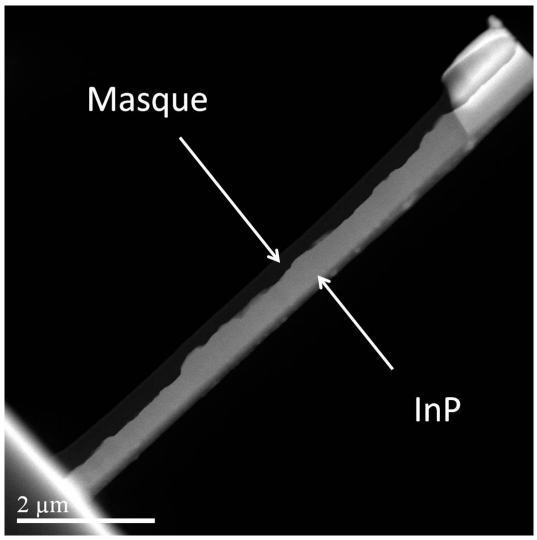


FIGURE 3.40 – *Image STEM HAADF d'un nanomur contenant des boîtes quantiques entièrement recouvertes suite à une recroissance à 400 °C (InP1356). La surface du nanomur est rugueuse.*

Le recouvrement des îlots localisés complique l'observation des boîtes quantiques localisées, car on ne peut pas repérer simplement leur position latérale dans le nanomur. Cependant, les dépôts d'InAs en-dehors du masque sont bien visibles (Fig. 3.41), ce qui permet d'identifier rapidement la position de la boîte.

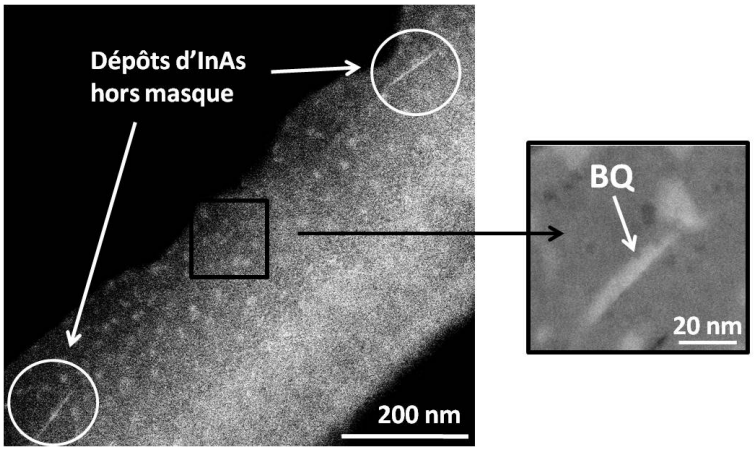


FIGURE 3.41 – *Image STEM HAADF d'un nanomur contenant des boîtes quantiques recouvertes (InP1356). Les dépôts d'InAs en-dehors de la nano-ouverture permettent de repérer la boîte quantique localisée.*

Afin de comprendre l'origine de ces dépôts, nous nous sommes intéressés à la croissance en-dehors du masque. La figure 3.42 présente la surface d'un échantillon avant l'étape de recouvrement. Nous observons la présence d'un relief entre les îlots : la croissance de l'InP en-dehors du masque n'est pas plane. Ces reliefs constituent des sites privilégiés pour l'incorporation d'InAs. Ce type de croissance non conforme est bien connu, et est utilisé pour la formation de boîtes quantiques localisées [204-206]. La diffusion des atomes à la surface vers ces reliefs rend compte des observations de la figure 3.41.

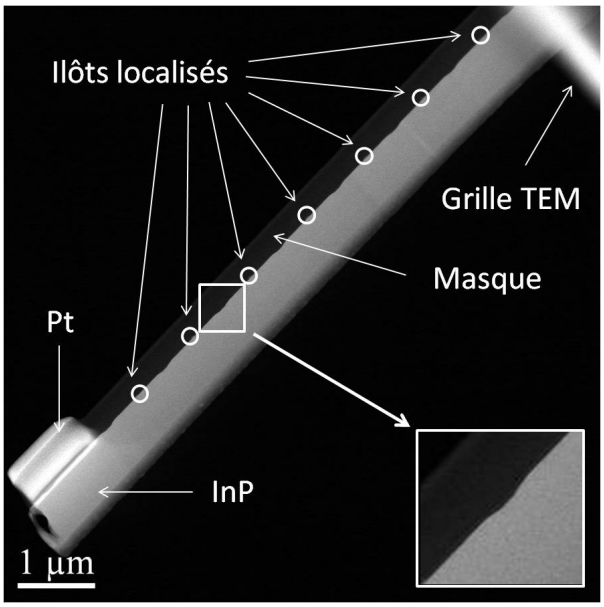


FIGURE 3.42 – *Image STEM HAADF d'un nanomur contenant des îlots localisés (entourés en blanc) séparés d'un micron. Le platine (Pt) utilisée pour la découpe FIB apparait à gauche. Un léger relief apparait systématiquement entre les îlots, révélant que la croissance de l'InP n'est pas bidimensionnelle.*

En conclusion, nous avons démontré que les îlots localisés ne désorbaient pas durant le recouvrement des îlots localisés si la croissance est effectuée à basse température (400 °C). Les boîtes quantiques localisées encapsulées ne sont pas affectées par l'étape de recroissance. Une planarisation de la surface est envisageable par une dernière étape de croissance à la température standard (700 °C). De ce point de vue, la croissance de boîtes quantiques au sommet de nanopyramides de faible taille apparaît particulièrement pertinente : la planarisation de la surface sera très probablement effectuée par une faible épaisseur d'InP, potentiellement compatible avec la fabrication d'un cristal photonique de 260 nm d'épaisseur.

3.3.7 Analyse de la déformation dans les îlots localisés

Nous avons déduit de nos résultats que les boîtes quantiques localisées pouvaient atteindre plus de 15 nm de haut avant encapsulation (section 3.3.4), sans formation de dislocations. Nous pensons que la forme des boîtes quantiques localisées est peut-être à même d'accommoder élastiquement la contrainte associée par les facettes latérales. Le buffer, qui présente également des facettes, est aussi à même de se déformer pour adapter la différence de paramètre de maille. Nous avons donc étudié la déformation du réseau cristallin résultant du désaccord de maille InAs(P)/InP dans les différents types de boîtes quantiques.

Pour ce faire, nous avons utilisé le logiciel GPA (voir section 3.2.3). Ce programme calcule, à partir de l'image réciproque du réseau, les variations spatiales de la matrice de déformation ϵ par rapport à une zone de référence.

La matrice ϵ dépend de trois paramètres indépendants que nous exprimons dans la base formée par les directions $[1\bar{1}0]$ (x) et [001] (y). ϵ_{xx} et ϵ_{yy} donnent la déformation dans

les directions x et y, respectivement ; ϵ_{xy} donne la déformation de cisaillement. Le substrat InP, loin de la boîte, est pris comme référence.

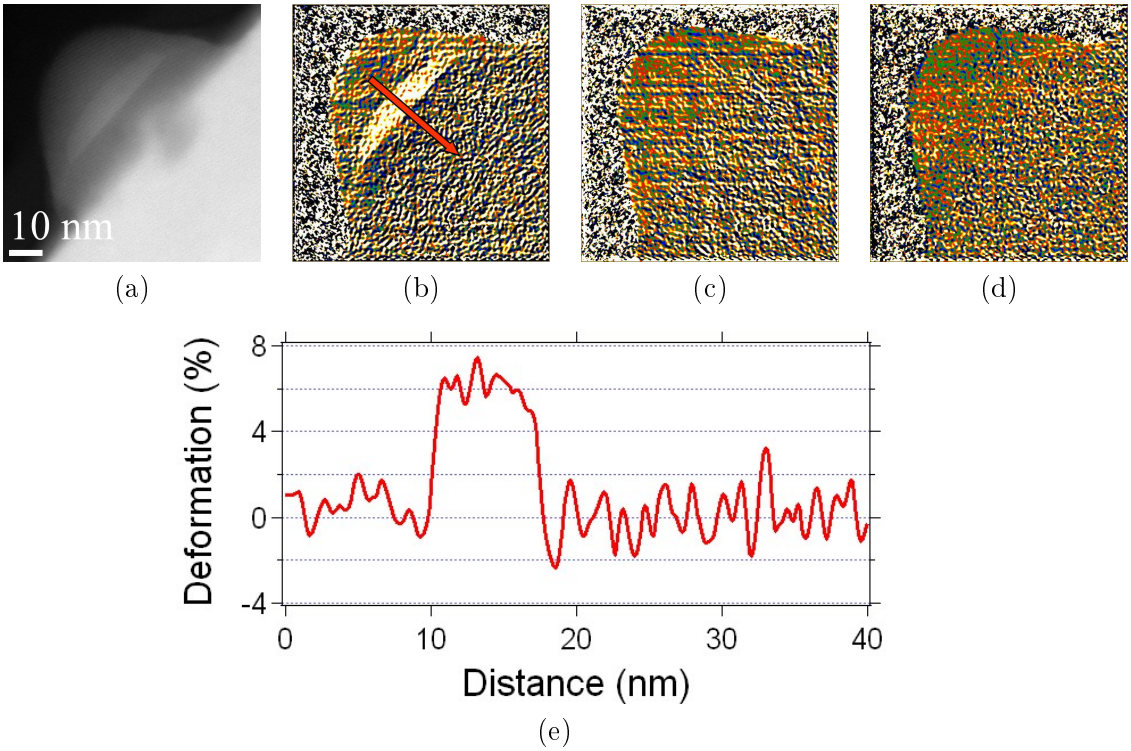
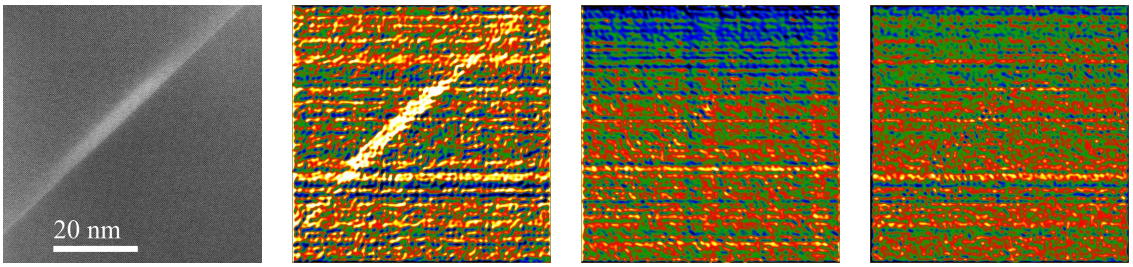


FIGURE 3.43 – *Etude de la déformation au sein d'un îlot localisé de l'échantillon InP1241. (a) Image STEM HAADF. (b-d) Variations spatiales de ϵ_{xx} (b), ϵ_{yy} (c) et ϵ_{xy} (d). La résolution spatiale est de 1 nm. (e) Profil de déformation ϵ_{xx} à travers la boîte quantique. La boîte quantique présente une déformation de 6 $\pm$0.5 % par rapport à la matrice InP.*

La figure 3.43 présente une image STEM HAADF d'un îlot localisé de l'InP1241 (a) et les déformations calculées avec GPA(b-d). La figure 3.43(b) met en évidence une déformation dans la direction [001] au sein de la boîte quantique. Aucune déformation particulière n'apparait cependant sur l'image 3.43(c), dans la limite du rapport signal/bruit (1 %). La boîte est contrainte dans le plan (001), sans formation de dislocations, ce qui conduit à une déformation dans la direction [001] uniquement. Nous ne mesurons pas de déformations de cisaillement (Figure 3.43(d)).

La figure 3.43(e) présente un profil de la déformation ϵ_{xx}. La déformation de la boîte quantique peut être estimée à 6 $\pm$ 0.5 %. Cela correspond à une composition de la boîte quantique proche de $InAs_{0.9}P_{0.1}$. Les mesures de déformations sont donc en bon accord avec les mesures EDX.

La même expérience a été reproduite sur une boîte autoassemblée encapsulée (Fig. 3.44(a-d)). Ainsi qu'il a été observé sur la boîte localisée, le matériau n'est déformé que dans la direction [001], révélant ainsi un matériau InAsP en tension dans le plan (001) et en extension dans la direction [001]. La mesure quantitative de la déformation, de 5.1 $\pm$ 1 %, est proche de la déformation mesurée sur la boîte localisée. Elle est compatible avec la composition de 80 % déterminée de manière indirecte par photoluminescence (voir section 3.1.4).



(a) (b) (c) (d)

FIGURE 3.44 – *Etude de la déformation au sein d'une boîte quantique autoassemblée InAsP/InP encapsulée. (a) Image STEM HAADF. (b-d) Variations spatiales de ϵ_{xx} (b), ϵ_{yy} (c) et ϵ_{xy} (d). La résolution est de 1 nm.*

Le logiciel GPA n'est peut-être pas assez sensible pour mettre en évidence d'éventuelles différences entre les boîtes encapsulées et les boîtes localisées, probablement très faibles en raison du faible désaccord de maille du système InAsP/InP. Il est aussi possible que ces différences ne soient plus présentes après l'encapsulation.

3.3.8 Conclusion

Nous avons étudié par microscopie électronique en transmission la croissance sélective de boîtes quantiques InAs/InP(001) épitaxiées par EPVOM, dans le cas particulier de nano-ouvertures de faible taille (75-90nm) au centre d'un masque diélectrique de 560 nm de diamètre. La croissance reproductible d'une boîte quantique localisée InAs au centre d'un îlot localisé d'InP a été démontrée.

Nous avons montré que la vitesse de croissance de l'InAs est 12 fois supérieure dans la nano-ouverture qu'en l'absence de masque, alors que la vitesse de croissance de l'InP n'est augmenté que d'un facteur 1.7. Cet effet est interprété en termes de longueur de diffusion : la longueur de diffusion de l'indium dépend des éléments V en présence, en raison de réactions chimiques en phase gazeuse entre les différents précurseurs ou de phénomènes de diffusion à la surface du masque diélectrique.

L'analyse des caractéristiques structurales des boîtes quantiques localisées révèle qu'elles ne sont pas formées par le mode de croissance Stranski-Krastanov. L'étude de différents paramètres de croissance (temps de croissance du buffer, temps de croissance de la boîte quantique, vitesse de croissance de la boîte quantique) met en évidence que le mode de croissance propre aux boîtes quantiques localisées ouvre de nouvelles opportunités quant au contrôle indépendant de la hauteur, de la taille latérale et de la composition des boîtes quantiques. Nous avons montré que le recouvrement des îlots localisés par de l'InP, à 400 °C, permet de ne pas désorber les boîtes quantiques localisées.

Nous pensons que ces nanostructures sont prometteuses pour l'émission de photons uniques à 1.55µm. D'une part, les boîtes quantiques localisées ne sont pas entourées par une couche de mouillage comme les boîtes quantiques auto-assemblées. Or, l'émission des boîtes quantiques auto-assemblées est affectée par la couche de mouillage, au moins en ce qui concerne les processus de déphasage [233]. D'autre part, il est envisageable de fabriquer des boîtes quantiques ne présentant qu'un seul niveau de conduction et un seul niveau de valence. Ces boîtes quantiques ne pourraient contenir plus de deux paires électron-trou.

Les différents effets physiques évoqués dans le cadre des études optiques des boîtes quantiques auto-assemblées à 1.55µm (couplage avec la couche de mouillage, interactions entre les porteurs de charge confinés) n'apparaîtraient donc pas dans de telles boîtes quantiques localisées.

De plus, il est possible que les boîtes quantiques localisées soient moins asymétriques que les boîtes auto-assemblées, qui présentent souvent une direction d'allongement préférentielle. Or, l'asymétrie des boîtes quantiques a pour conséquence une levée de dégénérescence entre les deux états de polarisation de l'exciton [234] qui dégrade, voire détruit, l'intrication en polarisation de l'exciton et du biexciton. Les boîtes quantiques localisées seraient donc plus adaptées pour la création de paires de photons intriqués en polarisation.

Enfin, le couplage déterministe entre une boîte quantique et une microcavité ouvre de nouvelles perspectives. Ce couplage ne permettrait pas seulement d'augmenter le débit d'une source de photons uniques par effet Purcell ; des composants plus innovants, comme des nanolasers avec une seule boîte quantique comme milieu à gain, pourrait être fabriqués de manière reproductible. A terme, la croissance de boîtes quantiques localisées ouvre un nouveau champ d'études quant au couplage de plusieurs boîtes quantiques avec des microcavités. De part notre approche *bottom-up*, il est envisageable de coupler plusieurs boîtes quantiques via des guides optiques et de réaliser des dispositifs optiques complexes pour l'information quantique.

Conclusion et perspectives

Ce travail de thèse a porté sur l'étude des propriétés structurales et électroniques des boîtes quantiques InAs(P)/InP épitaxiées par EPVOM, en établissant des passerelles entre les différentes techniques de caractérisations expérimentales : la microscopie à effet tunnel, mise en œuvre pour analyser les propriétés électroniques des boîtes quantiques, et la microscopie électronique en transmission, dédiée aux études structurales.

Les expériences de microscopie et spectroscopie à effet tunnel réalisées après clivage sur différentes boîtes quantiques auto-assemblées confirment le discrétisation des états électroniques au sein de ces boîtes quantiques, quelle que soit la hauteur de la boîte. L'étude des effets de courbure de bande mettent aussi en évidence la contribution des trous au courant tunnel. Les cartographies de conductance différentielle révèlent jusqu'à 12 niveaux électroniques de conduction, bien reproduits par des simulations par éléments finis avec un potentiel de confinement latéral parabolique. Certains de ces niveaux présentent un nœud dans la direction de croissance. Ce grand nombre de niveaux électroniques discrets au sein de ces boîtes implique que les spectres de luminescence de tels objets sont susceptibles d'être fortement marqués par les interactions entre porteurs piégés. Ceci est corroboré par les récentes études de microphotoluminescence qui ont montré que de telles boîtes peuvent piéger jusqu'à vingt paires électron-trou [7]. Soulignons que si ce grand nombre de paires électron-trou piégées dans la boîte peut constituer une limite dans les performances des sources d'états quantiques de la lumière, cela en fait un milieu à gain de choix pour l'ingénierie de lasers de dimensions ultimes limitées par la diffraction comme les lasers à cristaux photoniques. L'analyse des boîtes quantiques de surface par spectroscopie à effet tunnel, débutée au cours de ce travail, permettrait de compléter ces résultats.

Un effort particulier a été consacré à la compréhension des mécanismes de croissance des boîtes quantiques. Les études structurales des boîtes quantiques auto-assemblées par microscopie électronique en transmission nous ont permis de mieux cerner les fenêtres de paramètres permettant la formation de tels îlots. Nous avons ainsi mis en évidence le rôle des flux d'éléments V, qui affectent la longueur de diffusion des adatomes d'indium à la surface, et montré que les échanges entre les boîtes quantiques et la couche de mouillage sont négligeables dans le cas particulier du système InAs(P)/InP. Parallèlement, nous avons développé la croissance de boîtes quantiques localisées. L'étude de la croissance sélective dans des nano-ouvertures de faible diamètre ($<$100nm) a mis en évidence que la formation des boîtes quantiques localisées n'est pas régie par le mode de croissance Stranski-Krastanov, et offre de fait des opportunités quant au contrôle indépendant de la hauteur, de la largeur et de la composition des boîtes quantiques. De telles boîtes quantiques sont prometteuses pour l'émission de photons uniques à 1.55µm, pour plusieurs raisons. Une première est d'assurer un couplage spatial optimal entre un mode de cavité et une boîte quantique. Le second est la possibilité d'un contrôle du nombre d'états électroniques au sein de la boîte, limitant

les effets d'interaction entre les multiples porteurs piégés. Enfin, la croissance de ces boîtes est réalisée sans la formation préalable d'une couche de mouillage. A terme, la technique de localisation développée permet d'envisager des dispositifs et des fonctionnalités plus complexes pour le traitement de l'information quantique. En effet, outre implémenter des sources efficaces de photons intriqués en couplant une boîte à une cavité, on pourrait alors imaginer étendre l'échelle des dispositifs en couplant par exemple n boîtes via m cavités couplées. Un autre axe de recherche serait d'étudier la physique de lasers comprenant peu de dipôles émetteurs, jusqu'au laser ultime à une seule boîte quantique.

Annexe A

Résolution énergétique des mesures de spectroscopie tunnel

La résolution énergétique des spectroscopies $I(V_s)$ est limitée par l'élargissement thermique de la distribution en énergie des électrons de la pointe et par la tension de modulation de la détection synchrone. Nous donnons ici une justification mathématique d'une formule souvent utilisée pour calculer la résolution énergétique ΔE en fonction de la température T et de la tension de modulation V_{mod} :

$$\Delta E = \sqrt{(3.6kT)^2 + (2.5eV_{mod}^{RMS})^2}$$

Deux pics dans une même courbe $I(V_s)$ peuvent être résolus s'ils sont espacés de plus de ΔE. Cependant, deux pics proches peuvent être observés sans être entièrement résolus. Cette formule permet aussi de quantifier l'importance relative de la température et de la modulation dans la résolution énergétique des mesures STS.

1. Effet de la température

En supposant que la densité d'états de la pointe est indépendante de l'énergie, les électrons de la pointe sont distribués selon la fonction de Fermi :

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E}{kT}}}$$

La résolution en énergie est définie comme la largeur à mi-hauteur ΔE_T de la dérivée de la fonction de Fermi :

$$\frac{df(E)}{dE} = -\frac{1}{4kTch^2(\frac{E}{2kT})}$$

$\frac{df(E)}{dE}$ atteint sa valeur minimum $-\frac{1}{4kT}$ en 0. On en déduit la largeur à mi-hauteur ΔE_T.

$$\frac{df(E)}{dE} = -\frac{1}{8kT} \Longrightarrow E = \pm 2kT argch(\sqrt{2})$$

$$\Delta E_T = 4\, argch(\sqrt{2})kT < 3.6kT$$

2. Effet de la modulation

La détection synchrone consiste à ajouter une tension modulée au signal d'entrée du système, la tension V_s, afin de mesurer directement la dérivée du courant tunnel $\frac{dI(V_s)}{dV}$ en minimisant le bruit. Le signal de détection synchrone S peut être décrit formellement par :

$$S\left(I(V_s + V_{mod}sin(\omega t))\right) = \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} sin(\omega t) I(V_s + V_{mod}sin(\omega t)) d(\omega t)$$

$$= \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} sin(\omega t) \left(I(V_s) + \frac{dI(V_s)}{dV} * V_{mod}sin(\omega t) + ... \right) d(\omega t) \propto \frac{dI(V_s)}{dV}$$

La modulation conduit à une perte de résolution que l'on peut quantifier en comparant formellement la réponse à une fonction de Heaviside $H(V_s)$ et sa dérivée exacte, la distribution de Dirac $\delta(V_s)$.

$$H(V_s) = \begin{cases} 0\, si\, -V_{mod} < V_s < 0 \\ 1\, si\, 0 \leq V_s < V_{mod} \end{cases}$$

$$S\left(H(V_s + V_{mod}sin(\omega t))\right) = \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} sin(\omega t) H(V_s + V_{mod}sin(\omega t)) d(\omega t)$$

$$= \int_{-arcsin\left(\frac{V_s}{V_{mod}}\right)}^{\frac{\pi}{2}} sin(\omega t) d(\omega t) = cos\left(arcsin\left(\frac{V_s}{V_{mod}}\right)\right) = \sqrt{1 - \left(\frac{V_s}{V_{mod}}\right)^2}$$

Alors que la « largeur à mi-hauteur » de $\delta(V_s)$ est nulle, la largeur à mi-hauteur ΔV de $S\left(H(V_s)\right)$ ne l'est pas.

$$\Delta V = 2 * \frac{\sqrt{3}}{2} * V_{mod} = \sqrt{6}\, V_{mod}^{RMS} < 2.5\, V_{mod}^{RMS}$$

La résolution énergétique est donc donnée par $e\Delta V = 2.5\, eV_{mod}^{RMS}$.

La résolution énergétique limite est la somme quadratique des deux termes :

$$\Delta E = \sqrt{(3.6kT)^2 + (2.5eV_{mod}^{RMS})^2}$$

Annexe B

Calcul de la probabilité de transmission tunnel à travers une barrière de potentiel triangulaire

Nous détaillons ici le calcul de la probabilité de transmission tunnel à travers une barrière triangulaire. Nous appliquons ce résultat à la zone de déplétion qui "masque" les niveaux de trous (Partie 2.4.7) et à la barrière formée la courbure de bande à l'interface entre la matrice InP et la boîte quantique InAsP.

La probabilité de transmission à travers une barrière tunnel caractérisée par un profil $U(z)$ peut se calculer dans le cadre de l'approximation Wentzel-Kramers-Brillouin [92] :

$$T(U) \propto exp\left(-2\int_{barriere} \frac{\sqrt{2mU(z)}}{\hbar}dz\right) \tag{3.1}$$

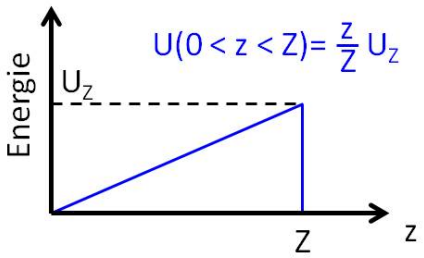


FIGURE 3.45 – *Barrière de potentiel triangulaire*

Dans le cas d'une barrière triangulaire de hauteur U_Z et d'épaisseur Z (Fig. 3.45), La probabilité de transmission est :

$$T(U) \propto exp\left(-2\int_0^Z \frac{\sqrt{2m^*\frac{z}{Z}U_Z}}{\hbar}dz\right) = exp\left(-\frac{2}{3}\frac{2\sqrt{2m^*U_Z}Z}{\hbar}\right) \tag{3.2}$$

Pour les applications numériques, nous supposons que la masse effective des électrons qui passent les barrière tunnel au niveau de la bande de valence de l'échantillon est celle des trous lourds de l'InP ($m^* = 0.6m_0 = 0.6 \times 9.10^{-31}kg$).

Pour une barrière triangulaire de 100 meV de hauteur et 2nm d'épaisseur, la probabilité de transmission tunnel vaut donc $T(U) = 0.03$. La probabilité de transmission à travers le vide et la zone de déplétion est donc 30 fois inférieure à la probabilité de transmission à travers le vide seul.

Pour une barrière triangulaire caractérisée par une hauteur $U_0 = 0.15eV$ et une épaisseur $Z = 5nm$, la probabilité de transmission vaut $T(U) = 3.10^{-5}$, que nous comparons à la probabilité de transmission entre la pointe et l'échantillon. Nous l'estimons en considérant une barrière rectangulaire de hauteur Φ_t (travail de sortie de la pointe, 4.5 eV), pour une distance pointe-échantillon d de 0.7 nm :

$$T(vide) \propto exp\left(\frac{-2\sqrt{2m_0\Phi_t}d}{\hbar}\right) \propto 2.10^{-7} \tag{3.3}$$

Le processus tunnel à travers cette barrière triangulaire est donc beaucoup plus efficace que le processus tunnel entre la pointe et l'échantillon.

Annexe C

Articles en premier auteur

Electronic structure of cleaved InAsP/InP(001) quantum dots measured by scanning tunneling spectroscopy

B. Fain,[a] J. C. Girard, D. Elvira, C. David, G. Beaudoin, A. Beveratos, I. Robert-Philip, I. Sagnes, and Z. Z. Wang
Laboratoire de Photonique et Nanostructures LPN-CNRS, UPR-20, Route de Nozay, 91460 Marcoussis, France

(Received 16 July 2010; accepted 30 September 2010; published online 25 October 2010)

We investigate the structural and electronic properties of cleaved InAsP quantum dots grown by metal organic chemical vapor deposition on a (001) InP substrate by means of cross-sectional scanning tunneling microscopy and spectroscopy. We performed spatially and energetically resolved differential conductance measurements on several dots and thus mapped their electronic wave functions. Five distinct quantum dot energy levels are identified, all of them strongly confined inside the quantum dot. We further discuss the structural characteristics inferred from topographical images in the specific case of parallelogram-based InAsP/InP(001) quantum dots as a mean of investigating the size of a buried quantum dot. © *2010 American Institute of Physics*. [doi:10.1063/1.3504257]

Quantum dots (QDs) are offering promising opportunities as sources of nonclassical states of light, a key component for future quantum communications networks.[1,2] Although InAs QDs grown on GaAs substrates are the most studied and mature system to date, the strong lattice mismatch between InAs and GaAs does not allow the growth of tall QDs emitting at a wavelength above 1.1 μm, except under very stringent growth conditions.[3,4] For telecommunication applications, InAs(P)/InP QDs are therefore of special interest due to their broad tunability range from 1.3 to 2 μm combined with a strong three-dimensional (3D) carrier confinement.[5,6] Cross-sectional scanning tunneling microscopy and spectroscopy (X-STM/STS) are unique tools to study together structural and electronic properties of such nanostructures.[7–9] Whereas several studies have been carried out on InAs/GaAs QDs over the past 10 years, the InAs/InP system has been barely investigated.[10] In this paper, we report a X-STM/STS study of single InAsP/InP(001) QDs.

The sample was grown on a (001) p-type InP substrate by low-pressure metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) using H_2 as a carrier gas in a VEECO D-180 reactor, using standard precursors, such as trimethylindium, diethylzinc, arsine, and phosphine and a working pressure of 70 Torr. The sample structure consists of four arrays of $InAs_{0.8}P_{0.2}$ QDs embedded in 90 nm highly doped ($N_A[Zn] = 10^{18}$ cm^{-3}) InP layers. Self-assembled QDs were formed by depositing 8.5 InAsP monolayers at T=490 °C. We specially introduce p-type doping in the vicinity of the QDs to enhance recombination process of electrons injected by the STM tip into the QD. For X-STM measurements, the sample was introduced in an ultrahigh vacuum system (4×10^{-11} mbar), cleaved *in situ* and transferred afterwards in the precooled STM head (T=77 K). Topographic images were acquired in a constant current mode (I=300 pA, V=+1.5 V applied to sample). Spectroscopic measurements were acquired using a lock-in technique (V^{rms}=8 mV, f=923 Hz) as already described elsewhere.[9]

Large scale topographical images were first registered to identify QDs locations followed by systematic spectroscopic measurements. dI(V)/dV characteristics, proportional to the local density of states (LDOS), were acquired on the InP bare surface and throughout different QDs. Figure 1 presents dI/dV curves for an applied voltage ranging from 0.6 to 1.45 V. On the bare InP, no density of states is observed up to 1.35 V, which corresponds to the conduction band minimum [Fig. 1(a)]. Measurements obtained on QDs [Figs. 1(b)–1(d)] show an in-gap density of states which reveals the QD electronic structure. For most QDs, dI/dV curves display sharp discrete peaks [Figs. 1(c) and 1(d)] whereas a steplike electronic structure appears on some apparently bigger QDs [Fig. 1(b)]. As cleavage randomly occurs through the dot, QD surface sizes extracted from STM topographical images do not necessarily reflect the overall size of the dot. Finally, we suppose that discrete peaks and steplike LDOS features

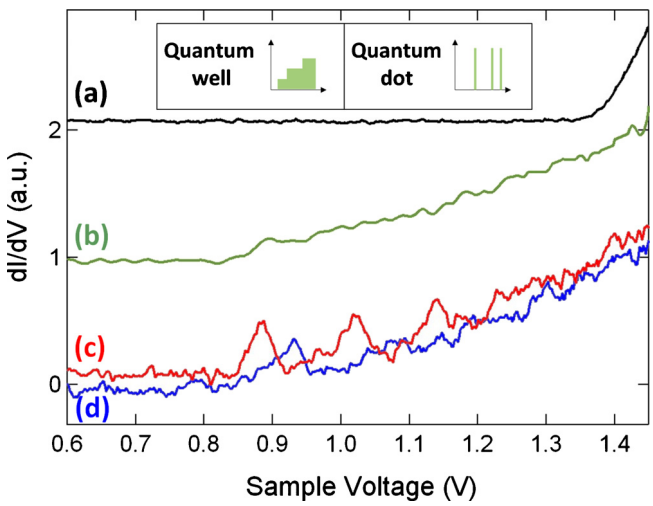


FIG. 1. (Color online) STS measurements obtained at T=77 K on bare InP(110) surface (a), on an InAsP QD exhibiting steplike features (b), and on an InAsP QD exhibiting discrete peaks at the center (c) and 4 nm apart along the QD base (d). These spectra [(c) and (d)] show that the spectral weight of each discrete energy levels is spatially resolved. Each curve is vertically shifted for clarity. Inset: Schematic density of states for a quantum well and a QD.

[a]Electronic mail: bruno.fain@lpn.cnrs.fr.

 © 2010 American Institute of Physics

Downloaded 26 Oct 2010 to 193.48.163.6. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://apl.aip.org/about/rights_and_permissions

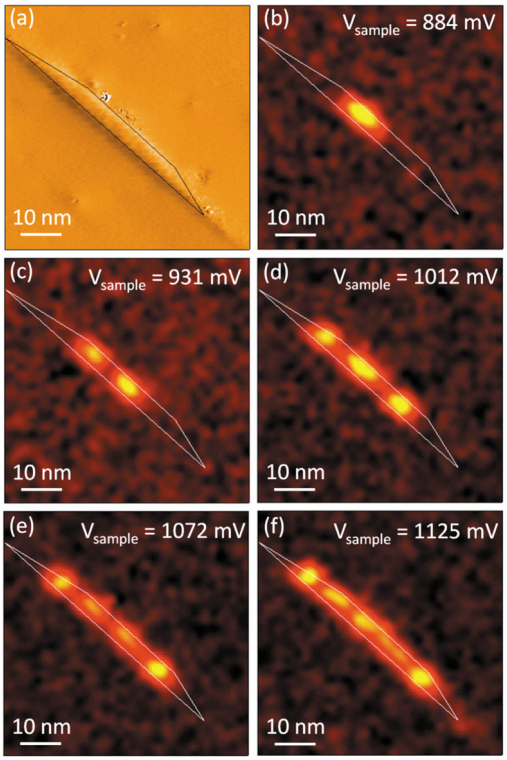


FIG. 2. (Color online) InAsP/InP(001) QD derivative image (a) and differential conductivity map [(b)–(f)] measured, respectively, at 0.884 V, 0.931 V, 1.012 V, 1.072 V, and 1.125 V. Each picture has its own arbitrary color scale.

could, respectively, be attributed to atomlike systems and elongated QDs whose lateral size is too large to produce discrete peaks by 3D confinement. Furthermore, the ground state energy of InAsP/InP QDs is located in the 800–900 meV range, which is significantly lower than the 1200–1300 meV range observed in our previous studies on cleaved InAs/GaAs QDs.[9] This is in good agreement with the shift of the QD emission to higher wavelengths.

We present here a detailed study of a QD exhibiting an atomlike character. We performed spatially resolved dI/dV mapping which is proportional to the square modulus of the wave function. For discrete QD energy levels, this yields a direct image of the QD electronic eigenstates in real space, revealing its localization and symmetry. In Fig. 2, we present a sequence of five differential conductance maps, respectively, obtained at 0.884 V, 0.931 V, 1.012 V, 1.072 V, and 1.125 V, corresponding to five electronic levels. At 884 mV, corresponding to the lowest energy peak in Fig. 1(c), the observed wave function shows a single central lobe structure highly localized at the QD center in good agreement with the expected s-like shape of the QD electronic ground state. For higher voltage, dI/dV maps successively display symmetric structures along the dot with an alternative odd or even number of lobes, which is likely to be attributed to the p-like, d-like, etc. states. The complete interpretation of the wave function symmetry is well beyond the scope of this article. In particular, further work is necessary to explain why the wave functions for the ground and first excited states are more localized at the QD center than in InAs/GaAs QDs previously studied.[9] However, the wave functions are clearly confined inside the InAsP QD, since they extend very little outside of the QD borders. We have estimated quantitatively the wave function confinement of each of the observed electronic states by calculating the normalized LDOS integrated over the QD. The dot size is deduced from the derivative image [Fig. 2(a)]. Wave function confinement is reduced by about 10% as energy increases, since the overlaps between the wave function and the dot are, respectively, 72%, 72%, 67%, 66%, and 64% from the ground state to the fourth excited state. Considering that these values are obtained from wave function imaging at the surface of a cleaved QD, this analysis opens an interesting experimental way for characterizing carrier confinement in QDs, which is of prime interest for the temperature-dependent optical properties of QDs.[11]

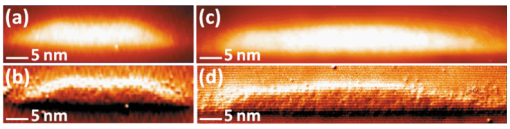


FIG. 3. (Color online) STM topographical [(a)–(c)] and derivative images [(b)–(d)] of InAsP QDs cleaved either along the $(\bar{1}10)$ [(a) and (b)] or along the (110) [(c) and (d)] cleavage plane.

The energy separation between the electronic levels can be inferred from voltage difference in the frame of tip-induced band bending (TIBB), which depends on the applied sample voltage. In particular, it has been shown that TIBB can induce an overestimation in band gap measurements[12] and also produces a lever arm factor on energies.[13] We first simulated 3D band bending using SEMITIP software provided by Feenstra[12] for an InP surface. For the set of simulation parameters (tip-sample distance: 7 Å; tip radius: 10 nm), a band gap of 1.40 eV and a doping level of 8×10^{17} cm^{-3}, the simulation reproduces the Fermi level, conduction band minimum and valence band maximum positions measured experimentally (data not shown). With the same set of parameters, flat band condition is expected at 1 V for an InAsP(110) surface. In a very rough approximation, we assume the same flat band conditions for our InAsP QDs. As QD electronic eigenvalues are measured for sample voltages close to 1 V, the lever arm factor might be minor. As a result, the QD electronic levels are separated by about 50–60 mV, which is in good agreement with recent calculations for InAs/InP noncleaved QDs.[14] We point out however that we experimentally find up to five QD levels, which significantly differs from these theoretical calculations. Yet, the lateral size of our QDs (50 nm) is much larger than those chosen for calculations (25 nm) in Ref. 14.

The different types of electronic behavior revealed by our STS results (discrete peaks and steplike LDOS features) may be due to some spatial critical dimensions of the cleaved QD. We thus attempted to estimate QD extension below the surface by analyzing the QD surface relaxation. The QDs are parallelogram shaped and slightly elongated, either in the $[1\bar{3}0]$ or in the $[3\bar{1}0]$ direction.[15] We therefore cleaved the same sample along the (110) and $(\bar{1}10)$ cleavage planes, revealing the QD section, respectively, along the short and the long sides of the QD as shown on Fig. 3. The shape of the QD with the short baselength has quite well-defined facets [Fig. 3(b)] whereas for the QD with a long baselength, one of the borders slowly decreases down to the wetting layer [Fig. 3(d)]. Figure 4 displays the QD profile for this latter case, illustrating this pronounced asymmetry between QD edges. As schematically shown on Fig. 4(c), this asymmetry can be mainly attributed to the shape of the subsurface geometry of

Downloaded 26 Oct 2010 to 193.48.163.6. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://apl.aip.org/about/rights_and_permissions

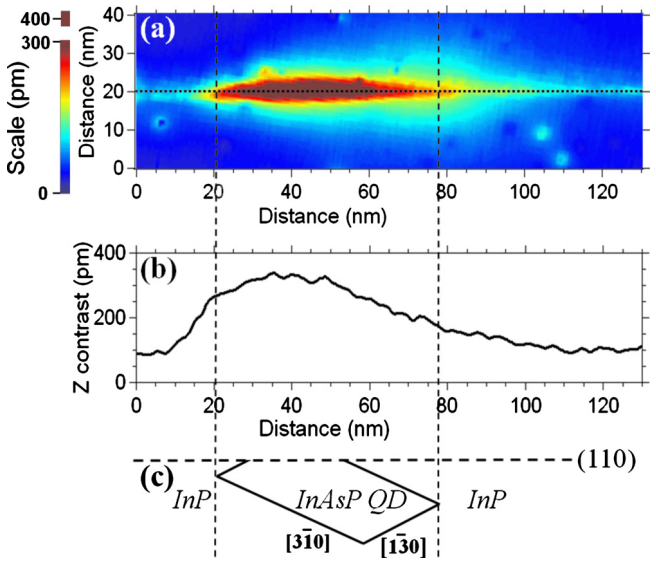


FIG. 4. (Color online) InAsP QD topographical image (V=1.5 V;I =300 pA) (a), profile corresponding to the dashed line (b) and schematic cleaved InAsP QD (c).

the cleaved QD, as typical dI/dV mapping shows nearly spatially symmetric wave functions. These observations indicate that some structural information can be inferred from a detailed analysis of surface relaxation measured on topographical images. They can thus provide evidence for correlating the discrete or continuous nature of the electronic states to the size of the QD buried under the surface.

In summary, we have performed low temperature X-STM/STS measurements on cleaved InAsP/InP(001) QDs grown by MOCVD. We have clearly observed two different types of spectroscopic behavior, either discrete energy levels or steplike LDOS spectrum, corresponding, respectively, to atomlike systems and quantum-well-like nanostructures. dI/dV mapping performed on atomlike system revealed up to five electronic wave functions, whose energies and confinement have been discussed. These observations constitute a direct experimental proof of the expected electronic structure of InAsP/InP QDs. We further discussed the cleaved QD surface relaxation, giving a research track for correlating structural and electronic properties of InAsP/InP QDs.

The authors acknowledge financial support from Direction Générale de l'Armement (DGA).

[1]P. Michler, A. Kiraz, C. Becher, W. V. Schoenfeld, P. M. Petroff, L. Zhang, E. Hu, and A. Imamoglu, Science **290**, 2282 (2000).
[2]C. Santori, D. Fattal, J. Vuckovic, G. S. Solomon, and Y. Yamamoto, Nature (London) **419**, 594 (2002).
[3]M. V. Maximov, A. F. Tsasulnikov, B. V. Volovik, D. A. Bedarev, A. Yu. Egorov, A. E. Zhukov, A. R. Kovsh, N. A. Bert, V. M. Ustinov, P. S. Kop'ev, Zh. I. Alferov, N. N. Ledetsovb, D. Bimberg, I. P. Soshnikove, and P. Werner, Appl. Phys. Lett. **75**, 2347 (1999).
[4]Y. C. Xin, L. G. Vaughn, L. R. Dawson, A. Stintz, Y. Lin, L. F. Lester, and D. L. Huffaker, J. Appl. Phys. **94**, 2133 (2003).
[5]A. Michon, R. Hostein, G. Patriarche, N. Gogneau, G. Beaudoin, A. Beveratos, I. Robert-Philip, S. Laurent, S. Sauvage, P. Boucaud, and I. Sagnes, J. Appl. Phys. **104**, 043504 (2008).
[6]D. Elvira, A. Michon, B. Fain, G. Patriarche, G. Beaudoin, I. Robert-Philip, Y. Vachtomin, A. V. Divochiy, K. V. Smirnov, G. N. Gol'tsman, I. Sagnes, and A. Beveratos Appl. Phys. Lett. **97**, 131907 (2007).
[7]W. Wu, J. R. Tucker, G. S. Solomon, and G. S. Harris, Jr., Appl. Phys. Lett. **71**, 1083 (1997).
[8]B. Grandidier, Y. M. Niquet, B. Legrand, J. P. Nys, C. Priester, D. Stiévenard, J. M. Gérard, and V. Thierry-Mieg, Phys. Rev. Lett. **85**, 1068 (2000).
[9]J. C. Girard, A. Lemaître, A. Miard, C. David, and Z. Z. Wang, J. Vac. Sci. Technol. B **27**, 891 (2009).
[10]C. Çelebi, J. M. Ulloa, P. M. Koenraad, A. Simon, A. Letoublon, and N. Bertru, Appl. Phys. Lett. **89**, 023119 (2006).
[11]R. Hostein, A. Michon, G. Beaudoin, N. Gogneau, G. Patriache, J. Y. Marzin, I. Robert-Philip, I. Sagnes, and A. Beveratos, Appl. Phys. Lett. **93**, 073106 (2008).
[12]Y. Dong, R. M. Feenstra, M. P. Semtsiv, and W. T. Masselink, J. Appl. Phys. **103**, 073704 (2008).
[13]T. Maltezopoulos, A. Bolz, C. Meyer, C. Heyn, W. Hansen, M. Morgenstern, and R. Wiesendanger, Phys. Rev. Lett. **91**, 196804 (2003).
[14]M. Gong, K. Duan, C. F. Li, R. Magri, G. A. Narvaez, and L. He, Phys. Rev. B **77**, 045326 (2008).
[15]A. Michon, I. Sagnes, G. Patriarche, G. Beaudoin, M. N. Mérat-Combes, and G. Saint-Girons, Phys. Rev. B **73**, 165321 (2006).

Downloaded 26 Oct 2010 to 193.48.163.6. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://apl.aip.org/about/rights_and_permissions

Journal of Crystal Growth 334 (2011) 37–39

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Crystal Growth

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jcrysgro

Structural analysis of site-controlled InAs/InP quantum dots

B. Fain [a,*], D. Elvira [a], L. Le Gratiet [a], L. Largeau [a], G. Beaudoin [a], D. Troadec [b], I. Abram [a], A. Beveratos [a], I. Robert-Philip [a], G. Patriarche [a], I. Sagnes [a]

[a] Laboratoire de Photonique et de Nanostructures (LPN), CNRS UPR-20, Route de Nozay, 91460 Marcoussis, France
[b] Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN), Avenue Poincaré, 59652 Villeneuve d'Ascq cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 21 June 2011
Received in revised form
20 July 2011
Accepted 28 July 2011
Communicated by K.H. Ploog
Available online 4 August 2011

Keywords:
A1. Nanostructures
A3. Metal-organic vapor phase epitaxy
A3. Selective epitaxy
B2. Semiconducting III–V materials

ABSTRACT

We present atomic-scale characterization of site-controlled InAs/InP(001) quantum dots grown by metal-organic chemical vapor deposition using nano-area selective area growth. We have developed for this purpose a process combining e-beam lithography, inductively coupled-plasma etching and focused ion beam etching to isolate a few quantum dots. The size, the shape and the composition of the quantum dots are investigated by Scanning Transmission Electron Microscopy. A comparison with the well-known single self-assembled quantum dots highlights the specificities of our growth mode compared to the Stranski–Krastanov growth mode.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Single quantum dots (QDs) are offering promising opportunities for investigating Cavity Quantum Electrodynamics effects in the solid state [1–3]. However, most of these experiments suffer from the random spectral and spatial position of the dots with respect to the cavity field, due the random character of their Stranski–Krastanov growth mode. In order to ensure a good matching between the dot and the cavity field, one strategy consists in identifying the random position of the dot (by luminescence [4] or atomic force microscopy [5] for instance) and then building the cavity around the dot. Another approach aims at localizing the dot nucleation site during growth and then process the cavity around the precisely positioned dot. Different techniques are investigated to grow site-controlled quantum dots: growth in etched nanoholes [6], growth in inverted pyramidal recesses [7], combination of electron-beam lithography and wet etching of a preexisting quantum well [8] or selective area growth [9–13] for instance. We investigate here nano-selective area growth (nano-SAG) of InAs(P)/InP QDs into small circular openings. This growth technique relies on the inhibition of the metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) growth on a dielectric mask [14]. Structural analysis of the epitaxied QDs by Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM) reveals that the growth mode is much different from the usual Stranski–Krastanov growth based on lattice-mismatched materials and may allow for an independent control of the baselength, height and composition of the dots during growth, conversely to growth techniques based on self-assembly.

2. Experiments

The QDs are grown by metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) using trimethylindium (TMIn), arsine and phosphine as gas sources and H_2 as a carrier gas at a working pressure of 70 Torr. The InP(001) substrate is patterned with an array of 500 nm-diameter circular dielectric areas containing 100 ± 5 nm-diameter nano-openings (see Fig. 1(a)). This patterning is achieved using hydrogen silsesquioxane (HSQ) as a mask and a 100 keV LEICA electron-beam (e-beam) writer with 5 nm resolution. HSQ is a negative resist whose thermal properties make it suitable for MOCVD growth. Before nano-SAG growth of the QDs, surface is prepared in a H_2SO_4 solution. The growth temperature is 490 °C. InP buffer layer is first deposited (6 nm), followed by the QD growth (1.2 nm), and finally the QD capping by InP (4 nm). For the buffer and the capping layer, the phosphine flow is set to 300 sccm (standard cubic centimeter) and the TMIn flow is set to 50 sccm (0.2 ML/s). For the QD growth, the TMIn flow is reduced down to 8 cc/min (0.04 ML/s), allowing for a good control of the QD volume. Arsine and phosphine flows are fixed, respectively, to 10 sccm and 150 sccm. We intended to determine whether such a low phosphine flow would yield QD alloying. After this first growth step, the HSQ deposit is removed in a Fluorhydric Acid (HF) solution. Planarization of the whole surface is obtained by embedding the site-controlled QDs with a 90 nm-thick InP layer grown at 400 °C.

* Corresponding author.
E-mail address: bruno.fain@lpn.cnrs.fr (B. Fain).

0022-0248/$ - see front matter © 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.jcrysgro.2011.07.031

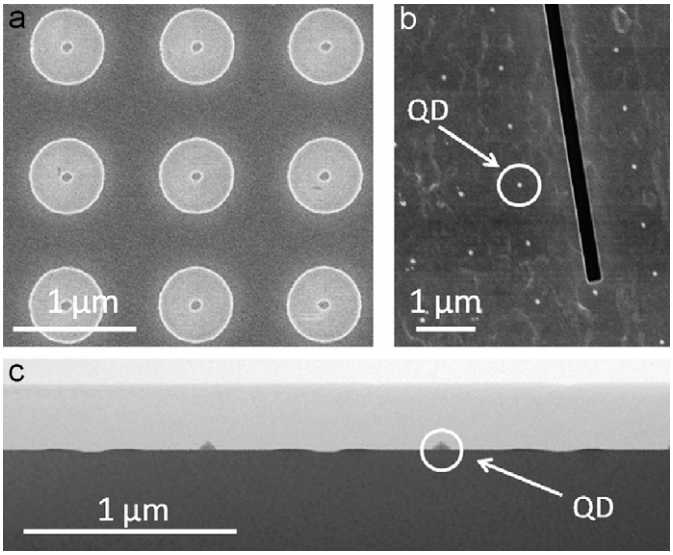


Fig. 1. Scanning Electron Microscope images of (a) HSQ mask for nano-selective area QDs growth, and (b) the poly(methyl methacrylate) (PMMA) mask before ICP etching of the nanowalls. (c) Cross-sectional STEM bright field image of a single nanowall (III–V materials appears in dark).

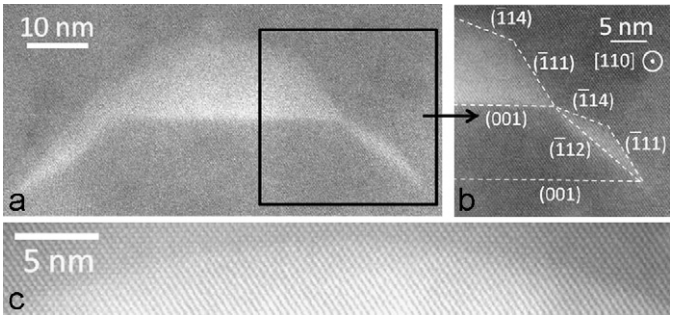


Fig. 2. (a–c) Atomic resolution STEM HAADF images of an embedded site-controlled quantum dot. The different facet indexes are indicated on (b).

In order to provide a structural analysis of the grown QDs, the sample thickness has to be reduced down to less than 80 nm. Usual techniques such as chemical and mechanical polishing do not allow thinning down a sample with high spatial precision. We consequently developed a process combining e-beam lithography, inductively coupled-plasma (ICP) etching and focused ion beam (FIB) etching. The e-beam lithography and ICP etching process lead to the formation of 300 nm thick, 2.5 μm high and 10 μm long nanowalls, on top of which the site-controlled QDs are situated (see Fig. 1(b)). This process requires a precise alignment of e-beam mask to position the walls with respect to the deterministic QD nucleation sites. This alignment is ensured by processing markers on the sample prior to the nano-SAG growth. The nanowall thickness is reduced down to 100 nm by FIB etching and deposited on a Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM) grid (see Fig. 1(c)). Precise ion polishing system (PIPS) is then used to thin the sample down to less than 50 nm.

3. Results

Structural characterization is performed using Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM) in the High Angular Annular Dark Field (HAADF) mode (JEOL 2200 FS microscope equipped with a probe forming Cs corrector). Such characterization provides Z-contrast imaging at the atomic-scale. In each nano-opening, we observe a single quantum dot. In our case, the InAs(P) QD appears bright in the dark InP matrix, as shown on Fig. 2(a). No dislocations are observed, neither in the QD nor in the InP matrix. The QD is a 45 nm-wide and 13 nm-tall pyramid with well-defined facets. We deduced the facet indexes from the angles between the facets and the (001) plane (Fig. 2(b)). The QD presents lateral {111} facets and at the top {411} and high-index facets (see Fig. 2(c)). The QD material spreads slightly over the buffer edges, revealing the buffer shape: The InP buffer has also a pyramidal shape with {211} edge facets and a flat (001) top facet.

We also investigate the QD composition by Energy Dispersive X-Ray (EDX) measurements. The measurements of the composition of embedded QDs would be affected by the InP matrix surrounding

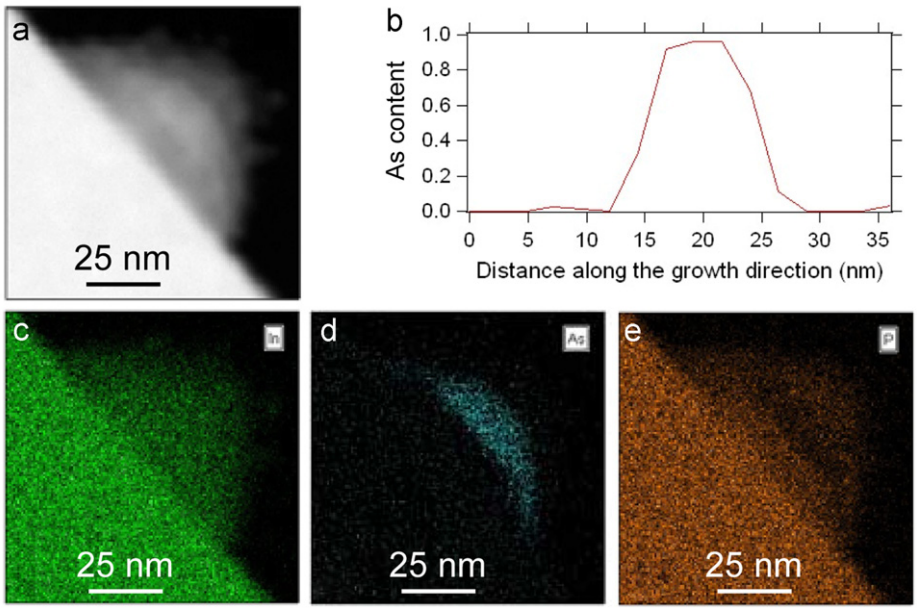


Fig. 3. (a) STEM HAADF image of a site-controlled QD before the embedding process. (b) Quantitative profile of the As content in the deterministically grown InAs(P) QD (the origin in the distance is fixed at the bottom of the InP buffer layer) and (c–e) EDX spatial mapping of the QD composition ((c) mapping of the indium content; (d) mapping of the arsenic content; (e) mapping of the phosphorus content).

the dot. Therefore, we study a QD before the embedding process, assuming that the QD composition does not change during the growth of the embedding layer ($T = 400\,^{\circ}C$) and that the small amount of InP material surrounding the dot is negligible (Fig. 3(a)). Two complementary techniques have been applied. The first one consists in a local integration of the EDX signal during 60 s, which is sufficiently long to infer a quantitative composition. Fig. 3(b) presents the profile of the As content throughout the QD from the bottom of the island to its top surface. This measurement reveals that the QD is composed almost exclusively of indium and arsenic with nearly no phosphorus. The second technique consists in an EDX spatial mapping of the dot composition (Fig. 3(c–e)). In our experiment, 400 frames of a 256×256 map were acquired with an integration time of 20 ms per pixel and per frame, which is not sufficient to determine quantitatively the QD composition. However, such mapping gives an insight on the spatial distribution of the dot's content. The distributions of arsenic and phosphorus (Fig. 3(d,e)) show that there is no composition gradient within the QD. We conclude that our site-controlled QDs are uniformly composed of pure InAs. As a result, our phosphine flux (150 sccm) is too low to induce phosphorus incorporation.

4. Discussion

We discuss here the pyramidal shape observed for both the buffer and the QD, and compare them to the shape of self-assembled QDs. As it has been already observed for InP and GaAs [9–12], the presence of the mask yields the formation of the InP buffer pyramid. Since the InAs QD and the InP buffer present a similar shape, the QD nucleation does not rely on a strain-driven process, as proposed by Fukui et al. [15]. We also point out that the QD shape with {111} and {411} facets is very different from that of the self-assembled QDs, which presents {136} and (001) facets [16]. Moreover, self-assembled quantum dots were not observed on the unmasked area, most probably because the growth rate is too low. As a result, the nucleation of the site-controlled quantum dots does not rely on the strain induced by the lattice mismatch between InAs and InP, in contrast to the Stranski–Krastanov growth mode, but the QD shape depends on strain effect and surfaces energies in both cases.

As a result, the structural characteristics of the QD can be controlled using the different growth parameters. For instance, one should be able to control the QD width via the buffer height, which determines the width of the buffer plateau. We also emphasize that the QD height can be controlled up to 13 nm via the QD growth time since the capping process occurs without any desorption of the QD, as corroborated by the high-index top facets, compared with the usually flat and smaller capped self-assembled QDs [17]. Finally, the QD composition should also be adjustable through a higher phosphine flow as is the case of self-assembled QDs [18].

5. Conclusion

In summary, we investigated the size, the shape and the composition of site-controlled InAs/InP QDs by Scanning Transmission Electron Microscopy. We highlighted that the growth process is very different from the QD formation via the Stranski–Krastanov growth mode. This may allow an independent control of the baselength, height and composition of the site-controlled QDs.

Acknowledgments

The authors acknowledge financial support from Direction Générale de l'Armement (DGA) and FP7 Copernicus European Project.

References

[1] P. Reithmaier, G. Sek, A. Löffler, C. Hoffmann, S. Kuhn, S. Reitzenstein, L. Keldysh, V. Kolakovskii, T. Reinecke, A. Forchel, Nature (London) 432 (2004) 197.
[2] P. Michler, A. Kiraz, C. Becher, W.V. Schoenfeld, P.M. Petroff, L. Zhang, E. Hu, A. Imamoglu, Science 290 (2000) 2282.
[3] S. Varoutsis, S. Laurent, P. Kramper, A. Lemaître, I. Sagnes, I. Robert-Philip, I. Abram, Phys. Rev. B. 72 (2005) 041303(R).
[4] A. Dousse, L. Lanco, J. Suffczynski, E. Semenova, A. Miard, A. Lemaître, I. Sagnes, C. Roblin, J. Bloch, P. Senellart, Phys. Rev. Lett. 101 (2008) 267404.
[5] A. Badolato, K. Hennessy, M. Atatüre, J. Dreiser, E. Hu, P.M. Petroff, A. Imamoglu, Science 308 (2005) 1158.
[6] Y. Nakamura, O.G. Schmidt, N.Y. Jin-Phillipp, S. Kiravittaya, C. Müller, K. Eberl, H. Gräbeldinger, H. Schweizer, J. Cryst. Growth 242 (2002) 339.
[7] A. Hartmann, Y. Ducommun, L. Loubies, K. Leifer, E. Kapon, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 16;
M. Felici, P. Gallo, A. Mohan, B. Dwir, A. Rudra, E. Kapon, Small 5 (2009) 938.
[8] V.B. Verma, J.J. Coleman, Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 111117.
[9] T. Tran, A. Muller, C.K. Shih, P.S. Wong, G. Balakrishnan, N. Nuntawong, J. Tatebayashi, D.L. Huffaker, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 133104.
[10] D. Zhou, S. Anantathanasarn, P.J. van Veldhoven, F.W.M. van Otten, T.J. Eijkemans, T. de Vries, E. Smalbrugge, R. Nötzel, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 131102.
[11] T.-P. Hsieh, J.-I. Chyi, H.-S. Chang, W.-Y. Chen, T.M. Hsu, W.H. Chang, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 073105.
[12] D. Dalacu, K. Mnaymneh, V. Sazonova, P.J. Poole, G.C. Aers, J. Lapointe, R. Cheriton, A.J. SpringThorpe, R. Williams, Phys. Rev. B 82 (2010) 033301.
[13] N. Gogneau, L. Le Gratiet, E. Cambril, G. Beaudoin, G. Patriarche, A. Beveratos, R. Hostein, I. Robert-Philip, J.-Y. Marzin, I. Sagnes, J. Cryst. Growth 310 (2008) 3413.
[14] H. Heinecke, A. Brauers, F. Grafahrend, C. Plass, N. Pütz, K. Werner, M. Weyers, H. Lüth, P. Balk, J. Cryst. Growth 77 (1986) 303.
[15] T. Fukui, S. Ando, Y. Tokura, T. Toriyama, Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 2020.
[16] A. Michon, I. Sagnes, G. Patriarche, G. Beaudoin, M.N. Mérat-Combes, G. Saint-Girons, Phys. Rev. B 73 (2006) 165321.
[17] A. Michon, I. Sagnes, G. Patriarche, G. Beaudoin, M.N. Mérat-Combes, G. Saint-Girons, J. Appl. Phys. 100 (2006) 033508.
[18] A. Michon, R. Hostein, G. Patriarche, N. Gogneau, G. Beaudoin, A. Beveratos, I. Robert-Philip, S. Laurent, S. Sauvage, P. Boucaud, I. Sagnes, J. Appl. Phys. 104 (2008) 043504.

Discretization of Electronic States in Large InAsP/InP Multilevel Quantum Dots Probed by Scanning Tunneling Spectroscopy

B. Fain, I. Robert-Philip, A. Beveratos, C. David, Z. Z. Wang, I. Sagnes, and J. C. Girard*

Laboratoire de Photonique et de Nanostructures LPN-CNRS UPR20, Route de Nozay, 91460 Marcoussis, France

(Received 3 November 2011; published 23 March 2012)

The topography and the electronic structure of InAsP/InP quantum dots are probed by cross-sectional scanning tunneling microscopy and spectroscopy. The study of the local density of states in such large quantum dots confirms the discrete nature of the electronic levels whose wave functions are measured by differential conductivity mapping. Because of their large dimensions, the energy separation between the discrete electronic levels is low, allowing for quantization in both the lateral and growth directions as well as the observation of the harmonicity of the dot lateral potential.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.126808 PACS numbers: 73.22.Dj, 68.37.Ef, 81.07.Ta

Semiconductor quantum dots (QDs) offer promising opportunities as sources of nonclassical states of light [1–3] or as gain media in microcavity lasers [4]. Whereas most of the reports on QDs use the In(Ga)As/GaAs system, InAs(P)/InP QDs are of great interest because of their broad emission wavelength tunability, which includes the O-band and C-band telecommunications window around 1.3 and 1.55 μm respectively [5–8]. Yet, the large lateral size of these QDs, more particularly the ones emitting in the C-band, raises the issue whether they can still be considered as 0D quantum systems with discrete electronic energy levels [9]. This issue requires a better knowledge of the local electronic structure of individual dots, in correspondence with their structural properties. This can be obtained by scanning tunneling microscopy and spectroscopy (STM/STS) already applied to semiconductor nanostructures such as quantum wells [10] and InAs/GaAs quantum dots [11–13]. In this Letter, we report a cross-sectional STM/STS study of cleaved InAsP/InP(001) QDs at 4 K, revealing up to 9 discrete equidistant electronic levels. These electronic states are identified by spatially and energetically resolved mapping of the wave functions, indicating quantization both along the base and along the height of the QD. These measurements, supplemented by numerical simulations, confirm the discrete nature of the confined electronic states of the QD and also reveal the harmonic nature of the QD lateral potential.

The QD sample was grown by low-pressure metal-organic chemical vapor deposition on a (001) p-type InP substrate and contains four InAsP quantum dot layers embedded in a thick highly p-doped layer ($N_A[\mathrm{Zn}] = 10^{18}$ cm^{-3}) [13]. Energy dispersive x-ray analysis reveals a slight gradient within the InAsP QD, from $\mathrm{InAs_{0.75}P_{0.25}}$ at the QD bottom and edges to $\mathrm{InAs_{0.85}P_{0.15}}$ at the QD top center. Plane-view TEM studies reveal that most of the QDs of this sample present an elliptic shape. Their mean width and height are 40 ± 15 nm and 5 ± 2 nm, respectively. The dot density is of the order of 10^{10} cm^{-2} per layer [14]. The sample was cleaved *in situ* along the $(1\bar{1}0)$ surface in a preparation chamber at a base pressure of 7×10^{-11} mbar and loaded subsequently in the STM head precooled at low temperature (4 K). Figure 1(a) shows a constant-current topographical image in which the measured contrast depends not only on a topographic elastic effect due to strain relaxation after cleavage, but also on an electronic contrast due to the variation in the density of states between the quantum dot and the surrounding material. The cleaved QD displays a large aspect ratio (30 nm apparent width at the base along the exposed cleaved surface and 3.8 nm height) and a trapezoidal cross section with an angle of 28°. Note that the analysis of such images allows for an accurate measurement of the dot height and apparent lateral width but gives no quantitative information on its depth in the $[1\bar{1}0]$ direction, since the cleavage plane location is not known.

Our STS analysis is based on the relation between the differential conductance and the local density of states (DOS) of the sample at the position of the tip vertex. In our STS experiments, the differential conductivity dI/dV_{sample} is directly obtained by using a lock-in technique with a 5 mV modulation $V_{\mathrm{mod}}^{\mathrm{rms}}$ of V_{sample} at 923 Hz and a time constant of 30 ms, as described in [12]. Figure 1 shows conductance spectra obtained at different tip positions on the QD surface and on the $\mathrm{InP}(1\bar{1}0)$ bare surface with a sample voltage V_{sample} varying from -0.6 to 1.7 V. The measurement positions are indicated by crosses on Fig. 1(f). Measurements on the surrounding p-doped InP matrix [Fig. 1(b)] reveal the expected local DOS in conventional bulk materials, with the valence band below -0.2 V and the conduction band above 1.4 V. The measured band gap ($\simeq 1.6$ V) is bigger than the expected value of 1.42 V because of tip-induced band bending (TIBB) effects [15,16]. The simulations of band bending through the SEMITIP program [17] yield flatband conditions around $V_{\mathrm{sample}} \simeq 1$ V for InP, indicating that TIBB effects are negligible in this region [18] whereas they influence strongly the valence band measurement.

 © 2012 American Physical Society

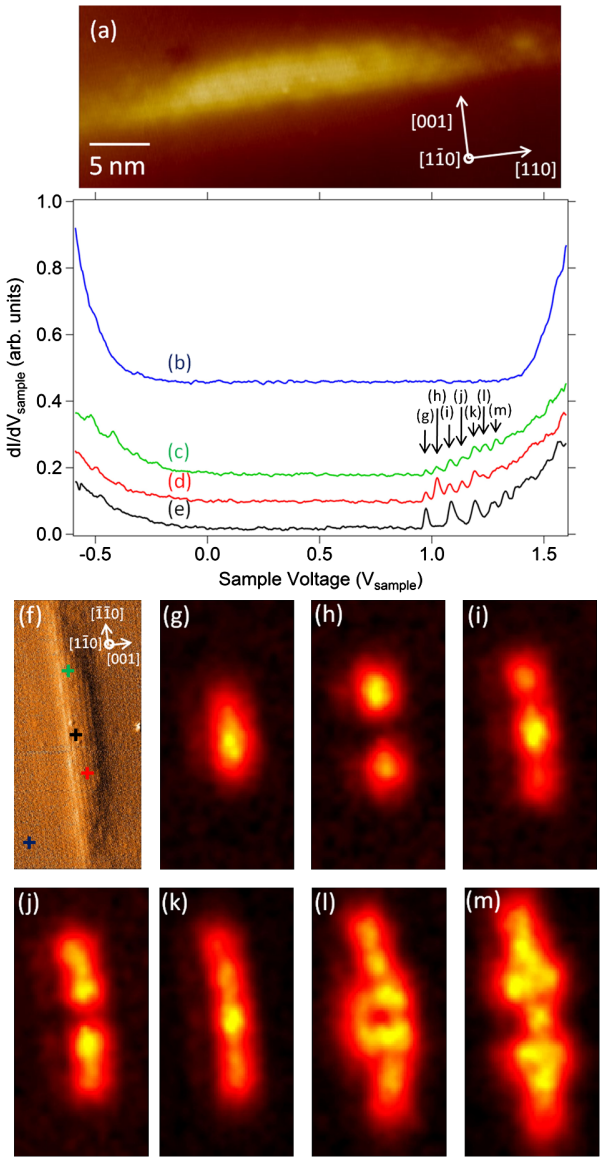


FIG. 1 (color online). (Top) (a) X-STM topographic image of an InAsP quantum dot ($V = +1.7$ V; $I = 300$ pA). The Z contrast of the dot is 200 ± 20 pm. (b)–(e) STS measurements obtained at $T = 4$ K on bare InP(1$\bar{1}$0) surface [(b)—dark blue line], and on an InAsP quantum dot at various locations [(c)—green line, (d)—red line, (e)—black line]. The spectra are shifted for clarity. Signal was integrated for 20 ms at each point. (Bottom) (f) Quantum dot derivative image where the locations of STS spectra (b)–(e) are indicated by crosses with corresponding colors. (g)–(m) 16 nm $\times$ 32 nm-size dI/dV_{sample} maps measured, respectively, at 0.974, 1.024, 1.085, 1.143, 1.197, 1.250, and 1.289 V corresponding to the arrows on the above STS measurements curve. Each picture has its own arbitrary color scale.

Figures 1(c)–1(e) show spectra obtained at different tip positions on the same QD (labeled QD1). These spectra display peaks between 0.9 and 1.3 V. These peaks are related to quantum confinement already studied in quantum wells [10] for instance. For our QD measurements, each discrete peak corresponds to an electronic state arising from 3D confinement. The FWHM of all these peaks, not limited by the resolution of our setup ($\delta E = \sqrt{(2.5eV_{\mathrm{mod}})^2 + (3.3kT)^2} = 13$ meV [19]), is about 30 meV, of the same order as that observed on colloidal quantum dots [20], self-assembled InAs/GaAs quantum dots [21], or Ag nanopyramid [22]. The broadening of the peaks may arise from electron-phonon scattering or surface charge fluctuations [22,23]. The relative weights of the different peaks depend on the measurement positions. This variation reflects the spatial distribution of the electronic wave functions, which may thus be spatially mapped by recording dI/dV_{sample} spectra on a grid of points on the cleaved QD surface (spatial resolution is 7 Å). Such maps are presented in Figs. 1(g)–1(m) (bottom). They allow for an identification of the dot's successive electronic (nmp) states, where the letters n, m, and p correspond to the number of nodes in the [110], [1$\bar{1}$0], and [001] directions, respectively. The first energy levels correspond to (n00) states: the first peak [1(g)] displays the expected elliptic intensity distribution for the (000) ground state, while the higher energy peaks [1(h)–1(k)] present lobe features with an increasing number of nodes along the [110] direction consistent with (n00) states. The wave functions bow slightly toward the [001] direction, which may result from the QD shape or the QD gradient. The high-energy maps [1(l) and 1(m)] display a more complex structure, originating from the superposition of two electronic states: a (n00) state and a (n'01) state. This state sequence is supported by the measurement of the integrated density of states obtained on three different QDs (QD1 as well as QD2 and QD3). For the three dots, the measured integrated density of states shown in Fig. 2 display low energy peaks associated to the (n00) states, as corroborated by the spatial distribution of the differential conductance. As expected, the energy of the fundamental (000) level decreases with the QD height and the energy separation between the successive (n00) states decreases with the QD size. Moreover, this energy separation is almost constant for each dot, revealing the harmonic nature of the dot potential [see Fig. 2(d)]. This integrated DOS also display high-energy peaks that lie on a steplike background originating from the superimposed (n00) and (n'01) states. The observation of (n'01) states is due to the relatively large dot heights compared, for instance, with that of InAs/GaAs quantum dots [21]. This results in an energy separation of the order of a few tens meV, in contrast to a few hundreds meV in the InAs/GaAs material system with similar conduction band offset. The large number of electronic states, observed in these dots, has been confirmed also on uncleaved quantum dots through optical spectroscopy [9].

In order to unambiguously identify the state sequence and quantitatively support our analysis, finite element simulations of the electronic wave functions (COMSOL MULTIPHYSICS) were carried out. As shown in Fig. 3(a),

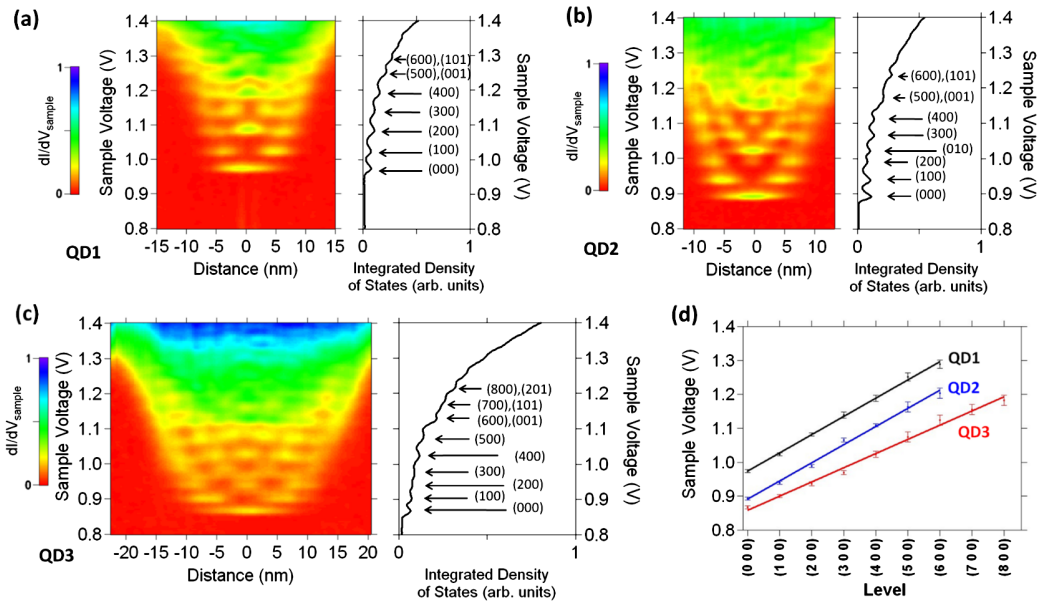


FIG. 2 (color online). dI/dV_{sample} as a function of the applied voltage and of the distance from the dot center along the quantum dot base, measured on three different InAsP quantum dots labeled QD1 (a), QD2 (b), and QD3 (c) with an apparent width and height of 30 and 3.8 nm, 30 and 5.9 nm, 42 and 5.9 nm, respectively. The observation of the (010) state on QD2 suggests a larger depth for this dot compared with QD1 and QD3. The conductance is averaged along the growth axis over a 10 nm window centered on the middle of the dot. For each plot, the differential conductance integrated along the dot base is shown (arbitrary scales). The dependence of the (n00) level energy as a function of the quantum numbers, for the three dots, is shown in (d).

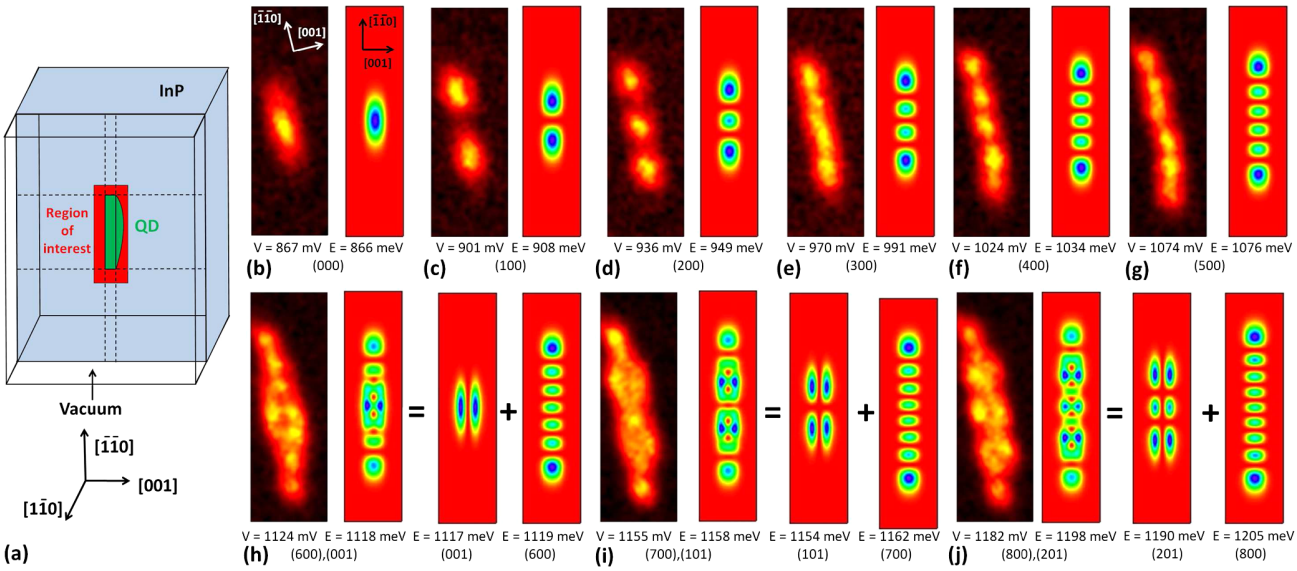


FIG. 3 (color online). (a) QD geometry used for simulation. The QD (green) is surrounded by InP (blue) and vacuum. (b)–(j) Measured dI/dV_{sample} maps (15 nm $\times$ 45 nm) and simulations of the electronic wave function spatial distribution (15 nm $\times$ 60 nm) for the electronic states of QD3. The simulations display the square modulus of the wave function in the plane separating the semiconductor from the vacuum, corresponding to the red area of (a). Calculations assume an apparent width and height of the dot of, respectively, 56 and 5.6 nm. The dot depth is chosen equal to 5 nm. Each picture has its own arbitrary color scale.

the QDs are modeled as truncated cylinders. The axis of the cylinder is the [001] growth direction and the truncation plane corresponds to the $(1\bar{1}0)$ cleavage plane. The QD is surrounded by InP, except on the side corresponding to the $(1\bar{1}0)$ surface which is exposed to vacuum. In order to simulate the trapezoidal cross section of the QD and the QD gradient, the lateral potential of the cylinder was assumed to be progressive with a parabolic dependence on distance [24], as suggested by the equidistant $(n00)$ levels. Our calculations do not account for possible strain or surface effects [11], and the observed 30 meV broadening of the energy levels is introduced numerically. Last, many-body effects [25] have been assumed to be negligible. This was confirmed by repeating the experiments with a 100 pA tunneling current, which corresponds to an electron injection time of 1 ns close to the electron lifetime in an uncleaved dot [9]. Simulations carried out on QD3 and their experimental counterparts are presented in Figs. 3(b)–3(j). Below 1.1 eV corresponding to the first $(n00)$ states (with $n = 0$ up to 5), the simulated wave function maps exhibit the same sequence as our measurements and the corresponding energies are in good agreement with our experimental data. Above 1.1 eV, the simulated wave function maps reproduce the lobe features of our experiments when taking into account the superposition of two close $(n00)$ and $(n'01)$ energy levels overlapping due to level broadening.

In conclusion, STS spectra and wave function mapping on InAsP/InP quantum dots confirmed the discrete nature of the electronic confinement in such large QDs. Because of their large size, these QDs can accommodate a large number of electrons and their electronic levels display a quantization in both the lateral and growth directions. The large number of observed states permits us to model the QD lateral potential as harmonic. Earlier measurements, especially in In(Ga)As/GaAs QDs, had identified only a few electronic levels [12,21], and could not therefore provide sufficient information to determine the shape of the confining potential. We hope that these results will help in understanding charge effects in InAsP/InP QDs and successfully interpret their macroscopic electronic and optical characteristics, a key element for telecommunications wavelength quantum optics and nanophotonics.

We are grateful to J.-Y. Marzin, I. Abram, G. Rodary, D. Elvira, and G. Beaudoin for fruitful discussion. The authors acknowledge financial support from Direction Générale de l'Armement (DGA).

*Corresponding author.
jean-christophe.girard@lpn.cnrs.fr

[1] P. Michler, A. Kiraz, C. Becher, W. V. Schoenfeld, P. M. Petroff, L. Zhang, E. Hu, and A. Imamoglu, Science **290**, 2282 (2000).
[2] C. Santori, M. Pelton, G. Solomon, Y. Dale, and Y. Yamamoto, Phys. Rev. Lett. **86**, 1502 (2001).
[3] R. M. Stevenson, R. J. Young, P. Atkinson, K. Cooper, D. A. Ritchie, and A. J. Shields, Nature (London) **439**, 179 (2006).
[4] S. Strauf, K. Hennessy, M. T. Rakher, Y.-S. Choi, A. Badolato, L. C. Andreani, E. L. Hu, P. M. Petroff, and D. Bouwmeester, Phys. Rev. Lett. **96**, 127404 (2006).
[5] D. Elvira, A. Michon, B. Fain, G. Patriarche, G. Beaudoin, I. Robert-Philip, Y. Vachtomin, A. V. Divochiy, K. V. Smirnov, G. N. Goltsman, I. Sagnes, and A. Beveratos, Appl. Phys. Lett. **97**, 131907 (2010).
[6] K. Takemoto, Y. Sakuma, S. Hirose, T. Usuki, N. Yokoyama, T. Miyazawa, M. Takatsu, and Y. Arakawa, Physica (Amsterdam) **26E**, 185 (2005).
[7] T. Kuroda, Y. Sakuma, K. Sakoda, K. Takemoto, and T. Usuki, Appl. Phys. Lett. **91**, 223113 (2007).
[8] P. J. van Veldhoven, N. Chauvin, A. Fiore, and R. Nötzel, Appl. Phys. Lett. **95**, 113110 (2009).
[9] D. Elvira, R. Hostein, B. Fain, L. Monniello, A. Michon, G. Beaudoin, R. Braive, I. Robert-Philip, I. Abram, I. Sagnes, and A. Beveratos, Phys. Rev. B **84**, 195302 (2011).
[10] K. Suzuki, K. Kanisawa, C. Janer, S. Perraud, K. Takashina, T. Fujisawa, and Y. Hirayama, Phys. Rev. Lett. **98**, 136802 (2007).
[11] B. Grandidier, Y. M. Niquet, B. Legrand, J. P. Nys, C. Priester, and D. Stiévenard, J. M. Gérard, and V. Thierry-Mieg, Phys. Rev. Lett. **85**, 1068 (2000).
[12] J. C. Girard, A. Lemaître, A. Miard, C. David, and Z. Z. Wang, J. Vac. Sci. Technol. B **27**, 891 (2009).
[13] B. Fain, J. C. Girard, D. Elvira, C. David, G. Beaudoin, A. Beveratos, I. Robert-Philip, I. Sagnes, and Z. Z. Wang, Appl. Phys. Lett. **97**, 171903 (2010).
[14] A. Michon, G. Saint-Girons, G. Beaudoin, I. Sagnes, L. Largeau, and G. Patriarche, Appl. Phys. Lett. **87**, 253114 (2005).
[15] R. M. Feenstra, G. Meyer, F. Moresco, and K. H. Rieder, Phys. Rev. B **66**, 165204 (2002).
[16] G. J. de Raad, D. M. Bruls, P. M. Koenraad, and J. H. Wolter, Phys. Rev. B **66**, 195306 (2002).
[17] Y. Dong, R. M. Feenstra, M. P. Semtsiv, and W. T. Masselink, J. Appl. Phys. **103**, 073704 (2008).
[18] M. Weimer, J. Kramar, and J. D. Baldeschwieler, Phys. Rev. B **39**, 5572 (1989).
[19] M. Morgenstern, J. Wiebe, F. Marczinowski, and R. Wiesendanger, *Quantum Materials* (Springer, Berlin, Heidelberg, 2010), Chap. 9, p. 217.
[20] U. Banin, Y. Cao, D. Katz, and O. Millo, Nature (London) **400**, 542 (1999).
[21] T. Maltezopoulos, A. Bolz, C. Meyer, C. Heyn, W. Hansen, M. Morgenstern, and R. Wiesendanger, Phys. Rev. Lett. **91**, 196804 (2003).
[22] C. Tournier-Colletta, B. Kierren, Y. Fagot-Revurat, and D. Malterre, Phys. Rev. Lett. **104**, 016802 (2010).
[23] L. Jdira, K. Overgaag, R. Stiufiuc, B. Grandidier, C. Delerue, S. Speller, and D. Vanmaekelbergh, Phys. Rev. B **77**, 205308 (2008).
[24] U. Merkt, J. Huser, and M. Wagner, Phys. Rev. B **43**, 7320 (1991).
[25] G. Maruccio, M. Janson, A. Schramm, C. Meyer, T. Matsui, C. Heyn, W. Hansen, R. Wiesendanger, M. Rontani, and E. Molinari, Nano Lett. **7**, 2701 (2007).

Annexe D

Liste des communications

Publications avec comité de lecture

Discretization of electronic states in large InAsP/InP multilevel quantum dots probed by Scanning Tunneling Spectroscopy, B. Fain, I. Robert-Philip, A. Beveratos, C. David, Z.Z. Wang, I. Sagnes, and J.C. Girard, Phys. Rev. Lett. **108**, 126808 (2012)

Structural analysis of site-controlled InAs/InP quantum dots, B. Fain, D.Elvira, L. Le Gratiet, L. Largeau, G. Beaudoin, D. Troadec, I. Abram, A. Beveratos, I. Robert-Philip, G. Patriarche, I. Sagnes, J. Cryst. Growth **334**, 37 (2011)

Single $InAs_{1-x}P_x/InP$ *quantum dots as telecommunications-band photon sources*, D. Elvira, R. Hostein, B. Fain, L. Monniello, A. Michon, G. Beaudoin, R. Braive, I. Robert-Philip, I. Abram, I. Sagnes and A. Beveratos, Phys. Rev. B **84**, 195302 (2011)

Electronic structure of cleaved InAsP/InP(001) quantum dots, B. Fain, J.C. Girard, D. Elvira, C. David, G. Beaudoin, A. Beveratos, I. Robert-Philip, I. Sagnes, and Z.Z. Wang, Appl. Phys. Lett. **97**, 171903 (2010)

Time-resolved spectroscopy of InAsP/InP(001) quantum dots emitting near 2 μm, D. Elvira, A. Michon, B. Fain, G. Patriarche, G. Beaudoin, I. Robert-Philip, Y. Vachtomin, A. Divochiy, K. V. Smirnov, G. Gol'tsman, I. Sagnes, and A. Beveratos, Appl. Phys. Lett. **97**, 131907 (2010)

Epitaxial graphene on 3C-SiC(111) pseudosubstrate : Structural and electronic properties, A. Ouerghi, M. Marangolo, R. Belkhou, S. El Moussaoui, M. G. Silly, M. Eddrief, L. Largeau, M. Portail, B. Fain, and F. Sirotti, Phys. Rev. B **82**, 125445 (2010)

Actes de conférence

Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of InAsP/InP(001) quantum dots, B. Fain, J.C. Girard, C. David, G. Patriarche, L. Largeau, A. Beveratos, D. Elvira, I. Robert-Philip, G. Beaudoin, I. Sagnes, and Z.Z. Wang, 23rd International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM), Berlin, Allemagne (2011)

One Step Nano-Selective Area Growth of Localized InAs/InP Quantum Dots For Single Photon Source Applications, N. Gogneau, L. Le Gratiet, R. Hostein, L. Largeau, G. Patriarche, G. Beaudoin, D. Elvira, B. Fain, A. Beveratos, I. Robert-Philip, and I. Sagnes, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **1228**, KK12-07 (2009)

Etude des propriétés optiques des Boîtes Quantiques (BQs) InAsP/InP en vue de la réalisation d'une source de photon unique émettant à 1.55 μm, R. Hostein, N. Gogneau, D. Elvira, B. Fain, L. Le Gratiet, L. Largeau, G. Beaudoin, G. Patriarche, I. Robert-Philip, I. Sagnes, and A. Beveratos, Congrès de la Société Française de Physique, Palaiseau (2009)

Présentations orales

Electronic structure of cleaved InAsP/InP(001) Quantum Dots studied by Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy, B. Fain, I. Robert-Philip, A. Beveratos, C. David, Z.Z. Wang, I. Sagnes, and J.C. Girard, International Conference on Nanoscience + Technology (ICN+T), Paris (2012)*(oral)*

Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of InAsP/InP (001) quantum dots, B. Fain, J.C. Girard, C. David, G. Patriarche, L. Largeau, D. Elvira, I. Robert-Philip, A. Beveratos, G. Beaudoin, I. Sagnes, and Z.Z. Wang, 23rd International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM), Berlin, Allemagne (2011)*(oral)*

Mapping electronic wave functions of InAsP/InP quantum dots, B. Fain, J.C. Girard, C. David, G. Patriarche, L. Largeau, D. Elvira, A. Beveratos, I. Robert-Philip, G. Beaudoin, I. Sagnes, and Z.Z. Wang, France-Japan workshop, Cachan (2011)*(poster)*

Atomic-scale characterization of InAs(P)/InP(001) site-controlled quantum dots by scanning transmission electron microscopy, B. Fain, D. Elvira, G. Beaudoin, L. Le Gratiet, D. Troadec, L. Largeau, A. Beveratos, I. Robert-PhiIip, G. Patriarche and I. Sagnes, European Workshop MOVPE, Wroklaw, Pologne (2011)*(poster)*

Towards a single photon source at telecommunication wavelength using InAsP/InP quantum dots, D. Elvira, R. Hostein, B. Fain, L. Le Gratiet, L. Largeau, G. Beaudoin, G. Patriarche, I. Robert-Philip, I. Abram, A. Beveratos and I. Sagnes, French-Israeli Symposium on Nano-optics, Aussois (2011)*(poster)*

Mapping electronic wave functions of InAsP/InP quantum dots, B. Fain, J.C. Girard, C. David, G. Patriarche, L. Largeau, D. Elvira, A. Beveratos, I. Robert-Philip, G. Beaudoin, I. Sagnes, and Z.Z. Wang, French-Israeli Symposium on Nano-optics, Aussois (2011)*(poster)*

Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of InAsP/InP (001) quantum dots, B. Fain, J.C. Girard, C. David, G. Patriarche, L. Largeau, D. Elvira, I. Robert-Philip, A. Beveratos, G. Beaudoin, I. Sagnes, and Z.Z. Wang, rencontre du groupe de recherche 24-26 Physique Quantique Mésoscopique - session "champ proche", Paris (2010)*(oral)*

Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of InAsP/InP (001) quantum dots, B. Fain, J.C. Girard, C. David, G. Patriarche, L. Largeau, D. Elvira, I. Robert-Philip, A. Beveratos, G. Beaudoin, I. Sagnes, and Z.Z. Wang, 12èmes journées de la matières condensée, Troies (2010)*(oral)*

Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of InAsP/InP (001) quantum dots, J.C. Girard, B. Fain, C. David, G. Patriarche, L. Largeau, D. Elvira, I. Robert-Philip, A. Beveratos, G. Beaudoin, I. Sagnes, and Z.Z. Wang, 18th International Vacuum Congress, Pékin, Chine (2010)*(oral)*

Towards a deterministic entangled and single photon source at telecommunication wavelength using InAsP/InP quantum dots, D. Elvira, R. Hostein, B. Fain, R. Braive, G. Beaudoin, L. Le Gratiet, I. Abram, I. Robert-Philip, I.sagnes, and A. Beveratos, 12èmes journées de la matières condensée, Troies (2010)*(oral)*

Site-controlled InAs/InP quantum dots grown by selective area MOVPE growth for single photon source applications, N. Gogneau, L. Le Gratiet, B. Fain, G. Patriarche, L. Largeau, G. Beaudoin, C. Ulysse, D. Elvira, R. Hostein, A. Beveratos, I. Robert-Philip and I. Sagnes, ESPS-NIS, Como, Italie (2010)*(oral)*

Structural and optical properties of site-controlled InAs/InP quantum dots grown by selective area MOVPE growth for single photon source applications, N. Gogneau, L. Le Gratiet, B. Fain, G. Patriarche, L. Largeau, G. Beaudoin, C. Ulysse, D. Elvira, R. Hostein, A. Beveratos, I. Robert-Philip and I. Sagnes, IC-MOVPE XV, Nevada, Etats-Unis (2010)*(oral)*

Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of InAsP/InP (001) quantum dots, B. Fain, J.C. Girard, C. David, G. Patriarche, L. Largeau, D. Elvira, I. Robert-Philip, A. Beveratos, G. Beaudoin, I. Sagnes, and Z.Z. Wang, Forum 2010 des microscopies à sonde locale, Mittelwihr (2010)*(oral)*

Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of long wavelength InAsP/InP (001) quantum dots, B. Fain, J.C. Girard, C. David, G. Patriarche, L. Largeau, D. Elvira, I. Robert-Philip, A. Beveratos, G. Beaudoin, I. Sagnes, and Z.Z. Wang, 13èmes journées de la micro-nano-opto-électronique, Les Issambres (2010)*(poster)*

Towards a single photon source at telecommunication wavelength using InAsP/InP quantum dots, D. Elvira, R. Hostein, B. Fain, L. Le Gratiet, L. Largeau, G. Beaudoin, G. Patriarche, I. Robert-Philip, I. Abram, A. Beveratos and I. Sagnes, 13èmes journées de la micro-nano-opto-électronique, Les Issambres (2010)*(poster)*

Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of InAsP/InP (001) quantum dots, B. Fain, J.C. Girard, C. David, G. Patriarche, L. Largeau, D. Elvira, I. Robert-Philip, A. Beveratos, G. Beaudoin, I. Sagnes, and Z.Z. Wang, 7th assembly of SANDiE, Valence, Espagne (2010)*(oral)*

Towards a deterministic entangled and single photon source at telecom wavelength using InAsP/InP quantum dots, R. Hostein, M. Larque, D. Elvira, B. Fain, N. Gogneau, G. Beaudoin, I. Robert-Philip, I. Sagnes, and A. Beveratos, Workshop on Single and Entangled Photons, Boulder, Etats-Unis (2009)*(oral)*

Coupling Quantum Dots with Photonic Crystal Cavities : from single photon and entangled photon sources to thresholdless, large modulation bandwidth nanolasers, R. Hostein, R. Braive, S. Barbay, N. Gogneau, A. Lemaître, T. Karle, D. Elvira, B. Fain, L. Le Gratiet, G. Beaudoin, G. Patriarche, I. Robert-Philip, I. Sagnes, and A. Beveratos, Congrès de la Société française de Physique, Palaiseau (2009)*(oral)*

Localisation précise et déterministe de boîtes quantiques sélectives InAs/InP, N. Gogneau, L. Le Gratiet, G. Beaudoin, R. Hostein, D. Elvira, B. Fain, G. Patriarche, A. Beveratos, I. Robert-Philip, and I. Sagnes, Société française de Physique, Palaiseau (2009)*(poster)*

Coupling quantum dot with photonic crystal cavity, A. Beveratos, R. Hostein, R. Braive, S. Barbay, N. Gogneau, A. Lemaitre, O. Krebs, T. Karle, D. Elvira, B. Fain, L. Le Gratiet, L. Largeau, E. Cambril, G. Beaudoin, G. Patriarche, P. Voisin, I. Robert-Philip, and I. Sagnes, Journée des Boîtes Quantiques, Grenoble (2009)*(oral)*

Self-Organized and deterministically-grown single quantum dots at telecommunication wavelength, R. Hostein, N. Gogneau, D. Elvira, B. Fain, L. Le Gratiet, L. Largeau, G. Beaudoin, G. Patriarche, I. Robert-Philip, A. Beveratos, and I. Sagnes, Journée des Boîtes Quantiques, Grenoble (2009)*(poster)*

Bibliographie

[1] C. Becher, A. Kiraz, P. Michler, A. Imamoglu, W.V. Schoenfeld, P.M. Petroff, L. Zhang, and E. Hu, Phys. Rev. B **63**, 121312(R) (2001)

[2] R.M. Thompson, R.M. Stevenson, A.J. Shields, I. Farrer, C.J. Lobo, D.A. Ritchie, M.L. Leadbeater, and M. Pepper, Phys. Rev. B **64**, 201302(R) (2001)

[3] S. Varoutsis, S. Laurent, P. Kramper, A. Lemaître, I. Sagnes, I. Robert-Philip, and I. Abram, Phys. Rev. B **72**, 041303(R) (2005)

[4] S. Laurent, S. Varoutsis, L. Le Gratiet, A. Lemaître, I. Sagnes, F. Raineri, I. Robert, and I. Abram, Physica E **32**, 480 (2006)

[5] S. Laurent, S. Varoutsis, L. Le Gratiet, A. Lemaître, I. Sagnes, F. Raineri, A. Levenson, I. Robert-Philip, and I. Abram, Appl. Phys. Lett. **87**, 163107 (2005)

[6] R.M. Stevenson, R.J. Young, P. Atkinson, K. Cooper, D.A. Ritchie and A.J. Shields, Nature **439**, 179 (2006)

[7] D. Elvira, R. Hostein, B. Fain, L. Monniello, A. Michon, G. Beaudoin, R. Braive, I. Robert-Philip, I. Abram, I. Sagnes, and A. Beveratos, Phys. Rev. B **84**, 195302 (2011)

[8] A.K. Ekert, Phys. Rev. Lett. **67**, 661 (1991)

[9] J.M. Gérard and B. Gayral, J. Lightwave Technol. **17**, 2089 (1999)

[10] T. Jennewein, C. Simon, G. Weihs, H. Weinfurter and A. Zeilinger, Phys. Rev. Lett. **84**, 4729 (2000)

[11] C.H. Bennett and D.P. DiVincenzo, Nature 404, **247** (2000)

[12] I. Robert, E. Moreau, J.M. Gérard, I. Abram, J. Lumin. **94**, 797 (2001)

[13] E. Moreau, I. Robert, J.M. Gérard, I. Abram, L. Manin, and V. Thierry-Mieg, Appl. Phys. Lett **79**, 2865 (2001)

[14] H. de Riedmatten, I. Marcikic, W. Tittel, H. Zbinden, D. Collins, and N. Gisin, Phys. Rev. Lett. **92**, 047904 (2004)

[15] A. Aspect, P. Grangier, and G. Roger, Phys. Rev. Lett. **49**, 91 (1982)

[16] H.J. Kimble, M. Dagenais, and L. Mandel, Phys. Rev. Lett. **39**, 691 (1977)

[17] F. Diedrich and H. Walther, Phys. Rev. Lett. **58**, 203 (1987)

[18] Th. Basché and W.E. Moerner, M. Orrit and H. Talon, Phys. Rev. Lett **69**, 1516 (1992)

[19] A. Beveratos, thèse de doctorat, Université Paris XI (2002)

[20] G. Messin, J.P. Hermier, E. Giacobino, P. Desbiolles, and M. Dahan, Opt. Lett. **26**, 1891 (2001)

[21] P. Michler, A. Kiraz, C. Becher, W.V. Schoenfeld, P.M. Petroff, L. Zhang, E. Hu, A. Imamoglu, Science **290**, 2282 (2000)

[22] C. Monier, M.F. Vilela, I. Serdiukova, A. Freundlich, Appl. Phys. Lett. **72**, 1587 (1998)

[23] I. Vurgaftman and J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. **89**, 5815 (2001)

[24] M. Gong, K. Duan, C.F. Li, R. Magri, G.A. Narvaez, L. He, Phys. Rev. B **77**, 045326 (2008)

[25] L. He, M. Gong, C.F. Li, G.C. Guo, A. Zunger, Phys. Rev. Lett **101** 157405 (2008)

[26] V. K. Dixit, S. D. Singh, S. Porwal, R. Kumar, T. Ganguli, A.K. Srivastava, S.M. Oak, J. Appl. Phys. **109** 083702 (2011)

[27] R. D. Dupuis, P.D. Dapkus, Nick Holonyak, E.A. Rezek, and R. Chin, Appl. Phys. Lett. **32**, 295 (1978)

[28] R.D. Dupuis and P.D. Dapkus, Appl. Phys. Lett. **32**, 406 (1978)

[29] Y. Arakawa and H. Sakaki, Appl. Phys. Lett. **40**, 939 (1982)

[30] M. Asada, Y. Miyamoto, Y. Suematsu, IEEE J. Quantum Electron. **22**, 1915 (1986)

[31] H.Y. Liu, S.L. Liew, T. Badcock, D.J. Mowbray, M.S. Skolnick, S.K. Ray, T.L. Choi, K.M. Groom, B. Stevens, F. Hasbullah, C.Y. Jin, M. Hopkinson, and R.A. Hogg, Appl. Phys. Lett. **89**, 073113 (2006)

[32] M. Ishida, N. Hatori, K. Otsubo, T. Yamamoto, Y. Nakata, H. Ebe, M. Sugawara and Y. Arakawa, El. Letters **43**, 219 (2007)

[33] D.Y. Cong, A. Martinez, K. Merghem, G. Moreau, A. Lemaître, J.-G. Provost, O. Le Gouezigou, M. Fischer, I. Krestnikov, A. R. Kovsh and A. Ramdane, El. Letters **43**, 222 (2007)

[34] E.U. Rafailov, M.A. Cataluna, W. Sibbett, N.D. Il'inskaya, Yu. M. Zadiranov, A.E. Zhukov, V.M. Ustinov, D.A. Livshits, A.R. Kovsh, and N.N. Ledentsov, Appl. Phys. Lett. **87**, 081107 (2005)

[35] J.Y. Marzin, J.M. Gérard, A. Izraël, and D. Barrier, Phys. Rev. Lett **73**, 716 (1994)

[36] E. Moreau, I. Robert, L. Manin, V. Thierry-Mieg, J.M. Gérard, and I. Abram, Phys. Rev. Lett. **87**, 183601 (2001)

[37] A. Kiraz, P. Michler, C. Becher, B. Gayral, A. Imamoglu, L. Zhang, E. Hu, W.V. Schoenfeld, and P.M. Petroff, Appl. Phys. Lett. **78**, 3932 (2001)

[38] J.M. Gérard, B. Sermage, B. Gayral, B. Legrand, E. Costard, and V. Thierry-Mieg, Phys. Rev. Lett. **81**, 1110 (1998)

[39] A. Dousse, L. Lanco, J. Suffczynski, E. Semenova, A. Miard, A. Lemaître, I. Sagnes, C. Roblin, J. Bloch, and P. Senellart, Phys. Rev. Lett **101**, 267404 (2008)

[40] A. Dousse, J. Suffczynski, A. Beveratos, O. Krebs, A. Lemaître, I. Sagnes, J. Bloch, P. Voisin, P. Senellart, Nature **466**, 217 (2010)

[41] L. Goldstein, F. Glas, J.Y. Marzin, M.N. Charasse, and G. Le Roux, Appl. Phys. Lett. **47**, 1099 (1985)

[42] M.V. Maximov, A.F. Tsatsul'nikov, B.V. Volovik, D.A. Bedarev, A.Yu. Egorov, A.E. Zhukov, A.R. Kovsh, N.A. Bert, V.M. Ustinov, P.S. Kop'ev, and Zh.I. Alferov, N.N. Ledentsov and D. Bimberg, I.P. Soshnikov and P. Werner, Appl. Phys. Lett. **75**, 2347 (1999)

[43] P.J. van Veldhoven, N. Chauvin, A. Fiore and R. Nötzel, Appl. Phys. Lett. **95**, 113110 (2009)

[44] K. Takemoto, Y. Sakuma, S. Hirose, T. Usuki, N. Yokoyama, T. Miyazawa, M. Takatsu and Y. Arakawa, Physica E **26**, 185 (2005)

[45] T. Kuroda, Y. Sakuma, K. Sakoda, K. Takemoto and T. Usuki, Appl. Phys. Lett. **91**, 223113 (2007).

[46] G. Sek, P. Podemski, A. Musial, J. Misiewicz, S. Hein, S. Höfling and A. Forchel, J. Appl. Phys. **105**, 086104 (2009)

[47] A. Michon, thèse de doctorat, Université Paris VI (2007)

[48] G. Saint-Girons, thèse de doctorat, Université Paris VI (2002)

[49] A. Ponchet, A. Le Corre, H. L'Haridon, B. Lambert, S. Salaün, Appl. Phys. Lett. **67**, 1850 (1995)

[50] J.M. Garcia, L. González, M.U. González, J.P Silveira, Y González, F. Briones, J. Cryst. Growth **227**, 975 (2001)

[51] A. Somers, W. Kaiser, J. P. Reithmaier, A. Forchel, M. Gioaninni, and I. Montrosset, Appl. Phys. Lett. **89**, 061107 (2006)

[52] M. Gendry, C. Monat, J. Brault, P. Regreny, G. Hollinger, B. Salem, G. Guillot, T. Benyattou, C. Bru-chevallier, G. Bremond, and O. Marty, J. Appl. Phys. **95**, 4761 (2004)

[53] R. Hostein, Thèse de doctorat, Université Paris VI (2009)

[54] D. Elvira, Thèse de doctorat, Université Paris XI (2012)

[55] S. Hughes and P. Yao, F. Milde and A. Knorr, D. Dalacu, K. Mnaymneh, V. Sazonova, P.J. Poole, G.C. Aers, J. Lapointe, R. Cheriton, and R.L. Williams, Phys. Rev. B **83**, 165313 (2011)

[56] M. Winger, T. Volz, G. Tarel, S. Portolan, A. Badolato, K.J. Hennessy, E.L. Hu, A. Beveratos, J. Finley, V. Savona, A. Imamoglu, Phys. Rev. Lett. **103**, 207403 (2009)

[57] D. Elvira, communication privée

[58] A. Badolato, K. Hennessy, M. Atature, J. Dreiser, E. Hu, P.M. Petroff, A. Imamoglu, Science **308**, 1158 (2005)

[59] C. Tournier-Colletta, B. Kierren, Y. Fagot-Revurat, D. Malterre, Phys. Rev. Lett. **104**, 016802 (2010)

[60] D. Subramaniam, F. Libisch, Y. Li, C. Pauly, V. Geringer, R. Reiter, T. Mashoff, M. Liebmann, J. Burgdörfer, C. Busse, T. Michely, R. Mazzarello, M. Pratzer, M. Morgenstern, Phys. Rev. Lett. **108**, 046801 (2012)

[61] B. Grandidier, Y. M. Niquet, B. Legrand, J.P. Nys, C. Priester, D. Stiévenard, J.M. Gérard, V. Thierry-Mieg, Phys. Rev. Lett. **85**, 1068 (2000)

[62] U. Banin, Y.W. Cao, D. Katz, and O. Millo, Nature (London) **400**, 542 (1999)

[63] A. Laucht, M. Kaniber, A. Mohtashami, N. Hauke, M. Bichler, J.J. Finley Phys. Rev. B **81**, 241302 (2010)

[64] K. Hennessy, A. Badolato, M. Winger, D. Gerace, M. Atatüre, S. Gulde, S. Fält, E.L. Hu, A. Imamoglu, Nature **445**, 896 (2007)

[65] D. Press, S. Gotzinger, S. Reitzenstein, C. Hofmann, A. Loffler, M. Kamp, A. Forchel, and Y. Yamamoto, Phys. Rev. Lett. **98**, 117402 (2007)

[66] L. Jdira, P. Liljeroth, E. Stoffels, D. Vanmaekelbergh, S. Speller, Phys. Rev. B **73**, 115305 (2006)

[67] M. Kumar, M.K. Rajpalke, T.N. Bhat, B. Roul, A.T. Kalghatgi, S.B. Krupanidhi, J. Appl. Phys. **110**, 114317 (2011)

[68] W. Wu, J.R. Tucker, G.S. Solomon, and J.S. Harris, Appl. Phys. Lett. **71**, 1083 (1997)

[69] B. Legrand, B. Grandidier, J.P. Nys, D. Stiévenard, J.M. Gérard, V. Thierry-Mieg, Appl. Physics Lett. **73**, 96 (1998)

[70] B. Lita, R.S. Goldman, J.D. Phillips, and P.K. Bhattacharya, Appl. Phys. Lett. **74**, 2824 (1999)

[71] H. Eisele, O. Flebbe, T. Kalka, C. Preinesberger, F. Heinrichsdorff, A. Krost, D. Bimberg, and M. Dähne-Prietsch, Appl. Phys. Lett. **75**, 106 (1999)

[72] D.M. Bruls, J.W.A.M. Vugs, P.M. Koenraad, H.W.M. Salemink and J.H. Wolter, M. Hopkinson, M.S. Skolnick, Fei Long and S.P.A. Gill, Appl. Phys. Lett. **81**, 1708 (2002)

[73] J.H. Blokland, M. Bozkurt, J.M. Ulloa, D. Reuter, A.D. Wieck, P.M. Koenraad, P.C.M. Christianen and J.C. Maan, Appl. Phys. Lett. **94**, 023107 (2009)

[74] A.G. Taboada, A.M. Sánchez, A.M. Beltrán, M. Bozkurt, D. Alonso Álvarez, B. Alén, A. Rivera, J.M. Ripalda, J.M. Llorens, J. Martin Sánchez, Y. González, J.M. Ulloa, J.M. Garcia, S.I. Molina, P.M. Koenraad, Phys. Rev. B **82**, 235316 (2010)

[75] M. Bozkurt, V.A. Grant, J.M. Ulloa, R.P. Campion, C.T. Foxon, E. Marega, G.J. Salamo, P. M. Koenraad, Appl. Phys. Lett. **96**, 042108 (2010)

[76] A.D. Giddings, J.G. Keizer, M. Hara, G.J. Hamhuis, H. Yuasa, H. Fukuzawa, P.M. Koenraad, Phys. Rev. B **83**, 205308 (2011)

[77] T. Yamauchi, Y. Matsuba, L. Bolotov, M. Tabuchi, A. Nakamura, Appl. Phys. Lett. **77**, 4368 (2000)

[78] T. Maltezopoulos, A. Bolz, C. Meyer, C. Heyn, W. Hansen, M. Morgenstern, R. Wiesendanger, Phys. Rev. Lett. **91**, 196804 (2003)

[79] J.C. Girard, A. Lemaître, A. Miard, C. David, Z.Z. Wang, J. Vac. Sci. Technol. B **27**, 891 (2009)

[80] S. Gaan, G. He, R.M. Feenstra, J. Walker, E. Towe, Appl. Phys. Lett. **97**, 123110 (2010)

[81] S. Gaan, G. He, R.M. Feenstra, J. Walker, E. Towe, J. Appl. Phys. **108**, 114315 (2010)

[82] A. Urbieta, B. Grandidier, J.P. Nys, D. Deresmes, D. Stiévenard, A. Lemaître, G. Patriarche, Y.M. Niquet, Phys. Rev. B **77**, 155313 (2008)

[83] J.G. Keizer, J. Bocquel, P.M. Koenraad, T. Mano, T. Noda, K. Sakoda, Appl. Phys. Lett. **96**, 062101 (2010)

[84] C. Cornet, A. Schliwa, J. Even, F. Doré, C. Çelebi, A. Létoublon, E. Macé, C. Paranthoën, A. Simon, P.M. Koenraad, N. Bertru, D. Bimberg, S. Loualiche, Phys. Rev. B **74**, 035312 (2006)

[85] C. Çelebi, J.M. Ulloa, P.M. Koenraad, A. Simon, A. Letoublon, N. Bertru, Appl. Phys. Lett. **89**, 023119 (2006)

[86] J.M. Ulloa, P.M. Koenraad, M. Bonnet-Eymard, A. Létoublon, N. Bertru J. Appl. Phys. **107**, 074309 (2010

[87] T. Becker, H. Hövel, M. Tschudy and B. Reihl, Appl. Phys. A **66**, S27 (1998)

[88] R. Wiesendanger, Scanning Probe Microcopy and Spectroscopy, Cambridge University Press (1994)

[89] G. Binnig et H. Rohrer, Scanning Tunneling Microscopy, IBM J. Research Develop. **44**, 279 (2000)

[90] J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. **6**, 57 (1961)

[91] R.J. Hamers and D.F. Padowitz, Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy, Wiley VCH (2001)

[92] R.J. Hamers, Annu. Rev. Phys. Chem. **40**, 531 (1989)

[93] N.D. Lang, Phys. Rev. B **34**, 5947 (1986)

[94] J. Tersoff and D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **50**, 1998 (1983) ; J. Tersoff and D.R. Hamann, Phys. Rev. B **31**, 805 (1985)

[95] A. Selloni, P. Carnevali, E. Tossati, and C. Chen, Phys. Rev. B **31**, 2602 (1985).

[96] G. Binnig, Nobel lecture

[97] S. Chichibu, M. Kushibe, K. Eguchi, M. Funemizu, and Y. Ohba, J. Appl. Phys. **68**, 859 (1990)

[98] A. Michon, I. Sagnes, G. Patriarche, G. Beaudoin, M.N. Mérat-Combes, G. Saint-Girons, Phys. Rev. B **73**, 165321 (2006)

[99] S.Y. Tong, Phys. Rev. B **17**, 3303 (1978)

[100] J.L.A. Alves, J. Hebenstreit, and M. Scheffler, Phys. Rev. B **44**, 6188 (1991)

[101] Ph. Ebert, G. Cox, U. Poppe, K. Urban, Ultramicroscopy **42**, 871 (1992)

[102] Ph. Ebert, B. Engels, P. Richard, K. Schroeder, S. Blügel, C. Domke, M. Heinrich, and K. Urban, Phys. Rev. Lett. **77**, 2997 (1996)

[103] J.M. Jancu, J.C. Girard, M.O. Nestoklon, A. Lemaître, F. Glas, Z.Z. Wang, and P. Voisin, Phys. Rev. Lett. **101**, 196801 (2008)

[104] J.F. Zheng, M. Salmeron, and E. R. Weber, Appl. Phys. Lett. **64**, 1836 (1994)

[105] R. de Kort, M.C.M.M. van der Wielen, A.J. A. van Roij, W. Kets, and H. van Kempen, Phys. Rev. B **63**, 125336 (2001)

[106] S. Loth, M. Wenderoth, R.G. Ulbrich, S. Malzer, G. H. Döhler, Phys. Rev. B **76**, 235318 (2007)

[107] G. Mahieu, B. Grandidier, D. Deresmes, J. P. Nys, D. Stiévenard, and Ph. Ebert, Phys. Rev. Lett. **94**, 026407 (2005)

[108] M. Weimer, J. Kramar, J.D. Baldeschwieler, Phys. Rev. B **39**, 5572 (1989)

[109] M. McEllistrem, G. Haase, D. Chen, R.J. Hamers, Phys. Rev. Lett. **70**, 2471 (1993)

[110] R.M. Feenstra, Phys. Rev. B **50**, 4561 (1994)

[111] R. Dombrowski, Chr. Steinebach, Chr. Wittneven, M. Morgenstern, R. Wiesendanger, Phys. Rev. B **59**, 8043 (1999)

[112] R. M. Feenstra, G. Meyer, F. Moresco and K. H. Rieder, Phys. Rev. B **66**, 165204 (2002)

[113] J. Bardeen, Phys. Rev. **71**, 717(1947)

[114] V. Bressler-Hill, M. Wassermeier, K. Pond, R. Maboudian, G.A.D. Briggs, P.M. Petroff, W.H. Weinberg, J. Vac. Sci. Technol. B **10**, 188 (1992)

[115] Y. Dong, R.M. Feenstra, M.P. Semtsiv, W.T. Masselink, J. Appl. Phys **103**, 073704 (2008)

[116] S. Loth, thèse de doctorat, Universitätsverlag Göttingen (2008)

[117] M. Voos, H.J. Drouhin, B. Drévillon, Semiconducteurs et composants, Ecole Polytechnique (2008)

[118] http ://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/

[119] G.J. de Raad, D.M. Bruls, P.M. Koenraad, J.H. Wolter, Phys. Rev. B **66**, 195306 (2002)

[120] J. Lindahl, M.E. Pistol, L. Montelius, L. Samuelson, Appl. Phys. Lett. **68**, 60 (1996)

[121] U. Hakanson, M.K.J. Johansson, M. Holm, C. Pryor, L. Samuelson, W. Seifert, M.E. Pistol, Appl. Phys. Lett. **81**, 4443 (2002)

[122] U. Hakanson, M.K.J. Johansson, J. Persson, J. Johansson, M.E. Pistol, L. Montelius, L. Samuelson, Appl. Phys. Lett. **80**, 494 (2002)

[123] K. Yamanaka, K. Suzuki, S. Ishida, Y. Arakawa, Appl. Physics Lett **73**, 1460 (1998)

[124] M. Gong, W. Zhang, G.C. Guo and L. He, Appl. Phys. Lett. **99**, 231106 (2011)

[125] M. Merrick, S.A. Cripps, B.N. Murdin, T.J.C. Hosea, T.D. Veal, C.F. McConville, M. Hopkinson, Phys. Rev. B **76** 075209 (2007)

[126] O. Millo, D. Katz, Y. Cao, U. Banin, Phys. Rev. B **61**, 16773 (2000)

[127] E.P.A.M. Bakkers, Z. Hens, A. Zunger, A. Franceschetti, L.P. Kouwenhoven, L. Gurevich, D. Vanmaekelbergh, Nano Lett. **10**., 551 (2001)

[128] G. Maruccio, M. Janson, A. Schramm, C. Meyer, T. Matsui, C. Heyn, W. Hansen, R. Wiesendanger, M. Rontani, E. Molinari, Nano Lett. **7**, 2701 (2007)

[129] M. Rontani, E. Molinari, G. Maruccio, M. Janson, A. Schramm, C. Meyer, T. Matsui, C. Heyn, W. Hansen, R. Wiesendanger, J. Appl. Phys. **101**, 081714 (2007)

[130] M. Rontani, E. Molinari, Phys. Rev. B **71**, 233106 (2005)

[131] R. Hostein, A. Michon, G. Beaudoin, N. Gogneau, G. Patriache, J.Y. Marzin, I. Robert Philip, I. Sagnes, A. Beveratos, Appl. Phys. Lett. **93**, 07310 (2008)

[132] Z. Sun, I. Swart, C. Delerue, D. Vanmaekelbergh, and P. Liljeroth, Phys. Rev. Lett. **102**, 196401 (2009)

[133] P.H. Cutler, T.E. Feuchtwang, T.T. Tsong, Y. Kuk, H. Nguyen, A.A. Lucas, Phys. Rev. B **35**, 7774 (1987)

[134] M.R. Freeman, A.Y. Elezzabi, G.M. Steeves, G. Nunes, Surf. Sci.**386**, 290 (1997)

[135] S. Grafström, J. Appl. Phys. **91**, 1717 (2002)

[136] T.H. Nguyen, G. Mahieu, M. Berthe, B. Grandidier, C. Delerue, D. Stiévenard, and Ph. Ebert, Phys. Rev. Lett. **105**, 226404 (2010)

[137] L. Jdira, K. Overgaag, R. Stiufiuc, B. Grandidier, C. Delerue, S. Speller, D. Vanmaekelbergh, Phys. Rev. B **77**, 205308 (2008)

[138] P.W. Fry, I.E. Itskevich, D.J. Mowbray, M.S. Skolnick, J.J. Finley, J.A. Barker, E.P. O'Reilly, L.R. Wilson, I.A. Larkin, P.A. Maksym, M. Hopkinson, M. Al Khafaji, J. P.R. David, A.G. Cullis, G. Hill, J.C. Clark, Phys. Rev. Lett. **84**, 733 (2000)

[139] R. Timm, H. Eisele, A. Lenz, L. Ivanova, V. VossebuUUrger, T. Warming, D. Bimberg, I. Farrer, D.A. Ritchie, M. Dähne, Nano Lett. **10**, 3972 (2010)

[140] D.A. Yarotski, R.D. Averitt, N. Negre, S.A. Crooker, and A.J. Taylor, G.P. Donati, A. Stintz, L.F. Lester, and K.J. Malloy, J. Opt. Soc. Am. B **19**, 1480 (2002)

[141] D. Martrou, A. Cavanna, F. Natali, U. Gennser, and Bernard Etienne, Phys. Rev. B **72**, 241307(R) (2005)

[142] A. Ouerghi, A. Cavanna, D. Martrou, Y. Garreau, B. Etienne, Surf. Sci. 602, 1631 (2008)

[143] P. Vogt, T. Hannappel, S. Visbeck, K. Knorr, N. Esser, W. Richter, Phys. Rev. B **60**, R5117 (1999)

[144] L. Li, Q. Fu, C.H. Li, B.K. Han, R.F. Hicks, Phys. Rev. B **61**, 10223 (2000)

[145] L.Li, B.K. Han, C.H.Li Q. Fu, R.F. Hicks, Appl. Phys. Lett **75**, 683 (1999)

[146] P. Kleinschmidt, H. Döscher, P. Vogt, and T. Hannappel, Phys. Rev. B **83**, 155316 (2011)

[147] L. Li, B.K. Han, C.H. Li, Q. Fu, R.F. Hicks, Phys. Rev. Lett. **82**, 1879 (1999)

[148] C.D. MacPherson, R.A. Wolkow, C.E.J. Mitchell, A.B. McLean, Phys. Rev. Lett. **77**, 691 (1996)

[149] D. Fuster, A. Rivera, B. Alen, P. Alonso-Gonzalez, Y. Gonzalez and L. Gonzalez, Appl. Phys. Lett. **94**, 133106 (2009)

[150] T.J. Krzyzewski and T.S. Jones, Phys. Rev. B **78**, 155307 (2008)

[151] G.R. Antell, A.T. R. Briggs, B.R. Butler, S.A. Kitching, J.P. Stagg, A. Chew, D.E. Sykes, Appl. Phys. Lett. **53**, 758 (1988)

[152] O.E. Tereshchenko, S.V. Eremeev, A.V. Bakulin, S.E. Kulkova, JETP Letters **91**, 466 (2010)

[153] M.D. Pashley, K.W. Haberern, W. Friday, J.M. Woodall, P.D. Kirchner, Phys. Rev. Lett. **60**, 2176 (1988)

[154] N. Esser, U.R. Esser, M. Pristovsek, W. Richter, Phys. Rev. B **53**, R13257 (1996)

[155] E. Hilner, U. Hakanson, L.E. Froberg, M. Karlsson, P. Kratzer, E. Lundgren, L. Samuelson, A. Mikkelsen, Nano Lett **8**, 3978 (2008)

[156] D. K. Biegelsen, R. D. Bringans, J. E. Northrup, L. E. Swartz, Phys. Rev. B **41**, 5701 (1990)

[157] S. Ohkouchi and I. Tanaka, Appl. Phys. Lett. **59**, 1588 (1991)

[158] S. Tsukamoto, N. Koguchi, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, LL1185 (1994)

[159] T. Hashizume, Q.K. Xue, J. Zhou, A. Ichimiya, T. Sakurai, Phys. Rev. Lett. **73**, 2208 (1994)

[160] Q. Xue, T. Hashizume, J.M. Zhou, T. Sakata, T. Ohno, T. Sakurai, Phys. Rev. Lett. **74**, 3177 (1994)

[161] A.R. Avery, D.M. Homes, J. Sudijono, T.S. Jones, and B.A. Joyce, Surf. Sci **323**, 91 (1995)

[162] J.J.K. Laang, M.P.J. Punkkinen, P. Laukkanen, M. Kuzmin, V. Tuominen, M. Pessa, M. Guina, I.J. Väyrynen, K. Kokko, B. Johansson, L. Vitos, Phys. Rev. B **81**, 245305 (2010)

[163] W.M. Lau, R.N.S. Sodhi, and S. Ingrey, Appl. Phys. Lett. **52**, 386 (1988)

[164] A. Michon, R. Hostein, G. Patriarche, N. Gogneau, G. Beaudoin, A. Beveratos, I. Robert Philip, S. Laurent, S. Sauvage, P. Boucaud, I. Sagnes, J. Appl. Phys. **104**, 043504 (2008)

[165] G. Hollinger, D. Gallet, M. Gendry, M.P. Besland, and J. Joseph, Appl. Phys. Lett. **59**, 1617 (1991)

[166] G.W. Anderson, M.C. Hanf, P.R. Norton, Z.H. Lu, and M.J. Graham, Appl. Phys. Lett. **65**, 171 (1994)

[167] Q. Guo, M.E. Pemble, E.M. Williams, Surf. Sci. **468**, 92 (2000)

[168] W. G. Schmidt and F. Bechstedt, N. Esser, M. Pristovsek, Ch. Schultz, and W. Richter, Phys. Rev. B **57**, 14596 (1998)

[169] S. Mirbt and N. Moll, K. Cho, J.D. Joannopoulos, Phys. Rev. B **60**, 13283 (1999)

[170] J. Márquez, L. Geelhaar, K. Jacobi, Appl. Phys. Lett. **78**, 2309 (2001)

[171] D.C. Law, Y. Sun, C.H. Li, S.B. Visbeck, G. Chen, R.F. Hicks, Phys. Rev. B **66**, 045314 (2002)

[172] S. Kasai, N. Negoro, H. Hasegawa, Appl. Surf. Sci. **175**, 255 (2001)

[173] M.D. Pashley and K.W. Haberern, R.M. Feenstra and P.D. Kirchner, Phys. Rev. B **48**, 4612 (1993)

[174] S. Perraud, K. Kanisawa, Z.Z. Wang, and Y. Hirayama, Appl. Phys. Lett. **89**, 192110 (2006)

[175] S. Perraud, K. Kanisawa, Z.Z. Wang, Y. Hirayama, J. Cryst. Growth **301**, 148 (2007)

[176] H. Hasegawa, N. Negoro, S. Kasai, Y. Ishikawa, and H. Fujikuwa, J. Vac. Sci. Technol. B **18**, 2100 (2000)

[177] S. Perraud, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2007)

[178] A. Bellec, D. Riedel, and G. Dujardin, O. Boudrioua, L. Chaput, L. Stauffer, and P. Sonnet, Phys. Rev. B **80**, 245434 (2009)

[179] L. Soukiassian, A.J. Mayne, M. Carbone, and G. Dujardin, Phys. Rev. B **68**, 035303 (2003)

[180] Z. L. Wang and J. M. Cowley, Ultramicroscopy **31**, 437 (1989)

[181] G. Patriarche, L. Largeau, J.C. Harmand, D. Gollub, Appl. Phys. Lett **84**, 203 (2004)

[182] A. Lemaître, G. Patriarche, F. Glas, Appl. Physics Lett. **85**, 3717 (2004)

[183] P. Chen, Q. Xie, A. Madhukar, L. Chen, and A. Konkar, J. Vac. Sci. Technol. B **12**, 2568 (1994)

[184] M.J. Hytch, E. Snoeck and R. Kilaas, Ultramicroscopy **74**, 131 (1998)

[185] Maxim Korytov, thèse de doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis (2010)

[186] P.S. Wong, B.L. Liang, A. Lin, J. Tatebayashi, D.L. Huffaker, Appl. Physics Lett. **97**, 143111 (2010)

[187] M. Ohring, Materials Science of Thin Films, 2nd ed. Academic, New York (2002)

[188] T.I. Kamins, G. Medeiros-Ribeiro, D.A.A. Ohlberg, R.S. Williams, Appl. Phys. A **67**, 727 (1998)

[189] J.P. Silveira, J.M. Garcia, F. Briones, Appl. Surf. Sci. **188**, 75 (2002)

[190] G. Patriarche, communication privée

[191] N. Carlsson, T. Junno, L. Montelius, M.E. Pistol, L. Samuelson, W. Seifert, J. Cryst. Growth 191, 347 (1998)

[192] B. Wang, F. Zhao, Y. Peng, Z. Jin, Y. Li, S. Liu, Appl. Phys. Lett. **72**, 2433 (1998)

[193] C. Dion, P. Desjardins, N. Shtinkov, M.D. Robertson, F. Schiettekatte, P.J. Poole, S. Raymond, Phys. Rev. B **77**, 075338 (2008)

[194] G. Saint-Girons, A. Michon, I. Sagnes, G. Beaudoin, G. Patriarche, Phys. Rev. B **74**, 245305 (2006)

[195] P. B. Joyce, T. J. Krzyzewski, G.R. Bell, B.A. Joyce, T.S. Jones, Phys. Rev. B **58**, R15981 (1998)

[196] N. Liu, J. Tersoff, O. Baklenov, A.L. Holmes, C.K. Shih, Phys. Rev. Lett. **84**, 334 (2000)

[197] T. Walther, A.G. Cullis, D.J. Norris, M. Hopkinson, Phys. Rev. Lett. **86**, 2381 (2001)

[198] A. Rosenauer, D. Gerthsen, D. Van Dyck, M. Arzberger, G. Böhm, G. Abstreiter, Phys. Rev. B **64**, 0245334 (2011)

[199] I. Kegel, T. H. Metzger, A. Lorke, J. Peisl, J. Stangl, G. Bauer, J. M. Garcia, P.M. Petroff, Phys. Rev. Lett. **85**, 1694 (2000)

[200] A. Imamoglu, D.D. Awschalom, G. Burkard, D.P. DiVincenzo, D. Loss, M. Sherwin and A. Small, Phys. Rev. Lett. **83**, 4204 (1999)

[201] M.H. Baier, E. Pelucchi, E. Kapon, S. Varoutsis, M. Gallart, I. Robert-Philip, I. Abram, Appl. Phys. Lett. **84**, 648 (2004)

[202] A. Mohan, M. Felici, P. Gallo, B. Dwir, A. Rudra, J. Faist, E. Kapon, Nature Photonics **4**, 302 (2010)

[203] R. Carron, P. Gallo, B. Dwir, A. Rudra, E. Kapon, Appl. Physics Lett. **99**, 18111 (2011)

[204] P. Atkinson, S. Kiravittaya, M. Benyoucef, A. Rastelli, O. G. Schmidt, Appl. Phys. Lett **93**, 101908 (2008)

[205] C. Schneider, A. Huggenberger, T. Sünner, T. Heindel, M. Strauß, S. Göpfert, P. Weinmann, S. Reitzenstein, L. Worschech, M. Kamp, S. Höfling and A. Forchel, Nanotechnology **20**, 434012 (2009)

[206] A. Turala, P. Regreny, P.R. Romeo, M. Gendry, Appl. Phys. Lett. **94**, 051109 (2009)

[207] P. S. Wong, G. Balakrishnan, N. Nuntawong, J. Tatebayashi, D. L. Huffaker, Appl. Phys. Lett. **90**, 183103 (2007)

[208] P.J. Poole, D. Dalacu, J. Lefebvre, R.L. Williams, Nanotechnology **21**, 295302 (2010)

[209] D. Zhou, S. Anantathanasarn, P.J. van Veldhoven, F.W.M. van Otten, T.J. Eijkemans, T. de Vries, E. Smalbrugge, R. Nötzel, Appl. Phys. Lett. **91**, 131102 (2007)

[210] T.P. Hsieh, J.I. Chyi, H.S. Chang, W.Y. Chen, T.M. Hsu, W.H. Chang, Appl. Physics Lett. **90** 073105

[211] G. Medeiros-Ribeiro, A.M. Bratkovski, T.I. Kamins, D.A.A. Ohlberg, R.S. Williams, Science **279**, 353 (1998)

[212] F. Montalenti, P. Raiteri, D.B. Migas, H. von Känel, A. Rastelli, C. Manzano, G. Costantini, U. Denker, O. G. Schmidt, K. Kern, L. Miglio, Phys. Rev. Lett. **93**, 216202 (2004)

[213] P. Kratzer, A. Chakrabarti, Q.K.K. Liu, M. Scheffler, New J. Phys **11**, 070318 (2009)

[214] D. Chithrani, R.L. Williams, J. Lefebvre, P.J. Poole, and G.C. Aers, Appl. Phys. Lett **84**, 978 (2004)

[215] D. Dalacu, K. Mnaymneh, V. Sazonova, P.J. Poole, G.C. Aers, J. Lapointe, R. Cheriton, A.J. SpringThorpe, R. Williams, Phys. Rev. B **82**, 033301 (2010)

[216] D. Kim, J. Lefebvre, J. Mckee, S. Studenikin, R. L. Williams, A. Sachrajda, P. Zawadzki, P. Hawrylak, W. Sheng, G.C. Aers, P.J. Poole, Appl. Phys. Lett. **87**, 212105 (2005)

[217] M.E. Reimer, D. Dalacu, J. Lapointe, P.J. Poole, D. Kim, G.C. Aers, W.R. McKinnon, R.L. Williams, Appl. Phys. Lett. **94**, 011108 (2009)

[218] M.E. Reimer, M. Korkusinski, D. Dalacu, J. Lefebvre, J. Lapointe, P.J. Poole, G.C. Aers, W.R. McKinnon, P. Hawrylak, R.L. Williams, Phys. Rev. B **78**, 195301 (2008)

[219] H. Wang, J. Yuan, T. Rieger, P.J. van Veldhoven, P. Nouwens, T.J. Eijkemans, T. de Vries, B. Smalbrugge, E.J. Geluk, R. Nötzel, Appl. Phys. Lett. **94**, 143103 (2009)

[220] T. Tran, A. Muller, C.K. Shih, P.S. Wong, G. Balakrishnan, N. Nuntawong, J. Tatebayashi, D.L. Huffaker, Appl. Phys. Lett. **91**, 133104 (2007)

[221] M. Sugiyama, H.J. Oh, Y. Nakano, and Y. Shimogaki, J. Crystal Growth **261**, 411 (2004)

[222] J.E. Greenspan, C. Blaauw, B. Emmerstorfer, R.W. Glew, I. Shih, J. Cryst. Growth **248**, 405 (2000)

[223] N. Gogneau, L. Le Gratiet, E. Cambril, G. Beaudoin, G. Patriarche, A. Beveratos, R. Hostein, I. Robert-Philip, J.Y. Marzin, I. Sagnes, J. Cryst. Growth **310**, 3413 (2008)

[224] G. Saint-Girons, G. Patriarche, A. Michon, G. Beaudoin, I. Sagnes, K. Smaali, M. Troyon, Appl. Phys. Lett. **89**, 031923 (2006)

[225] I. Sagnes, Habilitation à Diriger des Recherches, Université Paris Diderot (2007)

[226] N.I. Buchan, C.A. Larsen and G.B. Stringfellow, J. Cryst. Growth **92**, 605 (1988)

[227] Y. Sakata, Y. Inomoto, K. Komatsu, J. Cryst. Growth **208**, 130 (2000)

[228] N. Waki, T. Nakano, M. Sugiyma, Y. Nakano, Y. Shimogaki, Thin Solid Films **498**, 163 (2006)

[229] C. Paranthoen, N. Bertru, O. Dehaese, A. Le Corre, S. Loualiche, B. Lambert, G. Patriarche, Appl. Phys. Lett. **78**, 1751 (2001)

[230] A. Michon, I. Sagnes, G. Patriarche, G. Beaudoin, M.N. Mérat-Combes, G. Saint-Girons, J. Appl. Phys. **100**, 033508 (2006)

[231] J. Yuan, H. Wang, P.J. van Veldhoven, R. Nötzel, J. Appl. Physics **106**, 124304 (2009)

[232] H. Wang, J. Yuan, R.P.J. van Veldhoven, T. de Vries, B. Smalbrugge, E.J. Geluk, R. Nötzel, J. Appl. Phys. **108**, 104308 (2010)

[233] A. Berthelot, I. Favero, G. Cassabois, C. Voisin, C. Delalande, Ph. Roussignol, R. Ferreira and J.M. Gérard, Nature Physics **2**, 759 (2006)

[234] M. Larqué, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2009)

Résumé : Nous avons étudié la croissance et les caractéristiques de boîtes quantiques InAs(P)/InP(001) fabriquées par épitaxie en phase vapeur aux organo-métalliques, avec pour objectif la réalisation d'une source de photons uniques à 1.55µm. Deux approches complémentaires ont été menées, par microscopie à effet tunnel et microscopie électronique en transmission. D'une part, l'étude des boîtes quantiques clivées par microscopie et spectroscopie à effet tunnel, réalisées sous ultra-vide à T=4K, montrent que ces nanostructures présentent jusqu'à 12 niveaux électroniques discrets. En raison de la grande hauteur des boîtes quantiques, certains niveaux excités présentent un nœud dans la direction de croissance. Des simulations par éléments finis montrent la pertinence d'un potentiel parabolique pour décrire le confinement latéral des boîtes quantiques. Les effets de courbures de bandes sont détaillés, mettant en évidence la contribution des niveaux de trous au courant tunnel. D'autre part, les propriétés structurales des boîtes quantiques auto-assemblées, étudiées en microscopie électronique en transmission, sont corrélées aux conditions de croissance. L'impact des précurseurs d'éléments V sur la densité de boîtes quantiques, ainsi que les échanges entre les boîtes quantiques et la couche de mouillage, sont analysés. La croissance sélective de boîtes localisées dans des nano-ouvertures de diamètre inférieur à 100 nm a également été mise en œuvre afin d'obtenir un couplage spatial déterministe entre une boîte quantique et une microcavité optique. Nous montrons que la formation de boîtes quantiques par croissance sélective n'est pas régie par le mode de croissance Stranski-Krastanov, ce qui permet d'envisager de nouvelles possibilités quant au contrôle de la hauteur, de la taille latérale et de la composition des boîtes quantiques.

Abstract : We have studied the growth and the properties of InAsP/InP(001) quantum dots made by metal-organic vapor phase epitaxy for the realization of 1.55µm single photon sources. Two complementary approaches, by scanning tunneling microscopy and transmission electron microscopy, have been investigated. On one hand, the study of cleaved quantum dots by scanning tunneling microscopy and spectroscopy, under ultra-high vacuum and at 4K, shows that these nanostructures exhibit up to 12 discretes localized states. Due to the tall height of the cleaved quantum dot, some excited states present a node in the growth direction. Simulation based on finite element method demonstrate that a parabolic potential is relevant to describe the lateral confinement of quantum dots. Tip-induced band bending effects are also studied in cleaved quantum dots, evidencing the contribution of hole states to the tunneling current. On the other hand, the structural properties of self-assembled quantum dots, studied by tranmission electron microscopy, are correlated to the growth parameters. The influence of V-elements precursors on the quantum dot density, as well as the exchanges between the quantum dots and the wetting layer, are analyzed. The selective area growth of site-controlled quantum dots in nano-openings whose diameter is smaller than 100 nm is also investigated, in order to obtain a good and reproducible spatial coupling between a quantum dot and an optical microcavity. We show that the quantum dot formation does not rely on the Stranski-Krastanov growth mode, which may allow to control independently the height, the lateral size and the composition of the quantum dots.