

Étude des propriétés optique d'un nombre réduit de
boîtes quantiques par photoluminescence et cathodoluminescence.

par

François Gaudreau

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

FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, octobre 2003

SOMMAIRE

Le présent mémoire présente les résultats obtenus par spectroscopie de la photoluminescence, spectroscopie de la cathodoluminescence et par imagerie de la cathodoluminescence sur un nombre très réduit de boîtes quantiques. Ces boîtes quantiques d'InAs/GaAs sont formées spontanément lors de la croissance épitaxiale (Stranski-Krastanov) d'InAs sur un substrat de GaAs. La réduction du nombre de boîtes quantiques sondées a pu être réalisée par la gravure de nanomésas, une technique entièrement développée dans le cadre de ces travaux. Cette isolation d'un nombre de boîtes quantiques de l'ordre de l'unité (entre 2 et 10) nous a permis de nous affranchir du problème de l'élargissement inhomogène des raies. Suite à l'isolation, on observe une grande réduction de la largeur des structures spectrales. Ainsi, il est possible de voir les structures sous-jacentes aux gaussiennes initiales. La comparaison de spectres de photoluminescence et de cathodoluminescence nous a menés à conclure que le remplissage des états et la dynamique des porteurs est très similaire dans les deux cas. Ces deux techniques sont donc complémentaires. Les images de la cathodoluminescence obtenues montrent la distribution de l'intensité émise à l'intérieur d'un méso. La résolution spatiale de ces images est de ~ 100 nm, soit cinq fois mieux que la résolution d'une autre technique (micro-photoluminescence). Le microscope électronique équipé pour la cathodoluminescence permet donc d'observer l'échantillon et d'en faire une caractérisation optique en une seule étape.

REMERCIEMENTS

Je tiens beaucoup à remercier chaleureusement mes deux directeurs de maîtrise, soit Pr. Denis Morris du Département de physique et Pr. Dominique Drouin du Département de génie électrique et informatique. Merci messieurs pour m'avoir offert la possibilité d'effectuer ces recherches et pour m'avoir guidé à travers mon parcours ces deux dernières années.

Je souhaite aussi souligner le support que m'ont offert mes collègues Alain Tremblay, Hugo Bourque, Jonathan Genest, Michel Fournier, Charles Doiron et Dany Plouffe. Les discussions pertinentes que j'ai pu avoir avec eux m'ont beaucoup profité, tout autant que les autres discussions impertinentes qui m'ont permis de me détendre le moment venu.

Je désire également signaler le bon travail du personnel professionnel et de soutien technique, soit Jacques Corbin, André Paradis et Mireille Allaire en physique et Jean Bereens, Pierre Magny, Véronique Déry, David Turcotte et Nicolas Boyer du côté de la faculté de génie.

Mes plus sincères remerciements vont aussi à ceux qui on soit fourni les échantillons sur lesquels j'ai travaillé (S. Fafard et S. Raymons du CNRC) ou qui m'ont accordé un généreux support financier (le CEntre de Recherche sur les Propriétés Électroniques des Matériaux Avancés *CERPEMA* et l'Institut des Matériaux et Systèmes Intelligents *IMSI*).

Finalement, un merci tout particulier à ma famille et à ma très chère fiancée Nathalie pour leur support constant et leur écoute dans les moments moins faciles.

INTRODUCTION

La nanotechnologie en général et les structures à boîtes quantiques (BQ) en particulier sont assurément parmi les sujets les plus effervescents de la recherche contemporaine en physique. En effet, ces structures nanométriques intéressent une vaste gamme de scientifiques. En physique du solide, on étudie la structure électronique des BQ, car il est entre autre possible de disposer les BQ de telle sorte que leurs fonctions d'ondes électroniques s'hybrident pour former de nouveaux états. En optique, ce sont les non-linéarités des propriétés optiques des BQ qui piquent la curiosité. En optoélectronique, c'est le très fort gain potentiel obtenu en plaçant des BQ dans la région active d'un laser qui pousse la recherche. En microélectronique, il est envisageable de placer une boîte quantique entre deux électrodes afin de tirer profit du phénomène de blocage de Coulomb pour réaliser un transistor à un électron. Et bien entendu, les BQ intéressent beaucoup les équipes de recherche en croissance épitaxiale, car c'est du contrôle parfait de la taille et de la disposition des BQ que dépendent la majorité des futures applications des BQ.

La capacité qu'ont les BQ à confiner spatialement les électrons sur de très courtes distances est responsable pour l'ensemble des propriétés avantageuses des BQ. Le confinement spatial des électrons dans des structures artificielles a été réalisé dans les années 1970 avec les premières structures à puits quantiques. Dans ce cas, les électrons sont libres d'évoluer dans un plan, mais leur mouvement dans la direction perpendiculaire à ce plan est restreint à une mince couche d'arséniure de gallium (GaAs, bande interdite étroite) comprise entre deux couches d'arséniure de gallium-aluminium ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, bande interdite plus large). Étant donné la différence de largeur de la bande interdite entre les matériaux, on assiste à la formation d'un puits de potentiel pour les électrons dans la bande de conduction. Comme les électrons conservent deux de leurs trois degrés de liberté, on qualifie les puits quantiques de bidimensionnel (2D). Ce confinement spatial des électrons a pour conséquence directe sa

quantification des niveaux accessibles par l'électron. Ce sont les progrès dans le domaine de l'épitaxie (croissance) des très minces couches semiconductrices de quelques nanomètres qui ont permis l'émergence des structures à confinement quantique.

De même, c'est l'évolution des techniques de lithographie qui a permis à Reed [1] en 1986 de graver un puits quantique de sorte que le mouvement des électrons n'est plus libre dans le plan, mais restreint à une très petite région nanométrique du puits quantique. De cette façon, les électrons n'ont plus de degré de liberté, ce sont des structures 0D. Ainsi sont apparues les premières BQ.

On donne parfois le nom d'"atomes artificiels" ou "quasi-atomes" au BQ. Ce rapprochement avec les atomes vient du fait que les BQ possèdent un profil de potentiel permettant de confiner les électrons à l'intérieur de la BQ, de la même façon que le potentiel créé par le noyau piège les électrons dans les atomes. Ainsi, les niveaux d'énergie accessibles aux électrons confinés dans une BQ sont quantifiés. Autrement dit, la densité d'état d'une telle structure présente des pics infinis séparés par des espaces interdits. À la différence des atomes "naturels", il est possible de modifier la structure électronique (les niveaux d'énergie accessibles) des BQ en contrôlant leurs dimensions physiques. Ce sont ces niveaux d'énergie discrets, jumelés à la possibilité de contrôler leurs positions en énergie, qui confèrent aux BQ leurs propriétés si exceptionnelles ainsi que leur vaste gamme d'applications prévisibles.

On comprend dès lors toute l'attention portée par un grand nombre de groupe de recherche à travers le monde aux BQ depuis une quinzaine d'année. Il existe même à présent plusieurs livres [2-6] portant exclusivement sur les BQ ainsi que plusieurs articles de revue du domaine des BQ [7, 8, 9]. Les recherches des dernières années ont montré que lorsqu'on sonde un grand nombre de boîtes quantiques par photoluminescence (PL), on ne retrouve pas des raies d'émission très fines tel qu'attendu considérant les niveaux d'énergie discrets permis dans les BQ. Le spectre de PL est plutôt composé de gaussiennes relativement larges. Cet élargissement notable des raies a été attribué aux variations aléatoires de taille entre les boîtes au moment de la croissance, d'où le nom donné d'"élargissement inhomogène"[10]. Cet

élargissement des raies comporte des avantages au niveau des applications, mais il constitue un obstacle majeur si on désire étudier la structure fine des niveaux d'énergie des BQ ou encore l'effet de la présence de multiples charges sur la recombinaison excitonique (complexe multiexcitonique) ou le couplage par effet tunnel entre deux BQ. Tant que les techniques de croissance épitaxiale ne pourront pas être en mesure de fournir des échantillons dont les BQ sont strictement identiques de l'une à l'autre, la seule solution au problème de l'élargissement inhomogène consiste à étudier un nombre très réduit de BQ, et même une seule BQ à la limite. De telles études portant sur des BQ uniques ont été réalisées avec succès entre autre par des groupes germano-canadien [11] et israëlo-américain [12].

Bien que plusieurs études sur les BQ uniques aient été réalisées récemment principalement en PL, il reste encore beaucoup de travail à faire. Par exemple, la technique de cathodoluminescence (CL) a été très peu utilisée dans ce domaine [13, 14]. C'est précisément ce que nous nous sommes proposés de faire dans ce travail. Nous avons tenté d'obtenir des spectres, ainsi que des images par CL après avoir isolé un très petit nombre de BQ soit par une technique utilisant des nano-masques en surface de nos échantillons, soit par gravure de petits piliers à même l'échantillon.

Le prochain chapitre traitera des notions théoriques liées aux BQ. Le chapitre deux, divisé en trois sections, abordera d'abord la croissance des matériaux à BQ, puis il sera question des techniques de nanofabrication de masques et de mésas, pour finir avec la description des montages expérimentaux. Le chapitre suivant présentera les résultats importants obtenus au cours de ces travaux, tant les résultats de PL que de CL, ainsi que l'analyse desdits résultats. Finalement, les conclusions et perspectives viendront clore ce mémoire.

CHAPITRE 1

THÉORIE

1.1 Spectre d'énergie et densité d'état d'un électron dans une boîte 0D

La très grande majorité des propriétés électriques et optiques d'un matériau sont déterminées par l'énergie qui est associée aux différents états accessibles pour les porteurs de charge à l'intérieur du matériau. Il est donc impératif de pouvoir déterminer la distribution des états accessibles dans l'espace des vecteurs d'onde (l'espace-k), ou en d'autres mots déterminer la densité d'état, et aussi de pouvoir calculer l'énergie de ces états.

Ces paramètres importants sont fortement dépendant du nombre de degré de liberté des porteurs comme nous allons le montrer. Autrement dit, ils seront très différents pour un électron libre (trois degrés de liberté-3D) par rapport à un électron forcé de se déplacer seulement dans un plan (deux degrés de liberté-2D), ou seulement selon une droite (un degré de liberté-1D) ou encore par rapport à un électron complètement localisé (aucun degré de liberté-0D). C'est le profil du potentiel "vu" par l'électron qui dicte à ce dernier les directions dans lesquelles son mouvement est permis et celles où il ne l'est pas. Pour confiner l'électron dans une direction donnée, et ainsi lui supprimer son degré de liberté selon z par exemple, il faut lui présenter un puits de potentiel d'une largeur L_z comparable à sa longueur d'onde de De Broglie (qui est généralement de l'ordre du nanomètre) dans la direction z en question. C'est ce qui se produit pour un électron dans la bande de conduction d'une structure composée d'un empilement successif de trois semiconducteurs dont celui du centre possède une bande interdite plus étroite que les deux autres (voir figure 1.1). De cette manière, l'écart entre les bandes interdites (ΔE_g) se distribue entre la bande de valence ($\Delta E_{g,v}$) et la bande de conduction

($\Delta E_{g,C}$) pour former un puits de potentiel quantique selon la direction perpendiculaire à l'empilement (z).

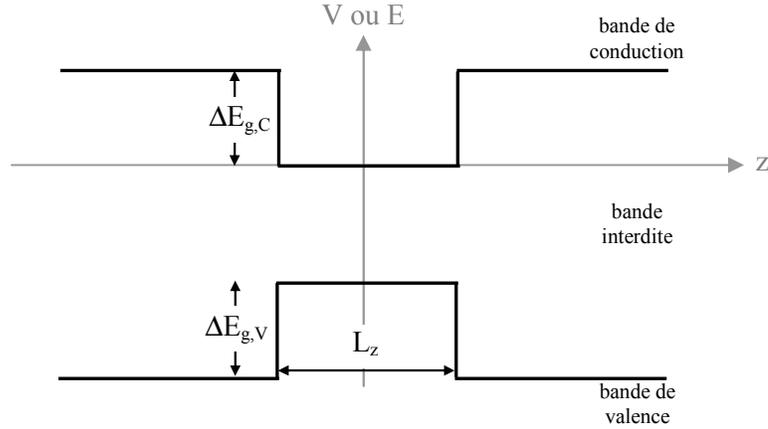


Figure 1.1 : Formation d'un puits de potentiel. La juxtaposition de trois semiconducteurs (ex.: GaAs/InAs/GaAs) dont celui de centre possède une bande interdite étroite mène à la formation d'un puits de potentiel confinant les porteurs.

1.1.1 Cas simple : puits de potentiel infini

L'équation de Schrödinger (EDS) doit être résolue pour déterminer les énergies ε permises pour un électron par un potentiel V . Cette équation prend la forme bien connue suivante [15] :

$$\mathbf{H}\psi(\mathbf{r}) = \varepsilon\psi(\mathbf{r}) \quad (\text{eq.1})$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{8\pi m^*} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] F_k(\mathbf{r}) = \varepsilon F_k(\mathbf{r}) \quad (\text{eq.2})$$

Où \mathbf{H} est le hamiltonien, $\psi(\mathbf{r})$ est la fonction d'onde électronique, ε est l'énergie de l'électron, \hbar est la constante de Plank, $V(\mathbf{r})$ est le potentiel de confinement, $\mathbf{r} = (x,y,z)$ est le vecteur position de l'électron, $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ est le vecteur d'onde de l'électron et m^* est la masse effective de

l'électron. Le fait de pouvoir conserver, pour l'équation 2, une forme similaire à l'EDS d'un électron libre en remplaçant simplement m_e par m^* s'appelle l'approximation de la masse effective. Cette approximation est possible tant que la fonction $F_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ ne varie pas de manière appréciable sur une distance comparable aux dimensions d'une cellule unité du cristal. D'une manière générale, m^* est un tenseur de rang 2 dont les éléments sont définis par :

$$\left[\frac{1}{m^*} \right]_{i,j} = \frac{4\pi^2}{h^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} \quad (\text{eq.3})$$

Où $i, j \in \{x, y, z\}$. C'est dans la masse effective que sont regroupées toutes les interactions entre l'électron et les ions du réseau cristallin. Donc, la masse effective caractérise le diagramme de bande $E(\mathbf{k})$ d'un matériau. Pour simplifier l'analyse au maximum, nous considérons le cas isotrope, c'est-à-dire que le tenseur m^* se réduit à une constante. Cette approximation est d'autant plus valable que le vecteur d'onde \mathbf{k} reste petit (centre de la zone de Brillouin).

Dans l'équation 2, nous avons aussi appliqué le théorème de Bloch pour ne conserver que le potentiel de confinement et faire disparaître V_{crist} , le potentiel du cristal. De cette manière, la fonction d'onde est remplacée par la fonction enveloppe $F_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ du théorème de Bloch. Pour retrouver la fonction d'onde globale $\psi(\mathbf{r})$, il suffit de multiplier la fonction enveloppe par une fonction de Bloch $u(\mathbf{r})$ ayant la périodicité du cristal.

Si on applique l'équation 2 au cas 3D où il n'y a pas de potentiel de confinement ($V(\mathbf{r}) = 0$), alors toutes les énergies sont permises et peuvent être exprimées simplement par :

$$\varepsilon = E(\mathbf{k}) = \frac{h^2 k^2}{8\pi^2 m^*} \quad (\text{eq.4})$$

Et on obtient une fonction d'onde enveloppe qui a la forme d'une onde plane :

$$F_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{eq.5})$$

Où V est le volume du cristal. Maintenant qu'on connaît $E(\mathbf{k})$, il est simple de calculer le nombre d'état dont l'énergie associée se situe entre E et $E+dE$, c'est-à-dire la densité d'état $D(E)$, en tenant compte bien sur de la dégénérescence double de chaque état due au spin.

$$\begin{aligned} D(E) &= \frac{2}{V} \sum_{\mathbf{k}} \delta[E(\mathbf{k}) - E] \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{8\pi^2 m^*}{h^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \end{aligned} \quad (\text{eq.6})$$

On applique maintenant l'EDS (eq.2) au cas du puits infini (2D), dont le potentiel est nul entre $-L_z/2$ et $+L_z/2$ selon z (il est aussi nul selon x et y). L'énergie pour la direction z devient quantifiée selon le nombre quantique $n_z = 1, 2, 3, \dots$

$$\mathcal{E} = \frac{h^2(k_x^2 + k_y^2)}{8\pi^2 m^*} + E_{n_z} = \frac{h^2}{8\pi^2 m^*} \left[(k_x^2 + k_y^2) + \left(\frac{n_z \pi}{L_z} \right)^2 \right] \quad (\text{eq.7})$$

La fonction d'onde enveloppe résultante conserve une partie qui a la forme d'une onde plane pour les directions non confinées x et y , mais elle prend une forme sinusoïdale stationnaire selon z :

$$F_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{A}} \varphi_{n_z}(z) \cdot e^{-i(k_x, k_y)(x, y)} \quad (\text{eq.8})$$

$$\varphi_{n_z}(z) = \sqrt{\frac{2}{L_z}} \sin[n_z \pi (z/L_z + 1/2)]$$

Où A est l'aire du puits quantique. Si l'énergie et la fonction d'onde en 2D ont des formes qui rappellent le cas 3D, la densité d'état 2D est en forme "d'escalier", ce qui est très différent de la forme continue de $D(E)$ en 3D.

$$\begin{aligned}
 D(E) &= \frac{2}{AL_z} \sum_{n_z, (k_x, k_y)} \delta[E(\mathbf{k}) - E] \\
 &= \frac{4\pi m^*}{h^2 L_z} \sum_{n_z} \Theta(E - E_{n_z})
 \end{aligned} \tag{eq.9}$$

Où $\Theta(x)$ est la fonction marche de Heaviside.

Passons le cas 1D pour aborder le cas des boîtes quantique 0D. Dans ce cas, le potentiel est infini partout sauf entre $-L_x/2$ et $+L_x/2$, entre $-L_y/2$ et $+L_y/2$ et entre $-L_z/2$ et $+L_z/2$. L'énergie est alors entièrement quantifiée avec les trois nombres quantiques $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$

$$\varepsilon = E_{n_x} + E_{n_y} + E_{n_z} = \frac{h^2}{8\pi^2 m^*} \left[\left(\frac{n_x \pi}{L_x} \right)^2 + \left(\frac{n_y \pi}{L_y} \right)^2 + \left(\frac{n_z \pi}{L_z} \right)^2 \right] \tag{eq.10}$$

La fonction d'onde est bien entendu stationnaire et sinusoïdale dans les trois directions :

$$F(\mathbf{r}) = \varphi_{n_x}(x) \cdot \varphi_{n_y}(y) \cdot \varphi_{n_z}(z) \tag{eq.11}$$

$$\varphi_{n_\alpha}(\alpha) = \sqrt{\frac{2}{L_\alpha}} \sin[n_\alpha \pi (\alpha/L_\alpha + 1/2)]$$

Où $\alpha \in \{x, y, z\}$. Comme l'énergie est quantifiée, la densité d'état résultante est alors formée d'une série de fonction delta.

$$D(E) = 2 \sum_{n_x, n_y, n_z} \delta[E - E_{n_x} - E_{n_y} - E_{n_z}] \quad (\text{eq.12})$$

Comme les transitions possibles entre la bande de conduction et la bande de valence sont établies en fonction des énergies permises et de la densité d'état disponible, on s'attend à avoir un spectre d'émission pour une structure de confinement donnée (2D, 1D ou 0D) à l'image de la densité d'état qui est illustré pour chaque cas à la figure 1.2.

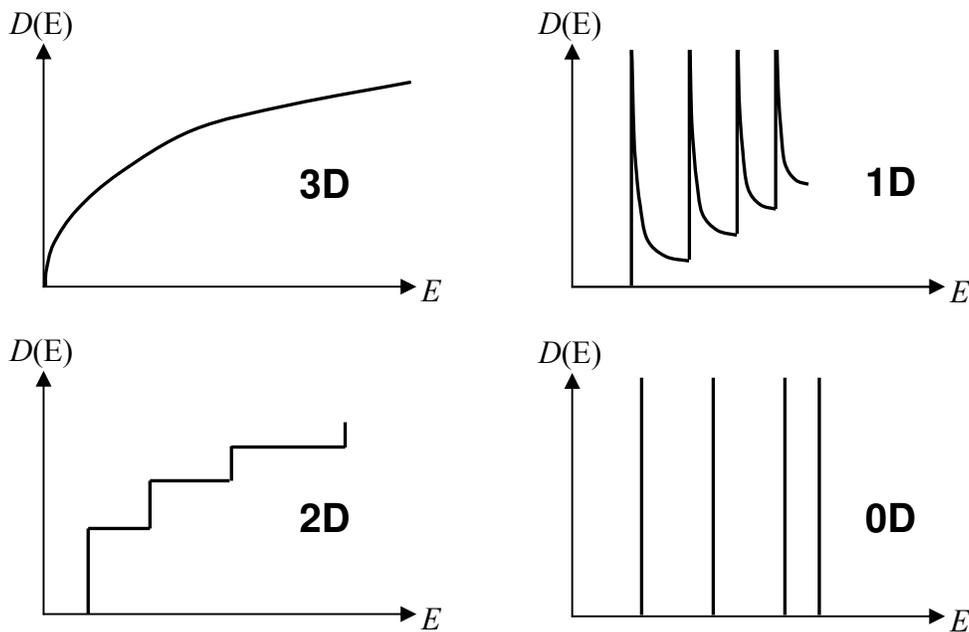


Figure 1.2 : Effet du confinement sur la densité d'état. La densité d'état à l'intérieur de structures à confinement des porteurs dépend du nombre de degrés de liberté toujours accessibles. On passe d'une densité d'état continue (3D), à une forme en escalier (2D) pour terminer avec des pics deltas (0D).

1.1.2 Cas réel : BQ hémisphérique

Le cas précédent a bien démontré la quantification de l'énergie et de la densité d'état des porteurs confinés à 0D, mais les nombreuses simplifications utilisées font en sorte que les résultats obtenus sont quantitativement incorrects par rapport aux valeurs mesurées. Le plus

important ajustement à apporter se situe au niveau du potentiel. Le potentiel utilisé à la section précédente était infini et cubique, à l'image des BQ imaginées. Or, les BQ étudiées ici sont hémisphériques. Un potentiel carré ne peut donc pas représenter cette réalité. Pour les BQ auto-assemblées hémisphériques dont la hauteur est beaucoup plus faible que le diamètre (notre cas), un potentiel parabolique dans la direction radiale et sous forme de marche selon z est une hypothèse à la fois simple et réaliste [16]. Le hamiltonien de l'équation 1 devient alors [17] :

$$\mathbf{H} = E^z + E^{r,\theta} + V(z, r) \quad (\text{eq.13})$$

où $r^2 = x^2 + y^2$. On remarque qu'on a aussi découplé le premier terme de l'équation 2 en coordonnées cylindriques :

$$E^z = -\frac{h^2}{8\pi^2 m^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (\text{eq.14})$$

$$E^{r,\theta} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m^*} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right)$$

Comme il n'y a pas de variation de potentiel selon θ , l'électron est libre par rapport à cette coordonnée, ce qui introduira un terme en $e^{in\theta}$ dans la fonction d'onde, où n est le nombre quantique orbital. La dérivée seconde par rapport à θ peut donc être faite immédiatement, ce qui réduit le second terme de l'équation 13 à :

$$E^r = -\frac{h^2}{8\pi^2 m^*} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2} n^2 \right) \quad (\text{eq.15})$$

Comme le potentiel radial est parabolique, le modèle de l'oscillateur harmonique s'applique et les énergies propres devraient être également espacées de $h\nu_0$ où ν_0 est la fréquence propre de l'oscillateur. Le potentiel radial peut finalement s'écrire :

$$V(r) = 2\pi^2 m^* \nu_0^2 r^2 \quad (\text{eq.16})$$

Maintenant que tout les éléments de l'EDS sont connus, il est possible de retrouver le spectre d'énergie des BQ. D'abord, la séparation des variables cylindriques peut aussi s'appliquer à la fonction d'onde :

$$\psi(r, \theta, z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{in\theta} g_r(z) f_m(r) \quad (\text{eq.17})$$

Ici, on suppose que $g_r(z)$ est une fonction qui varie lentement selon r , c'est l'approximation adiabatique [18]. En utilisant cette fonction d'onde, avec le potentiel de l'équation 16 ainsi que les termes développés aux équations 14 et 15 insérés dans l'équation 13, il devient possible de réécrire l'EDS (équation 1) en deux parties :

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V(r, z) \right] g_r(z) = E_0(r) g_r(z) \quad (\text{eq.18})$$

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m^*} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2} n^2 \right) + E_0(r) \right] f_m(r) = \mathcal{E}_m(r)$$

La résolution simultanée de ces deux équations est possible numériquement, le détail de la procédure est présenté dans [18] et [2]. Les résultats ne diffèrent pas qualitativement de ceux obtenus ici à la section 1.1.1, c'est à dire que les niveaux d'énergie permis sont discrets et la fonction d'onde est stationnaire et localisée. Ces fonctions d'ondes résultantes sont illustrées dans [7]. Les résultats de calculs numériques fait par [18] montrent qu'il y a cinq valeurs de n

pour lesquelles il existe des niveaux d'énergie permis pour les électrons dans le puits de potentiel de la bande de conduction, bien que pour $n = 5$, le niveau est si près du haut du puits qu'il peut à peine être considéré comme un état lié. Pour le calcul, on a présumé que ΔE_g se distribue à 67% dans la bande de conduction et 33% dans la bande de valence. Ceci se traduit par une profondeur de puits de potentiel pour les électrons de 350 meV. Les niveaux permis se distribuent donc en couches successives, chaque couche ayant une valeur de n bien définie. Cette distribution des niveaux nous incite fortement à faire l'analogie avec les atomes. C'est pourquoi les niveaux des électrons (trous) avec $n = 0$ sont désigné par s_e (s_h), ceux avec $n = 1$ sont désigné par p_e (p_h) et ainsi de suite.

Notons finalement que tous les calculs présentés ici considèrent que le potentiel dans lequel se trouve l'électron ne provient que de la structure de confinement. En réalité, nous devons en plus considérer le potentiel généré par les autres charges dans la même structure. Par exemple, le potentiel attractif d'un trou vu par un électron peut entraîner la formation d'un état lié entre les deux porteurs. L'ensemble électron-trou ainsi lié s'appelle un exciton. L'énergie de liaison excitonique devrait donc être soustraite des énergies calculées pour une charge simple. De même, la présence de plusieurs excitons à la fois dans une BQ modifie légèrement l'énergie de ces excitons via leur contribution au potentiel. On parle alors de couplage multiexcitonique. Ce couplage des excitons fait en sorte que la recombinaison d'un électron et d'un trou dans un triexciton produira un photon d'énergie légèrement différente à la même recombinaison dans le biexciton. Ces effets à plusieurs corps dans les BQ sont actuellement étudiés par plusieurs groupes [11,19-23].

1.2 Structure de bande

La structure de bande des échantillons étudiés est présentée dans cette section. L'empilement des différents matériaux est décrit en détail à la section 2.1.2, mais il est nécessaire d'en faire une brève description ici. L'échantillon est composé d'un substrat de GaAs surmonté d'une couche bidimensionnelle de InAs sur laquelle on retrouve les BQ hémisphériques. Le tout est

complété par une couche de recouvrement de GaAs. Ce sont ces variations de matériau, accompagnées par des variations de largeur de bande interdite, qui engendrent les puits de potentiel de confinement dans la bande de conduction pour les électrons et dans la bande de valence pour les trous. La figure 1.3 illustre la structure de bande associée aux échantillons.

À gauche se trouve le substrat de GaAs avec sa large bande interdite. Si on poursuit selon l'axe z , qui correspond à l'axe de croissance, on trouve une première couche d'InAs présentant une bande interdite plus faible. Cette couche 2D possède un niveau lié illustré sur la figure. Vient ensuite le puits de potentiel propre aux BQ d'InAs. Les différents niveaux d'énergie permis (s_e , s_h , p_e , p_h , d_e et d_h) à l'intérieur des BQ sont indiqués. Finalement, afin d'assurer le confinement des porteurs de l'autre côté, on retrouve la couche de recouvrement de GaAs.

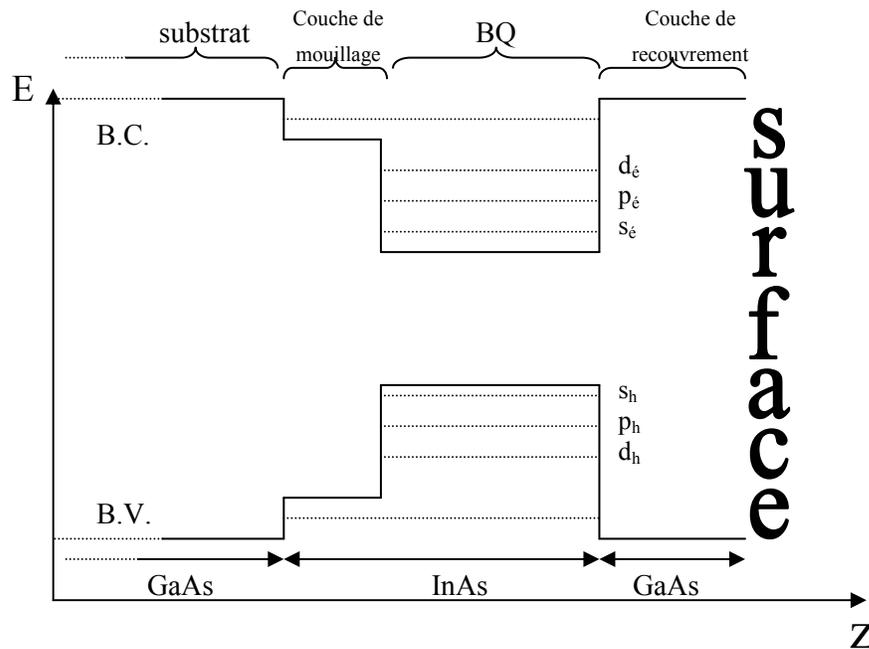


Figure 1.3 : Structure de bande des échantillons. La structure physique de l'échantillon se traduit par l'apparition de puits de potentiel pour les électrons dans la bande de conduction (B.C.) et pour les trous dans la bande de valence (B.V.).

1.3 Élargissement inhomogène

Comme il a déjà été mentionné, les spectres de PL sur des échantillons contenant un grand nombre de BQ présentent de larges structures gaussiennes, alors qu'on s'attend à voir des raies très étroites à l'image de la densité d'état des BQ. Ces structures gaussiennes reflètent donc une distribution gaussienne des énergies permises à l'intérieur de l'échantillon sondé. Or, on sait qu'au moment de leur croissance, les BQ formées possèdent une certaine fluctuation de taille (hauteur et diamètre), de composition et de contrainte [24]. Ces paramètres physiques déterminent le potentiel associé aux BQ. Comme le montrent les équations 1 et 13, c'est ce potentiel qui fixe les énergies permises dans une BQ. Une inhomogénéité de taille, de composition et de contrainte entraîne donc une distribution des énergies permises à l'intérieur des BQ fabriquées. Comme les fluctuations en questions sont aléatoires, on obtient une distribution gaussienne des énergies. Cet élargissement des structures, dû aux variations des paramètres physiques qui existent entre une BQ et sa voisine, se nomme l'élargissement inhomogène. L'origine plus précise de cet élargissement a pu être établie [10], et ce sont les variations de hauteur des BQ qui en sont principalement responsable. L'interdiffusion des BQ peut permettre de réduire l'élargissement inhomogène d'un facteur dix [10,25]. L'interdiffusion par recuit thermique rapide (RTR ou RTA) consiste à élever la température d'un échantillon à BQ contenant des défauts cristallins en surface. Ces défauts diffusent vers les BQ et favorisent la mobilité des ions du cristal. Ainsi, plutôt que d'avoir une nette démarcation entre l'InAs des BQ et le GaAs environnant, on se retrouve avec un gradient de concentration d'indium. Bien qu'elle puisse réduire l'élargissement inhomogène, la technique d'interdiffusion n'a pas été appliquée sur nos échantillons.

CHAPITRE 2

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

2.1 Description des matériaux

2.1.1 Différentes techniques de fabrication des BQ

On peut diviser les techniques de fabrication de BQ en deux familles. D'abord, il existe plusieurs techniques permettant d'obtenir le nombre de BQ désiré (de une à plusieurs millions) en les fabriquant une à une à l'endroit exact approprié. Les toutes premières boîtes quantiques de Reed [1] étaient fabriquées ainsi en définissant par lithographie un carré de ~ 250 nm de côté dans une structure à puits quantique. Depuis ce temps, la lithographie a évolué et il est possible d'obtenir des BQ de 10 nm de côté par cette technique. L'interdiffusion par faisceau d'ions ou par laser peut aussi être utilisée en remplacement de la lithographie pour définir une BQ dans un puits quantique. Dans ce cas, le laser ou le faisceau d'ion introduit des défauts cristallins. On "écrit" avec le faisceau un cercle ou un carré de dimensions nanométriques. Ensuite, en chauffant un peu le matériau, les défauts favorisent grandement la mobilité des ions du cristal. Ainsi, dans les régions exposées au faisceau, les atomes de différente nature vont diffuser les uns vers les autres (d'où le terme interdiffusion) pour modifier le profil de composition du puits quantique. Comme la composition change, la largeur de la bande interdite sera aussi modifiée de sorte qu'il est possible d'obtenir un confinement en trois dimensions. Une autre façon largement utilisée pour obtenir un ou des BQ consiste simplement à déposer des grilles de métal juste au-dessus d'un puits quantique. Si la géométrie et la polarité des grilles sont correctes, il est possible de confiner les électrons au centre des grilles grâce au champ créé par ces dernières. Cette méthode est souvent utilisée pour étudier le blocage de coulomb car les grilles servent à la fois pour définir la BQ et pour la sonder. Les

inconvénients principaux de toutes ces méthodes de fabrication de BQ sont l'introduction de défauts au moment de la définition de la BQ et parfois le confinement imparfait des électrons.

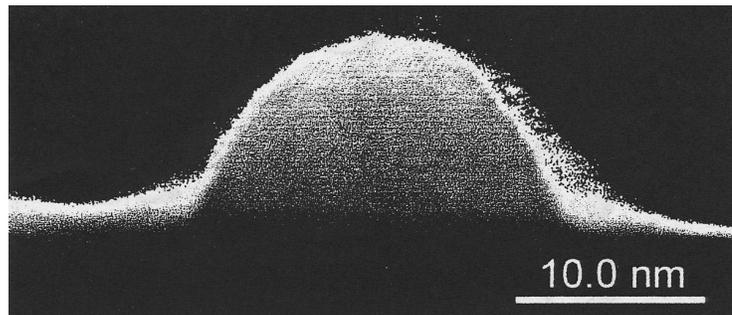
L'autre famille de techniques de fabrication des BQ regroupe toutes les techniques où les boîtes quantiques émergent naturellement d'un échantillon placé sous certaines conditions très spéciales. L'ensemble des boîtes quantiques ainsi fabriquées portent le nom de *boîtes quantiques auto-assemblées*. Une de ces techniques consiste à obtenir des nanocristaux semiconducteurs (de silicium le plus souvent) en déposant du silicium amorphe par dépôt en phase vapeur à basse pression (LPCVD) ou en implantant du SiO₂ avec du Si, suivit d'un recuit thermique. L'autre technique de croissance de BQ auto-assemblées consiste à utiliser les techniques de croissance épitaxiales à jet moléculaire (EJM ou MBE) dans le mode Stranski-Krastanov. C'est cette technique qui a été utilisée pour la fabrication des échantillons utilisés pour nos travaux.

2.1.2 Croissance épitaxiale de BQ par MBE en mode Stranski-Krastanov

Le mode de croissance Stranski-Krastanov est caractérisé par l'apparition d'îlots nanométriques qui formeront les BQ. Dans le cas des BQ de InAs/GaAs, la croissance débute par une couche épitaxiale de GaAs de grande qualité. Ensuite, la source de gallium est remplacée par une source d'indium afin de débiter le dépôt d'InAs. Ce dépôt débute par une très mince couche uniformément distribuée sur la surface, c'est la couche de mouillage. Comme l'InAs possède un paramètre de maille a différent du GaAs ($\Delta a = 7\%$), la couche d'InAs déposée épousera le paramètre de maille du GaAs et elle sera donc sous contrainte. Après quelques monocouches (MC), la contrainte accumulée dans le matériau est telle que l'énergie de surface est suffisante pour entraîner une transition de mode de croissance. Cette transition se produit autour de 1.5 MC [26] pour le couple GaAs/InAs. Au moment de la transition de mode, on assiste à l'apparition d'îlots distribués de manière aléatoire (d'où le terme auto-assemblée) à la surface de la couche de mouillage. La présence de ces îlots minimise l'énergie de surface. La quantité totale de InAs déposé en excès de 1.5 MC, de même que les autres paramètres de croissance (température, pression, orientation, rotation, ect.)

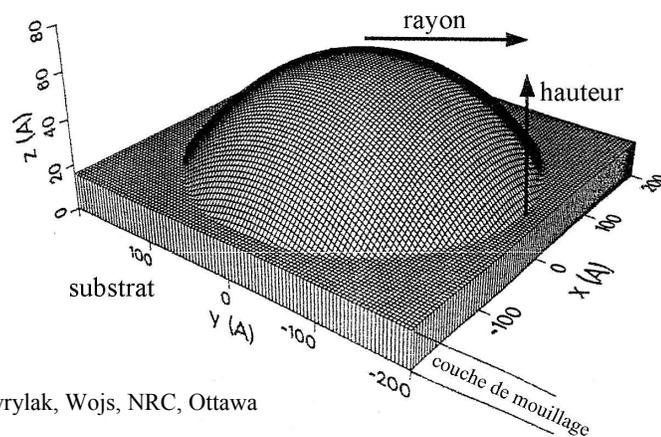
déterminent la taille et la forme des îlots. Finalement, on stoppe le dépôt de InAs (après 1.9 MC) à ce stade insulaire pour reprendre le dépôt de GaAs afin de couvrir les BQ nouvellement formées d'une couche de recouvrement de 35 nm. Cette couche de recouvrement assure qu'il existe une barrière de potentiel de part et d'autre des BQ, ce qui assure un confinement en 3D des porteurs de charge. Les petits îlots d'InAs ainsi entourés de GaAs ont en général une forme hémisphérique d'un diamètre d'environ 20 nm (voir fig. 2.1 et 2.2). L'ensemble des conditions de croissance tels la pression, température, temps et autres sont décrites dans la littérature [27]. Avec les conditions utilisées dans notre cas, la densité surfacique des BQ est de 50 boîtes/ μm^2 .

La structure physique du matériau de base que nous avons utilisé se résume ainsi. Il y a, à la base, un substrat de GaAs (100) sur lequel on fait croître une couche épitaxiale de GaAs. Ensuite vient la couche de mouillage surmontée des BQ d'InAs. Finalement, on retrouve la couche de recouvrement de GaAs à la surface. L'ensemble est illustré schématiquement à la figure 2.3.



J. McCaffrey, NRC, Ottawa

Figure 2.1 : **Image du profil d'une BQ.** *Cette micrographie a été obtenue à l'aide d'un microscope à transmission des électrons. La forme hémisphérique des BQ est remarquable.*



Jacak, Hawrylak, Wojs, NRC, Ottawa

Figure 2.2 : Schéma tridimensionnel illustrant une BQ. On remarque, en plus de l'îlot hémisphérique formant la BQ, la couche de mouillage 2D d'InAs ainsi que leurs dimensions respectives.

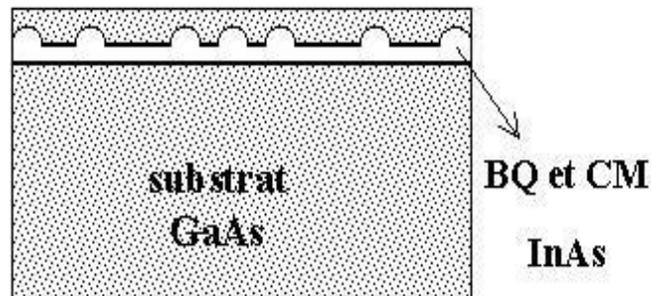


Figure 2.3 : Vue schématique en coupe des échantillons. Les diverses couches successives superposées : substrat d'arséniure de gallium, couche de mouillage d'arséniure d'indium, boîtes quantiques d'InAs et couche de recouvrement de GaAs.

2.2 Nanofabrication

Comme il a déjà été mentionné, l'échantillon possède une densité de BQ de $50 \mu\text{m}^{-2}$. Ceci veut dire qu'il est très difficile d'exciter et de récolter l'émission d'une seule boîte. En général, si aucun traitement n'est appliqué à l'échantillon, un très grand nombre de BQ sont sondées et les résultats obtenus sont alors affectés par l'élargissement inhomogène. Nous avons développé

deux techniques de nanofabrication qui nous permettent en principe de sonder une seule BQ (ou un très faible nombre). Le tableau 2.1 donne une idée quant aux dimensions des structures nécessaires afin de parvenir à l'isolation d'un nombre de BQ de l'ordre de l'unité, et ce en tenant compte de la densité des BQ. En effet, on remarque qu'une structure de 1 μm de diamètre n'est pas suffisamment petite pour y parvenir, cette structure contiendrait encore une quarantaine de BQ. On doit réduire le diamètre à moins de 500 nm pour arriver à sonder un petit nombre de BQ.

Tableau 2.1 Nombre de BQ isolées pour une structure donnée (densité = 50 BQ/ μm^2)

Diamètre (μm)	Rayon (μm)	Aire (μm^2)	# de BQ isolés -
20	10	314,2	15 708
6	3	28,27	1 414
2	1	3,142	157
1	0,5	0,785	39
0,5	0,25	0,196	10
0,4	0,2	0,126	6
0,3	0,15	0,071	3,5
0,1	0,05	0,00785	0,4

2.2.1 Gravure de masques d'aluminium

La première technique consiste à déposer un mince film de matériau opaque dans lequel on pratique ensuite de toutes petites ouvertures. Ces trous exposent à la sonde (faisceau d'électron ou laser) une seule BQ, en autant que le diamètre du trou est plus petit que la distance moyenne entre les BQ sur l'échantillon. Étant donné la densité de l'échantillon, une ouverture ayant un diamètre de l'ordre de 100 nm est requise pour remplir cette condition.

Dans notre cas, nous avons utilisé l'aluminium comme matériau opaque. Le dépôt de 50 nm d'aluminium par évaporation d'une source solide d'Al chauffée par un faisceau d'électron nous assure que la source d'excitation est totalement absorbée. En effet, le tableau suivant (2.2) montre le coefficient de transmission d'un film d'aluminium pour la lumière de 840 nm et pour

différentes épaisseurs. L'opacité de cette couche a aussi été vérifiée expérimentalement en essayant d'enregistrer un spectre de PL sur un échantillon à puits quantique après le dépôt d'aluminium. Aucun signal n'a été détecté au travers de l'aluminium, bien que ce signal était très intense avant le dépôt de la couche opaque.

Tableau 2.2 Opacité de l'aluminium pour différentes épaisseurs

Épaisseur d'Al (nm)	Pourcentage de transmission à ~ 840 nm
	-
10	10 %
20	2 %
30	0,5 %
50	0,04 %
100	0,001 %

Suite au dépôt de l'aluminium, une résine de polyméthylmétacrylate (PMMA) de fort poids moléculaire (HMW) à 4%, dissoute dans l'anisole, est étalé par rotation à 3000 r/min pendant 30 secondes. Ceci nous donne une épaisseur de résine de 170 nm. La résine doit être chauffée afin d'évaporer une partie du solvant pendant 25 minutes sur une plaque chauffante à 180°C. Ensuite, l'échantillon est prêt pour l'exposition, ou l'écriture, du motif au faisceau d'électrons.

Dans le cas des structures microscopiques circulaires, les conditions utilisées au microscope électronique (JEOL JSM-6300) étaient les suivantes :

Tableau 2.3 Conditions du microscope électronique (exposition des nanomasques)

Tension d'accélération	30 KeV
Courant du faisceau	100 pA
Dose d'exposition	250 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
Distance de travail	39 mm
Grandissement	1000X

En plus de ces ouvertures circulaires, nous devons aussi introduire des structures macroscopiques (taille typique ~ 1 mm) qui permettent de pouvoir retrouver les trous à l'œil nu au moment de placer le laser sur l'échantillon dans le cryostat. Ces marques d'alignement macroscopique ne sont vraiment nécessaires que pour les expériences de PL, car dans le cas de la CL, l'outil de caractérisation est aussi un outil d'observation (le microscope électronique), de sorte que l'alignement de la sonde sur l'ouverture est facile. Il n'est donc pas nécessaire, bien qu'utile, de placer des marques macroscopiques pour les expériences de CL. Le principal désavantage de devoir placer ces marques macroscopiques est qu'il peut être très long de les ``écrire`` dans la résine avec le faisceau. Afin d'accélérer cette étape, les conditions utilisées pour l'écriture des marques macroscopiques étaient :

Tableau 2.4 Conditions du microscope électronique (structures de repérage)

Tension d'accélération	30 KeV
Courant du faisceau	1000 pA
Dose d'exposition	250 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
Distance de travail	39 mm
Grandissement	90X

Ainsi, la dose d'exposition était atteinte beaucoup plus rapidement. Il en résulte un gain en temps accompagné d'une perte en précision. Cette perte de précision dans l'exposition du motif est sans importance car il ne s'agit que d'une marque de repérage.

Le motif retenu pour les expériences de PL est illustré à la figure 2.4. L'ouverture circulaire au centre du motif peut avoir le diamètre désiré entre 100 nm et 25 μm . Étant donné l'étendue importante de la marque de repérage et la petite surface des échantillons, seul deux ou trois motifs ont pu être inscrit sur un même échantillon. Le triple trait pointillé du carré est très utile lorsqu'on déplace le laser sur l'échantillon, car si le laser est sur ces marques, alors on observe un certain patron de diffraction dans la réflexion du laser. On peut donc facilement situer les quatre côtés, puis revenir au centre. Une fois au centre, seule l'ouverture circulaire est éclairée.

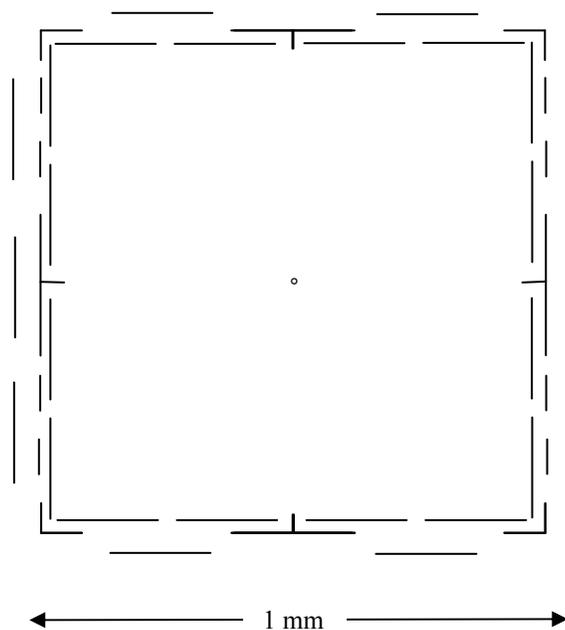


Figure 2.4 : Motif inscrit pour la gravure du masque d'aluminium. L'aluminium est retiré là où on trouve des traits noirs ainsi que le petit cercle au centre. Les BQ à l'intérieur du cercle seront sondées alors que la structure carrée sert de marque de repérage.

Suite à l'écriture du motif dans la résine, on place l'échantillon dans la solution de développement pour 45 secondes. Cette solution de développement est composée d'un mélange d'alcool isopropylique et d'eau (IPA : H₂O @ 9:1) à 20C. Le développeur dissout la partie de la résine qui a été exposée aux électrons (résine positive). Suite à cette étape, seule les parties de la couche d'aluminium que l'on doit retirer sont exposées, le reste de l'aluminium est protégé par la résine encore en place. La gravure de l'aluminium est faite en agitant l'échantillon dans une solution de HF : H₂O (1 : 100) dans un bécher en plastique (le HF attaque le verre) pendant 30 à 45 secondes. Le fluorure d'hydrogène attaque l'aluminium pour le graver. Il est préférable de stopper régulièrement la gravure, de rincer l'échantillon et de l'observer au microscope optique. On sait que le temps de gravure est suffisant au moment où les structures apparaissent grises plutôt que jaunes au microscope. Une fois les motifs gravés, il faut retirer la résine. Cette opération peut s'effectuer en plaçant l'échantillon dans l'acétone trois minutes. Pendant le dernier 30 secondes, on place le récipient d'acétone avec l'échantillon

dans un bain ultrasonique. L'échantillon est maintenant préparé adéquatement pour les expériences à venir.

L'avantage principal de cette méthode est son caractère non destructif pour l'échantillon. En effet, tout le traitement s'effectue à la surface de l'échantillon. On peut en principe retirer tout le métal déposé et reprendre du début la technique une seconde fois avec le même échantillon. Comme le nombre d'échantillon disponible est limité, cet avantage a fait en sorte que nos efforts se sont beaucoup concentré sur cette technique. Par contre, le désavantage de cette technique est qu'il est possible que le dépôt d'une couche supplémentaire à la surface de l'échantillon entraîne la formation de nouvelles contraintes dans les couches sous-jacentes. Ainsi, la couche de BQ peut être légèrement modifiée, ce qui affecte nécessairement les résultats subséquents obtenus.

2.2.2 Gravure de mésas

La seconde technique de nanofabrication qui permet de réduire le nombre de BQ sondées consiste à graver de minuscules piliers (ou mésa) d'une hauteur supérieure à la profondeur de la couche de BQ par rapport à la surface. Seule les, ou la, BQ qui resteront sur le méso après la gravure seront soumis à la sonde. Encore une fois, si les mésas ont un diamètre de quelques centaines de nanomètres, le nombre de BQ restantes devrait être réduit à moins de 10.

Cette technique débute par le dépôt, par évaporation, d'une couche de résine (QSR5 de Quantiscript) de 50 nm (Figure 2.6 a). Cette résine est une résine électro-sensible négative, c'est-à-dire qu'il sera possible de retirer toute la résine sauf les parties préalablement exposées aux électrons. Ensuite, on expose aux électrons (Figure 2.6 b), dans un microscope électronique, les endroits où on désire former des mésas. C'est effectivement les endroits où il restera de la résine qui ne seront pas gravés pour devenir des mésas. Le motif exposé constitue un réseau de 10x10 mésas séparées de 100 μm (Figure 2.5). Ce réseau de mésas a été répété plusieurs fois avec un diamètre différent pour les mésas de chaque réseau. En plus du réseau de mésas, une grande structure de repérage de $\sim 100 \mu\text{m}$ a été placée en bordure du réseau. De

plus, le diamètre nominal des mésas est inscrit dans le coin inférieur gauche du motif, ce qui est très pratique au moment de l'expérience de caractérisation des mésas. Pour l'exposition de la résine QSR5, les paramètres suivants ont été utilisés :

Tableau 2.5 Conditions du microscope électronique (exposition des mésas)

Tension d'accélération	30 KeV
Courant du faisceau	500 pA
Dose d'exposition	2300 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
Distance de travail	39 mm
Grandissement	1000X

Et on répète l'exposition huit fois afin d'éviter de trop chauffer la résine localement.

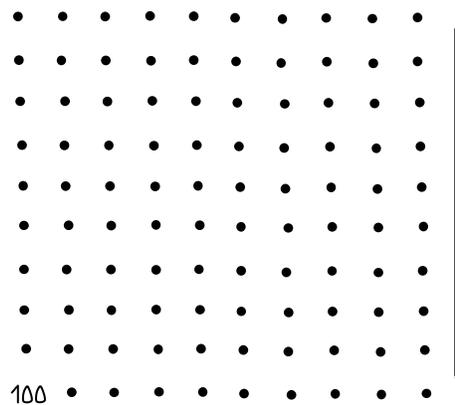


Figure 2.5 : Motif inscrit dans la résine pour la gravure d'un réseau de méso. La résine négative reste en place aux endroits exposés pour protéger le matériau au moment de la gravure. Notez que le diamètre nominal des mésas (en nm) est intégré au bas du motif.

L'étape suivante consiste à faire le développement de la résine (Figure 2.6 c). Les parties non-exposées de cette résine peuvent être dissoutes dans une solution de métylétylkétone (MEK) à la température ambiante pendant 30 secondes. Il faut par la suite graver l'échantillon partout, sauf là où la résine le protège. La solution $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1:8:400) grave 75 nm de l'échantillon en 45 secondes. Cette profondeur de gravure est supérieure aux 35 nm de la

couche de recouvrement, toutes les BQ sauf celles dans les mésas sous la résine sont donc gravées (Figure 2.6 d). Comme la solution de gravure est isotrope, elle parvient à graver une partie de l'échantillon sous la résine. Le méso aura donc une largeur finale inférieure à celle initialement inscrite dans la résine. Finalement, on retire la résine sur les mésas à l'aide d'un plasma d'O₂ pendant 3 minutes (Figure 2.6 e).

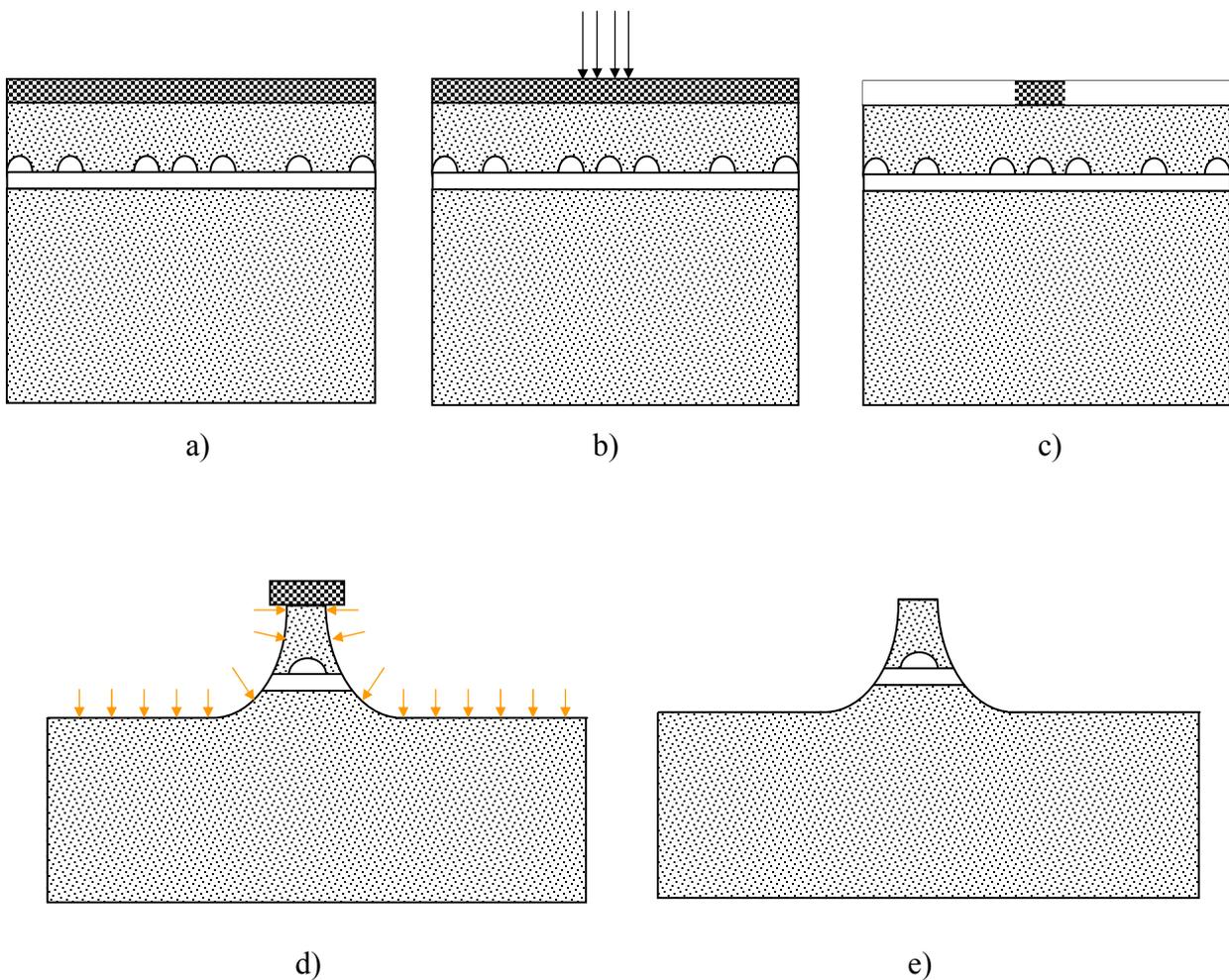


Figure 2.6 : Étapes de nanofabrication d'un méso. Résumé schématique des étapes de : a) dépôt de la résine, b) exposition aux électrons, c) développement de la résine, d) gravure chimique des mésas, e) décapage de la résine

L'atout majeur de cette seconde technique d'isolation vient du fait qu'il y a une réelle isolation des BQ. Contrairement à l'autre technique, les paires électron-trou créées par la sonde et capturées par la couche de mouillage ou les BQ ne peuvent pas migrer sous le masque pour se recombiner sans contribuer au signal détecté. En principe, toutes les charges créées au niveau d'un méso vont y rester. Le désavantage associé à cette seconde technique, en plus d'être une méthode destructive, est qu'il y a possiblement des niveaux d'interface et même une possibilité de courbure des bandes d'énergie causé par les défauts créés lors de la gravure.

2.3 Montages expérimentaux

2.3.1 La photoluminescence

Comme il a déjà été mentionné, le principe de la PL consiste à créer des charges libres à l'aide d'une excitation laser dans la structure à BQ, puis à disperser la lumière réémise par l'échantillon afin d'analyser son contenu en longueur d'onde. La figure 2.7 illustre le montage de photoluminescence utilisé. L'échantillon est placé dans la chambre d'un cryostat muni d'une fenêtre. L'échantillon est en fait collé à l'aide de laque d'argent à l'extrémité d'un doigt froid. Cette pièce de cuivre est maintenue à basse température par un système de réfrigération à circulation d'hélium gazeux. L'hélium est d'abord comprimé, puis acheminé à l'intérieur du cryostat en contact avec le doigt froid. La détente du gaz abaisse sa température, ce qui refroidit ensuite la pièce de cuivre. L'hélium retourne par la suite vers le compresseur. Notre système de refroidissement permet d'atteindre la température d'environ 18K. On peut ensuite ajuster la température de l'échantillon à la hausse grâce à un thermocouple et une petite résistance incluse dans le doigt froid. Le thermomètre et l'élément chauffant sont reliés via une boucle de rétroaction à un contrôleur de température.

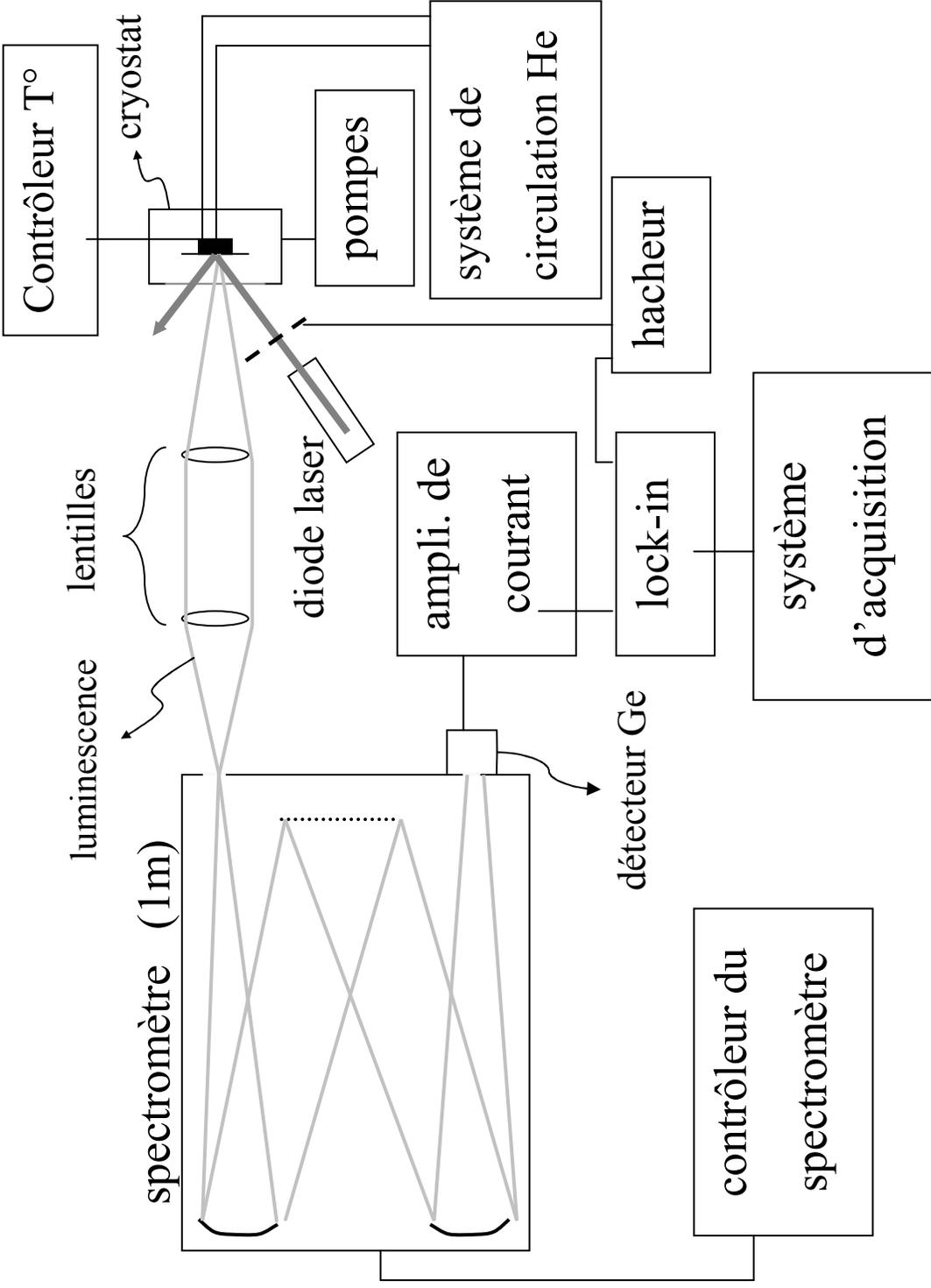


Figure 2.7 : Schéma du montage de PL. Le trait gris foncé représente le faisceau laser, alors que le trait gris pale est le parcours de la luminescence de l'échantillon.

Afin de maintenir l'isolation thermique de l'échantillon et aussi pour éviter la condensation d'une couche d'impureté à la surface de ce dernier, la chambre du cryostat est maintenue sous vide par une pompe turbomoléculaire en série avec une pompe mécanique.

Une diode laser d'environ 25 mW émettant à $\lambda = 683$ nm sert de source d'excitation. La diode est équipée d'une petite lentille permettant de focaliser le faisceau en une tache d'environ 500 μm de diamètre. On utilise un hacheur mécanique afin de moduler (onde carrée de 400 Hz) le signal en vue d'une détection synchrone. Le faisceau laser éclaire l'échantillon dans le cryostat par la fenêtre de ce dernier et la partie réfléchi du laser est bloquée. Le laser est bien entendu placé à angle par rapport à la normale de l'échantillon. La luminescence de l'échantillon, qui s'échappe par la fenêtre, est recueillie par une première grande lentille ($f = 150$ mm). La distance entre l'échantillon et cette première lentille est égale à la distance focale de la lentille, de sorte que l'échantillon (la source) est dans le plan objet de cette lentille. On a donc un large faisceau parallèle à l'axe optique à la sortie de la première lentille. Une seconde grande lentille ($f = 100$ mm) reçoit ce faisceau et focalise la luminescence sur la fente d'entrée du spectromètre. On retrouve donc une image de la source à l'entrée du spectromètre. Ce dernier est un spectromètre de 1 m muni d'un réseau de 1200 traits/mm.

À la sortie du spectromètre, on retrouve une cellule photoélectrique au germanium refroidie à l'azote liquide. La lumière décomposée en ses composantes par le spectromètre est donc transformée en signal électrique. Avant la mesure de ce signal par l'amplificateur synchrone, il faut l'amplifier à l'aide d'un préamplificateur de courant en ajustant la sensibilité à 50 nA/V et la bande passante AC à 300Hz-1000Hz afin de recueillir le signal modulé à 400 Hz par le hacheur et rejeter une partie du bruit. La sortie de l'amplificateur de courant est donc reliée à l'entrée d'un amplificateur synchrone. Ce dernier reçoit la fréquence du hacheur en référence, multiplie les deux entrées (signal x référence) et filtre le résultat à l'aide d'un filtre passe-bas. La composante DC du produit des deux entrées est proportionnelle au signal qui est en phase avec la référence. C'est ce résultat qui est envoyé à l'ordinateur via une carte d'acquisition des données. Un logiciel trace ensuite l'intensité de la luminescence en fonction du temps. Le logiciel ne "lit" pas la longueur d'onde de sortie du spectromètre, mais l'axe du temps peut

facilement être converti en longueur d'onde si l'opérateur donne au logiciel la vitesse de rotation du réseau en nm/s ainsi que la longueur d'onde de départ.

2.3.2 *La cathodoluminescence*

Le principe derrière la cathodoluminescence est le même que celui de la photoluminescence à deux détails près. D'abord, le faisceau d'excitation est un faisceau d'électrons plutôt qu'un faisceau lumineux. Ensuite, les paires électron-trou sont créées par collision plutôt que par absorption d'un photon. Pour ce qui est de l'émission de la luminescence suite à l'excitation, les mécanismes sont les mêmes.

La figure 2.8 montre le montage utilisé pour les expériences de cathodoluminescence. L'échantillon est placé dans la chambre du microscope électronique, collé à l'aide de laque d'argent sur un support qu'on place au bout d'un doigt froid. Ce support est refroidi à 5K par circulation d'hélium liquide dans le doigt froid. Le doigt froid est aussi équipé d'un élément chauffant relié à un contrôleur de température. La chambre du microscope est évidemment vidée de son atmosphère par une pompe turbomoléculaire. De plus, afin d'éviter la contamination de l'échantillon qui est en principe le point le plus froid sur lequel tout résidu dans la chambre doit se condenser, il existe une cage métallique anti-contamination qui est placée autour de l'échantillon et refroidie à la même température. La contamination devrait se condenser sur cette cage avant d'atteindre l'échantillon.

La source d'électrons du microscope provient de l'émission d'électrons par un filament en pointe très fine. On applique une très grande tension électrique sur le filament qui, à cause du très faible rayon de courbure de sa pointe, émet des électrons (émission de champ). Contrairement au microscope électronique conventionnel, le filament n'est pas chauffé, ce qui fait en sorte que la gamme d'énergie des électrons émis est très fine. Cette caractéristique permet entre autre d'obtenir un faisceau de moindre taille aux grandes valeurs de tension d'accélération.

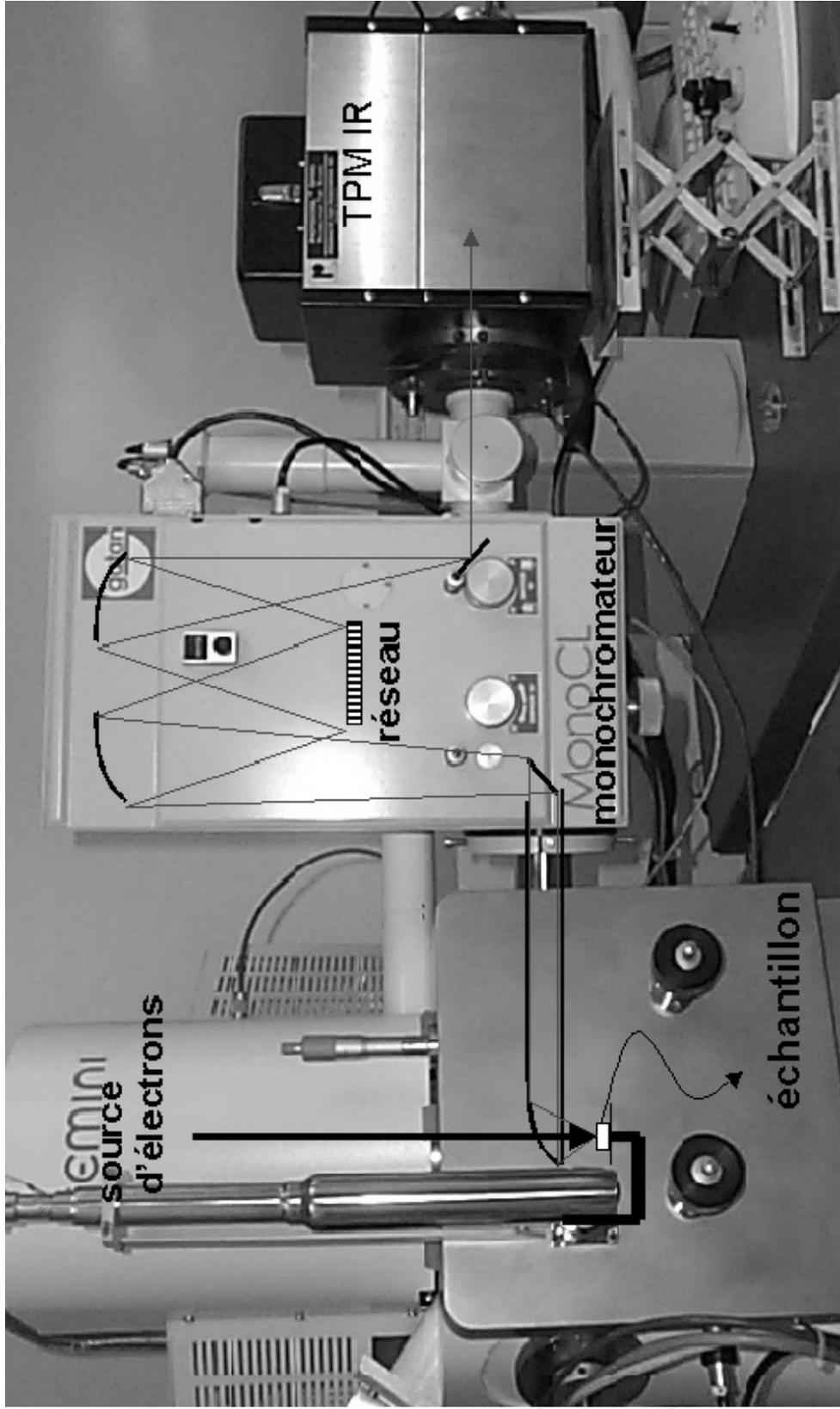


Figure 2.8 : Schéma du montage de CL. La flèche verticale noire représente le faisceau d'électron, alors que le trait gris pale représente la luminescence de l'échantillon.

Bien que la taille du faisceau au point de contact avec l'échantillon puisse être aussi petite que 10 nm, il faut savoir que cette valeur ne représente pas la résolution spatiale. En effet, dès que les électrons entrent dans le matériau, ils sont diffusés dans toutes les directions par de multiples collisions. Le volume excité par le faisceau s'en trouve considérablement agrandi. La figure 2.9 montre le résultat d'une simulation d'un faisceau d'électrons incident sur un matériau quelconque et illustre cet effet.

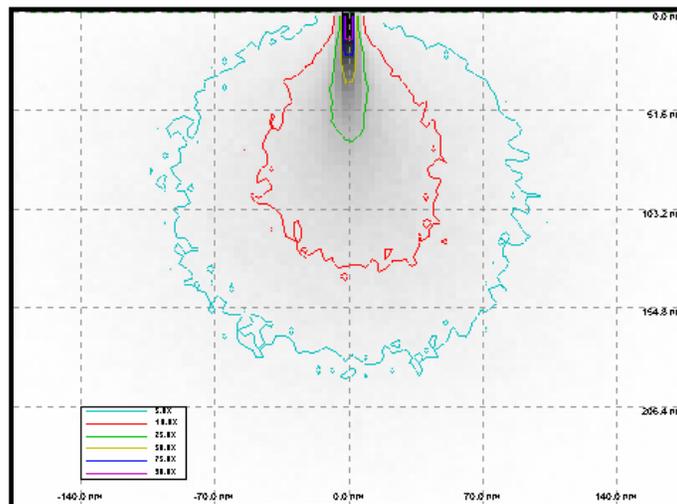


Figure 2.9 : Illustration de l'augmentation du volume excité suite à la diffusion.
Malgré la petite taille du faisceau incident, le volume excité peut être très grand. Les trait illustrent le volume englobant le pourcentage d'électron incident mentionné dans la légende.

Le faisceau d'électrons excite donc l'échantillon qui réémet des photons. Cette luminescence est collectée par un petit miroir parabolique placé juste au-dessus de l'échantillon. La distance de l'échantillon par rapport au miroir est ajustée afin de placer l'échantillon au foyer du miroir. Bien entendu, le miroir possède une petite ouverture circulaire afin de laisser passer le faisceau d'électron vers l'échantillon. Comme la source est au foyer du miroir parabolique, ce dernier redirige la lumière vers le monochromateur via un guide d'onde sous forme d'un faisceau parallèle. Une lentille focalise cette lumière sur la fente d'entrée du monochromateur. Le montage offre la possibilité soit de faire passer la lumière dans le monochromateur pour être dispersée par un réseau de 600 traits/mm, ou de faire passer toute la lumière (panchromatique) tout droit vers le tube photomultiplicateur (TPM ou PMT). Cette deuxième option permet de mesurer la lumière totale intégrée émise par l'échantillon. Le PMT, qui est sensible dans le

proche infrarouge et refroidi à la glace sèche, envoie le signal à un système d'acquisition et de comptage de photons, puis vers un logiciel qui affiche soit le spectre ou l'image CL selon le cas. Ce système entièrement intégré contrôle aussi la rotation du monochromateur.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS

3.1 Spectres de PL et isolation par masque d'Al

La technique de spectroscopie de la photoluminescence, dont le montage est décrit à la section 2.3.1, est une technique largement utilisée pour sonder les niveaux d'énergie permis lorsqu'ils sont discrets, ou sinon la structure de bande de l'échantillon étudié. Les résultats présentés dans la présente section peuvent être séparés en deux sous-sections. La première discute des résultats de PL obtenus sur les échantillons tel que crûs, alors que la seconde partie montre des résultats provenant d'échantillons sur lesquels des masques métalliques ont été fabriqués. Pour toutes les expériences présentées dans cette section, le laser utilisé avait une longueur d'onde de 683 nm, ce qui correspond à 1,82 eV.

3.1.1 Spectres de PL avant l'isolation des BQ

Les premiers spectres de PL ont été obtenus sur les échantillons contenant des BQ tel qu'ils ont été fabriqués, c'est-à-dire qu'aucune technique d'isolation des BQ n'a encore été appliquée à ces échantillons. La figure 3.1 montre les spectres de PL enregistrés sur deux échantillons différents. Le spectre avec un trait plein provient d'un échantillon ne contenant qu'une seule couche de BQ recouvertes de 35 nm de GaAs. Le spectre avec un trait discontinu quant à lui provient d'un échantillon contenant un empilement de 50 couches successives de BQ, chacune étant séparée de la suivante par un dépôt de 30 nm de GaAs. En surface, un 400 nm supplémentaire de GaAs (dopé n^+) recouvre l'échantillon. La figure indique aussi le nombre de BQ sondés par couche de BQ, calculé à partir de la densité des BQ et de la taille du faisceau laser, ainsi que la puissance d'excitation utilisée. Évidemment, comme le second échantillon

possède 50 fois plus de BQ ($1,25 \times 10^9$) par rapport au premier ($2,5 \times 10^8$), l'intensité émise est beaucoup plus importante.

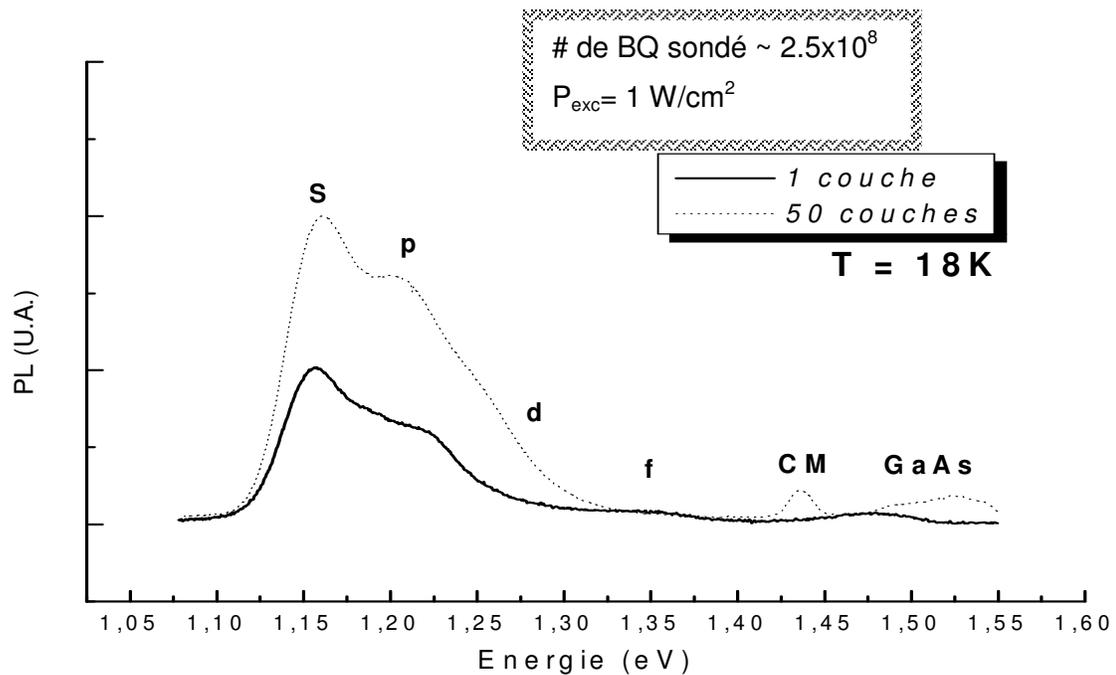


Figure 3.1 : Spectres de PL avant l'isolation des BQ. Les recombinaisons entre les électrons et les trous des niveaux *s*, *p*, *d*...sont identifiés de même que le signal provenant de la couche de mouillage et de la couche de recouvrement de GaAs.

La structure qu'on retrouve entre 1,48 eV et 1,53 eV est attribuable aux recombinaisons électron-trou qui surviennent soit dans le substrat ou dans la couche de recouvrement. L'écart de position peut être dû au fait que la couche de 400 nm de GaAs qui recouvre l'échantillon possédant 50 couches de BQ est dopée, ce qui modifie le profil de bande. Il existe une seconde structure autour de 1,44 eV qui correspond aux recombinaisons qui ont lieu entre les porteurs à l'intérieur de la couche de mouillage 2D d'InAs. Cette structure est à peu près absente du spectre sur l'échantillon monocouche. Il semble donc que le temps de relaxation des porteurs dans la couche de mouillage vers les états des BQ est plus court pour cet échantillon. Une étude de PL résolue en temps à l'échelle des femtosecondes serait nécessaire afin de vérifier cette idée. La structure majeure située entre 1,10 eV et 1,35 eV est attribuable aux BQ. La majorité des porteurs ont donc relaxé vers les niveaux de moindre énergie des BQ. L'énergie

émission lors de la recombinaison de l'exciton formé par les électrons du niveau s_e dans le puits de la bande de conduction et les trous du niveau s_h dans le puits de la bande de valence est minimale, ce sont ces photons qui forment le pic nommé "s" sur la figure 3.1. Vient ensuite le pic "p" provenant de la recombinaison des charges sur les niveaux p_e et p_h . Comme les BQ d'InAs/GaAs de cette dimension ont en général quatre niveaux permis [2], on s'attend à observer quatre pics. Les pics attendus "d" et "f" sont indiqués bien qu'ils n'apparaissent pas clairement. Comme le nombre de BQ sondé est très grand, le phénomène d'élargissement inhomogène entre en jeu, ce qui explique qu'on n'observe pas de raies bien définies, mais plutôt des larges gaussiennes. La largeur minimale (pour le pic "s") à mi-hauteur a été évaluée à 40 meV. Des effets thermiques sont aussi en partie responsables de cet élargissement. En effet, il est possible de réduire l'élargissement en augmentant la température (jusqu'à 100 K) [10]. L'énergie thermique devient suffisante pour permettre aux porteurs de sortir des BQ les plus petites vers les plus larges, ce qui, d'une façon générale, diminue la distribution des niveaux d'énergie occupés et réduit ainsi la largeur des pics.

L'intensité relative des structures traduit bien le fait que la puissance d'excitation est faible. En effet, à faible puissance d'excitation, le nombre de porteurs par boîte est faible, et la majorité peuvent être accommodés par l'état s, malgré sa faible dégénérescence. Les autres porteurs se retrouvent dans l'état p, et très peu dans les états d et f. On peut ainsi comprendre l'absence de ces pics dans les spectres. Par contre, pour des puissances d'excitation beaucoup plus grandes, on observe une saturation de l'intensité du pic "s" à cause de sa faible dégénérescence et une forte augmentation de l'intensité du pic "p" de même que l'apparition des pics "d" et "f" [7].

3.1.2 Spectres de PL sur des ouvertures dans un nanomasque

La technique des nanomasques d'aluminium décrite à la section 2.2.1 a été réalisée sur plusieurs échantillons. Suite à la lithographie et la gravure de l'aluminium, le résultat obtenu est celui montré à la figure 3.2. Il est intéressant de comparer cette figure avec la figure 2.4, et de constater la grande similitude. Sur la figure 3.2, qui a été obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM) à faible grossissement, on voit très bien le motif macroscopique de

repérage, c'est-à-dire un grand carré triple pointillé. On voit aussi une partie d'un second motif semblable. Il est à noter qu'on voit sur la figure 3.2 plus du tiers de la surface totale de l'échantillon. On comprend donc pourquoi il n'est pas possible d'inscrire plus de trois ouvertures sur un même échantillon. Au centre du carré apparaît l'ouverture circulaire au travers laquelle il est possible de sonder les BQ. Il est très important de vérifier l'intégrité du film de métal servant à masquer l'échantillon, surtout à l'intérieur du grand carré. La moindre fautive manœuvre lors des nombreuses manipulations de l'échantillon avec des pinces peut facilement égratigner la mince couche de 50 nm d'aluminium. Et une toute petite égratignure, si petite soit-elle, expose involontairement un nombre considérable de BQ. Si cette égratignure passe près de l'ouverture circulaire, le laser l'éclaire et la luminescence récoltée provient alors d'un très grand nombre de BQ. Cette grande sensibilité aux manipulations constitue donc un désavantage pratique important de cette technique.

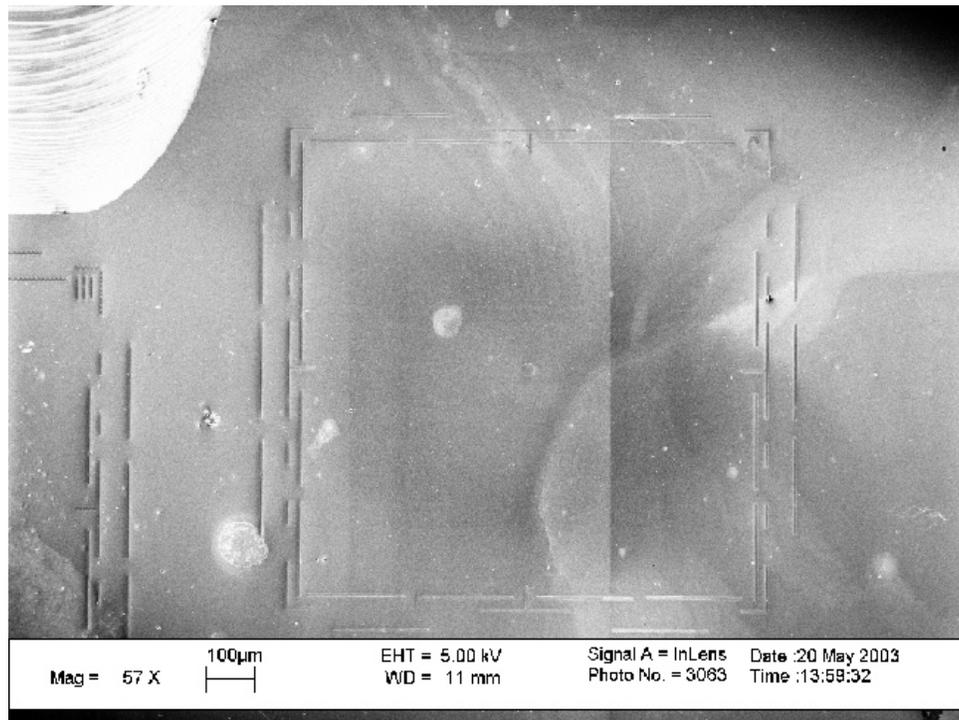


Figure 3.2 : Micrographie du masque métallique d'isolation des BQ. Cette micrographie électronique obtenue avec un faible grossissement montre bien la structure de repérage macroscopique. À comparer avec la figure 2.4.

La figure 3.3 montre une micrographie plus détaillée d'une telle ouverture de diamètre nominal de 3 μm . Le diamètre réel est plutôt de 3,3 μm tel que l'indique la figure. L'aluminium ayant un aspect granulaire, il apparaît très rugueux sur la micrographie MEB. Le cercle au centre où il n'y a pas d'aluminium expose l'échantillon et les BQ. Cette ouverture contiens en principe plus de 400 BQ.

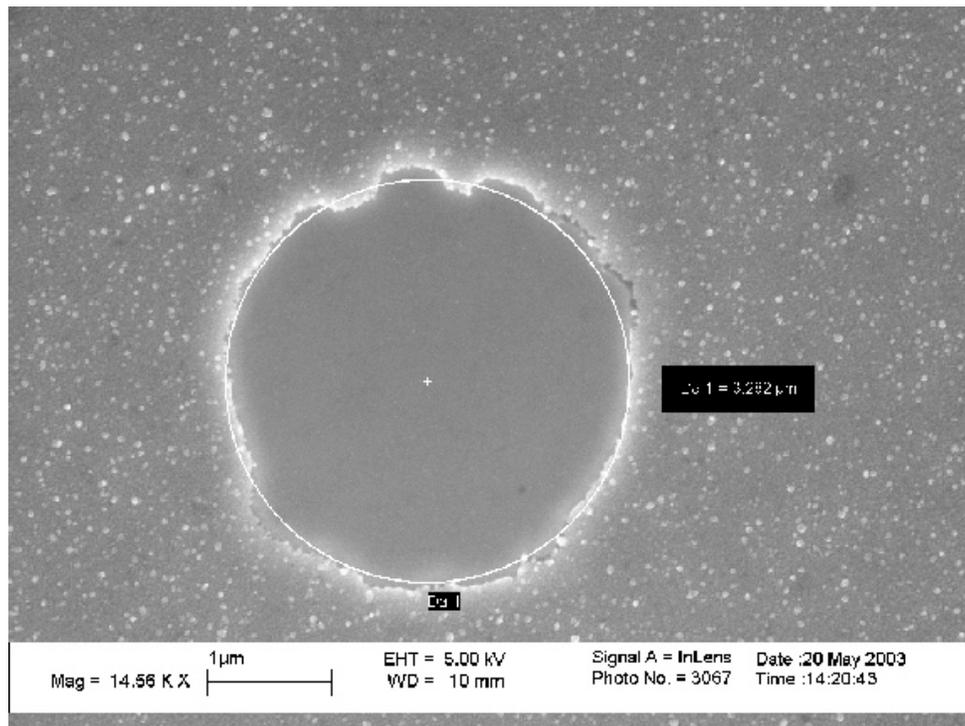


Figure 3.3 : Micrographie d'une ouverture du nanomasque. Les BQ sont exposées à l'intérieur de cette ouverture circulaire dans l'aluminium. Cette ouverture de 3,3 μm expose pas moins de 400 BQ.

Le principal défi rencontré lorsqu'on tente de faire de la PL sur un petit nombre de BQ consiste à récolter toute la lumière émise par les BQ. Plus on réduit la taille de l'ouverture, plus l'intensité émise sera faible et difficile à détecter. Le problème n'est donc pas dans la réduction de l'ouverture, dont le diamètre peut assez facilement être abaissé à 100 nm, mais au niveau de la sensibilité de détection du montage. La figure 3.4 illustre bien ce problème. Sur cette figure, on retrouve trois spectres de la PL émise par un échantillon test contenant des

puits quantiques InAs/GaAs sur lequel on a fabriqué un masque avec des ouvertures de différents diamètres. Ces puits quantiques émettent un seul pic à 876 nm. L'intensité lumineuse émise par cet échantillon avant la fabrication du masque est beaucoup plus grande que celle émise par les échantillons à BQ. On constate bien que plus la taille de l'ouverture est réduite (passant de 25 μm , à 5 μm puis à 2 μm), moins il y a de lumière détectée. Et on atteint une limite à 2 μm où le signal est à peine plus intense que le bruit de fond.

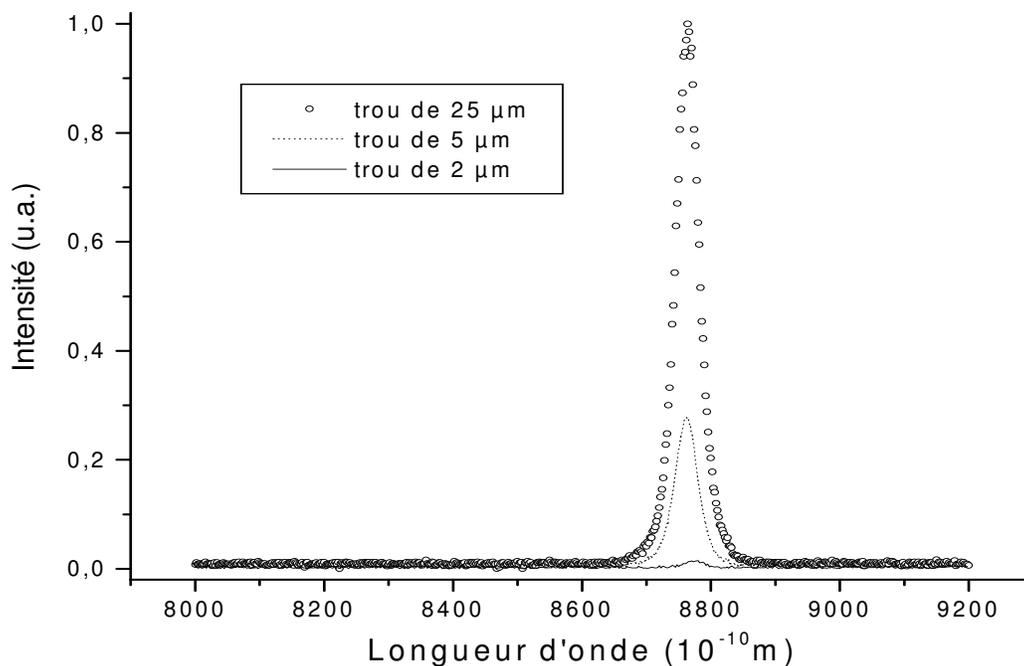


Figure 3.4 : Spectre PL sur différentes tailles de masque. Ces spectres d'un échantillon de puits quantiques, obtenus en excitant à travers des ouvertures de 25 μm , 5 μm et 2 μm montrent bien la perte d'intensité avec la réduction du diamètre. À partir de 2 μm , l'intensité est comparable au bruit de fond.

Cette limite est atteinte encore plus rapidement sur les échantillons de BQ, car l'intensité initiale avant l'isolation avec un masque est déjà beaucoup plus faible. En effet, il a été possible, mais difficile, d'obtenir un spectre de PL des BQ avec une ouverture de 25 μm , mais il n'a pas été possible de le faire avec des ouvertures de 10 μm ou moins. On en conclut donc que le montage de PL ne possède pas la sensibilité nécessaire pour mesurer la PL émise par une ou quelques BQ isolés. L'utilisation d'une barrette de détecteur CCD à la place de la fente

de sortie et du détecteur au Ge permettrait d'enregistrer tout le spectre sans faire tourner le réseau. Il est ainsi possible d'augmenter la sensibilité de détection en augmentant le temps d'intégration à plusieurs minutes. Cette solution demande toutefois des modifications majeures au montage sans nous assurer la résolution du problème, elle n'a donc pas encore été réalisée.

3.2 Spectres de CL et isolation par nanoméssa

L'utilisation de la spectroscopie de la cathodoluminescence n'est certainement pas aussi largement répandue que la PL. Les moyens nécessaires sont plus considérables, le montage utilisé (décrit à la section 2.3.2) est d'ailleurs unique au Canada en milieu universitaire. Les résultats présentés dans la présente section n'en sont pas moins uniques. La première sous-section discute des résultats de CL obtenus sur les échantillons tel que crûs, alors que la seconde partie montre des résultats provenant d'échantillons sur lesquels des nanoméssa ont été fabriqués afin d'isoler des BQ.

3.2.1 Spectres de CL avant l'isolation des BQ

Nous avons obtenu le spectre de la figure 3.5 sur un échantillon contenant une seule couche de BQ. Les paramètres utilisés pour ce spectre sont :

Tableau 3.1 Conditions du microscope électronique (spectres CL avant l'isolation)

Tension d'accélération	5 KeV
Ouverture du diaphragme	120 μm
Courant d'échantillon (non mesuré, simple évaluation)	~ 1 pA
Grandissement	2500X

Le spectre montre seulement deux larges pics situés environ à 1,15 eV et 1,21 eV et attribuables aux transitions entre les niveaux s et p des BQ. Ni la couche de mouillage, ni le signal du GaAs sont présent. Afin de comparer directement les techniques utilisées de PL et CL, la figure 3.6 montre les spectres PL et CL d'un même échantillon monocouche.

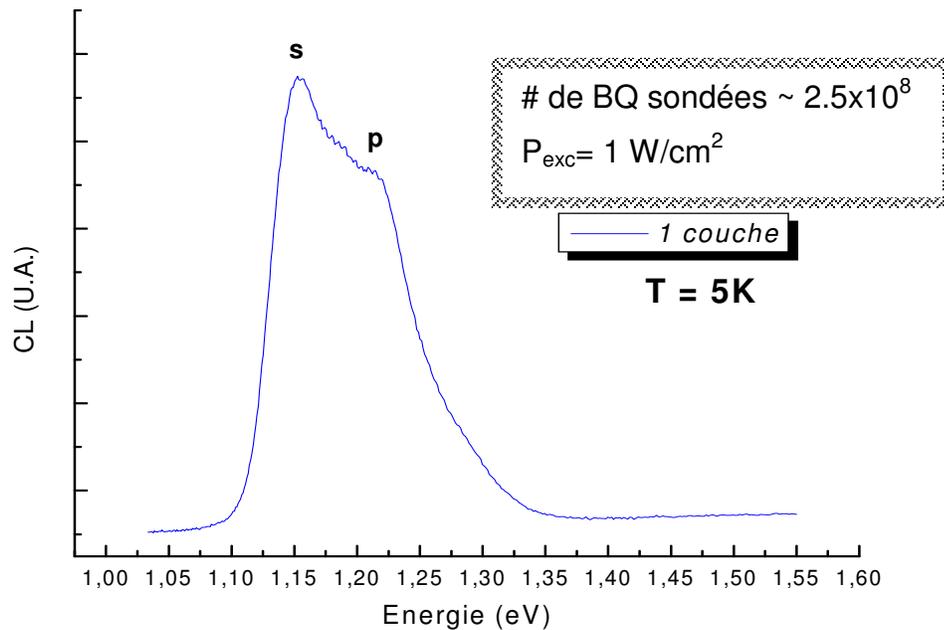


Figure 3.5 : Spectre de CL avant l'isolation des BQ. La cathodoluminescence émise provient exclusivement des transitions impliquant les deux niveaux de moindre énergie *s* et *p* des BQ.

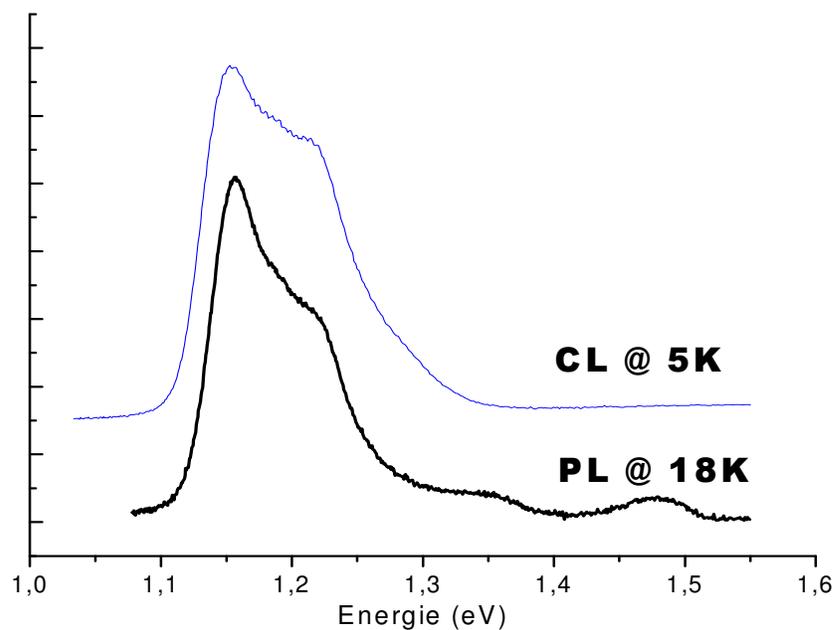


Figure 3.6 : Comparaison des spectres CL et PL. Les deux spectres sont très similaires et présentent le même ratio *s/p*. Les techniques de PL et CL sont donc parfaitement compatibles et leurs résultats sont complémentaires.

Les similitudes entre les deux spectres sont nombreuses, sans indications, on arrive facilement à les confondre. On peut quand même noter des différences du côté des structures dues à la couche de mouillage et au GaAs. L'absence de ces pics dans le spectre de CL peut être expliquée par la température plus faible qui favorise la capture des porteurs par les BQ. Pour ce qui est des ressemblances, la position des pics "s" et "p" est la même, de même que leur intensité relative. De ces observations, on déduit que le nombre de porteurs créés et capturés par BQ est comparable et que la dynamique de ces porteurs est similaire. Ce sont effectivement le nombre de porteurs par boîte, ainsi que leur dynamique, qui dicte le remplissage des niveaux. Et en retour, c'est le remplissage des niveaux qui détermine le taux de recombinaison radiative et nous donne le ratio d'intensité s/p. Ce résultat n'est pas du tout banal, car il nous indique qu'on peut appuyer les travaux en CL avec des résultats précédents en PL et vice versa. Les deux techniques peuvent aller de paire, de manière complémentaire, et ce, malgré la différence majeure dans la nature de l'excitation.

3.2.2 Caractérisation des nanomésas

La seconde technique d'isolation des BQ, décrite à la section 2.2.2, a été réalisée sur des échantillons contenant des BQ. Le motif de la figure 2.5 a d'abord été inscrit par électrolithographie, puis gravé à l'aide de la solution d'acide sulfurique, de peroxyde et d'eau. Le résultat obtenu est présenté à la figure 3.7. Cette figure montre une micrographie MEB d'un réseau de 100x100 mésas accompagné par un grand trait vertical et le diamètre des mésas en nm est inscrit (100 à l'envers) dans un coin. Le bon contraste nous permettant de bien voir les mésas vient du fait que cette micrographie a été réalisée avant le retrait de la résine. La charge accumulée de la résine rend ces régions noires. Une fois la résine enlevée, il est plus difficile de distinguer les mésas parce qu'ils ne présentent pas un relief important. Les figures 3.8 et 3.9 nous montrent justement le profil des mésas. Sur la micrographie MEB de la figure 3.8, le mésas est toujours surmonté de la résine, ce qui lui confère une silhouette semblable à la figure 2.6 d). À titre de référence, on sait que la résine possède une épaisseur de 50 nm. Par comparaison, on déduit que la profondeur de la gravure est d'au moins 50 nm, ce qui est supérieur à la profondeur de la couche de BQ par rapport à la surface. La micrographie MEB

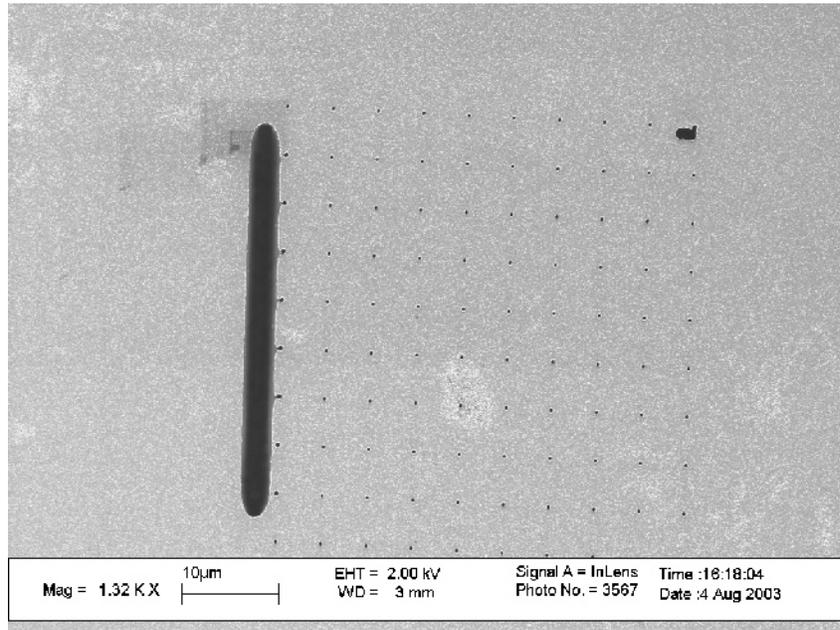


Figure 3.7 : Micrographie d'un réseau de nanomésas. Chaque point de ce réseau est un mésa d'isolation des BQ de diamètre voisin de 100 nm.

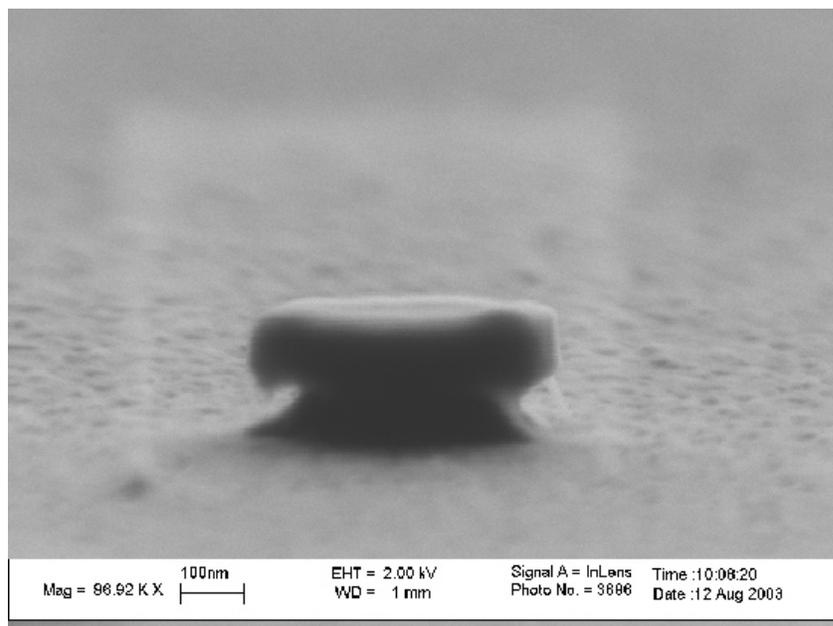


Figure 3.8 : Micrographie d'un mésa vue de profil (avec résine). Le mésa d'un diamètre de 300 nm est surmonté d'un "chapeau" de résine. Cette image est comparable à la figure 2.6 d).

de la figure 3.9 met en évidence le profil d'un méso à la fin du procédé de nanofabrication. Les dimensions de hauteur et largeur du méso en question sont inscrites. En largeur, le méso fait ~750 nm au sommet, et ~925 nm à la base. En hauteur, dimension déterminée par la profondeur de la gravure, le méso fait 105 nm. La double flèche indique la position estimée de la couche de BQ, c'est-à-dire 35 nm sous la surface. La largeur estimée du méso au niveau des BQ est de 800 nm.

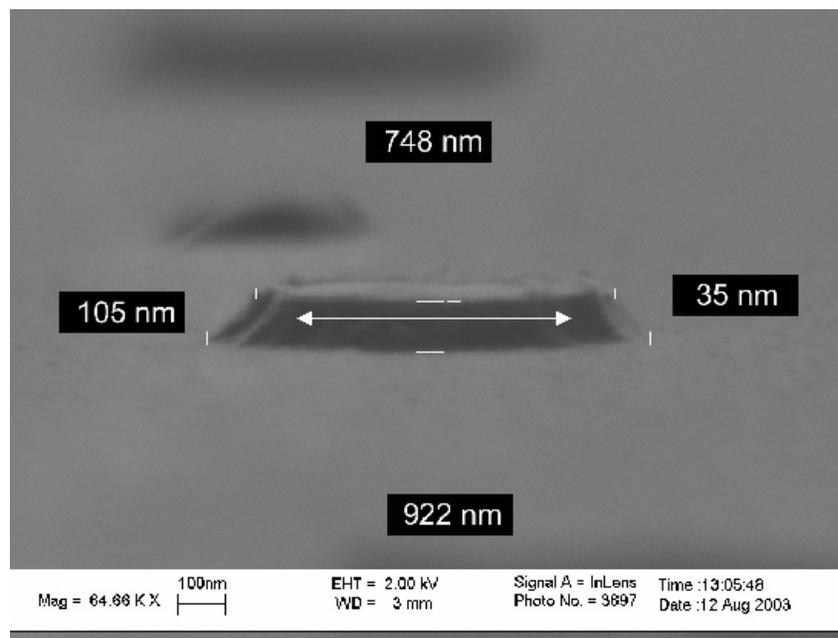


Figure 3.9 : Micrographie d'un méso vue de profil (sans résine). Voici le résultat final obtenu lors de la fabrication d'un nanoméso d'isolation des BQ. La double flèche indique la position des BQ.

Les deux figures précédentes montrent très bien le profil des mésas, mais les mesures de profondeur de gravure obtenues sur ce genre d'image n'est pas d'une grande précision. Les observations au MEB sont en général faites perpendiculairement au plan de l'échantillon afin d'observer les dimensions de longueur et largeur des structures. Pour observer la hauteur de ces structures, il faut incliner l'échantillon à un très grand angle (voisin de 90°). Dans ces conditions, l'observation des structures est possible mais elle est rendue difficile à cause de la profondeur de champ limitée offerte par le microscope. Seule une mince bande de l'échantillon

est au foyer et observable, le reste de l'échantillon est flou. Cet effet apparaît clairement sur la figure 3.8 où on voit en arrière plan un second méso très flou. Ce problème s'aggrave à mesure que l'inclinaison de l'échantillon approche 90° . On doit donc se limiter à une inclinaison située entre 75° et 80° environ. Comme l'angle d'observation n'est pas de 90° , la hauteur observée sur la micrographie n'est pas la hauteur réelle, mais correspond à une projection de la hauteur sur un plan perpendiculaire à la direction d'observation. De plus, il faut en général se méfier des mesures de dimensions verticales sur une micrographie alors que l'onglet de référence est horizontal. La calibration précise des mesures est valable pour la direction parallèle à l'onglet, bien qu'elle puisse aussi être bonne dans l'autre direction. Pour toutes ces raisons, une autre technique a été mise à contribution pour l'observation de la géométrie des méso, et en particulier la hauteur de ceux-ci qui correspond à la profondeur de la gravure. Cette technique est la microscopie par force atomique (MFA ou AFM). Ce type de microscope utilise une pointe d'une extrême finesse (quelques atomes seulement forment le bout de cette pointe) au bout d'un levier qu'on approche jusqu'à la limite du contact avec l'échantillon. Les forces atomiques de Van der Waals entre la pointe et l'échantillon entraînent une légère répulsion de la pointe. Ce mouvement de la pointe se traduit par une déviation du levier. La déviation du levier est mesurée via le déplacement d'un faisceau laser réfléchi au dos du levier. On balaie finalement la pointe sur l'échantillon afin de sonder la surface. On obtient donc une image très précise en trois dimensions du relief de l'échantillon. Une telle image tridimensionnelle a été obtenue sur un nanoméso d'isolation que nous avons fabriqué et elle est présentée à la figure 3.10. Ce genre d'image, en plus d'être la représentation la plus fidèle possible de l'objet, sont précises et très spectaculaires. Par contre, la lenteur de l'AFM pour l'acquisition d'une image de précision constitue un désavantage marqué par rapport au MEB. Une fois les données AFM d'un méso obtenues, on peut faire plusieurs types d'analyses, dont l'analyse du profil en section présentée à la figure 3.11. Ce profil est visible en haut à gauche de l'image. Les quatre premières lignes de données de l'encadré en bas à droite correspondent aux deux flèches grises pâles placées au haut et au bas du méso sur le profil. La distance verticale entre les flèches est de 78 nm, ce qui nous donne la profondeur de la gravure. La distance horizontale entre les flèches foncées de part et d'autre du méso sur le profil est de

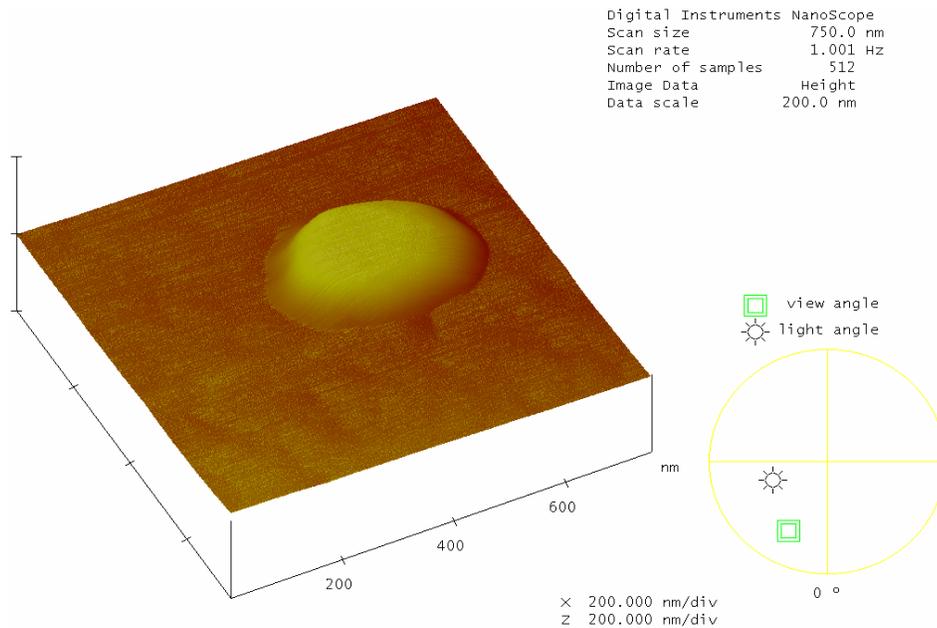


Figure 3.10 : Image AFM tridimensionnelle d'un méso. Les images AFM telle que celle-ci permettent une représentation fidèle et très précise de toutes les dimensions physiques, y compris la hauteur, des méso.

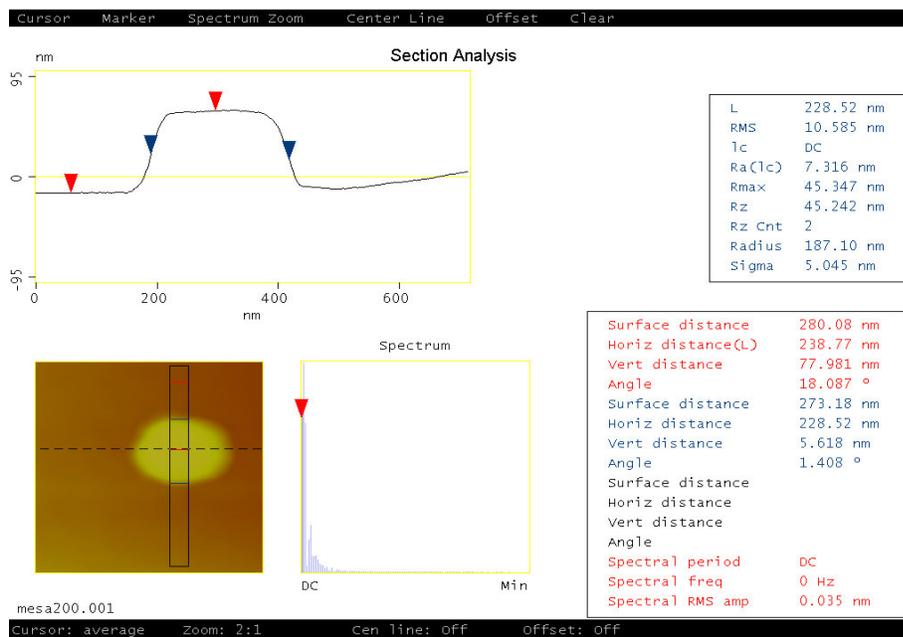


Figure 3.11 : Image AFM de la section d'un méso. Analyse de la largeur moyenne et de la hauteur moyenne d'un méso. Cette hauteur correspond à la profondeur de la gravure qui est de 78 nm ici.

228 nm comme l'indique la sixième ligne de l'encadré inférieur droit. Cette distance correspond à la largeur du méso au niveau des BQ.

3.2.3 Spectres de CL sur des nanomésas

Le spectre de la CL émise à 5K par un méso de 800 nm de diamètre contenant entre 20 et 30 BQ est présenté à la figure 3.12. Ce spectre montre déjà une amélioration évidente au niveau de la largeur à mi-hauteur des pics. Comme ce paramètre est déterminé par le nombre de BQ sondés via l'élargissement inhomogène, il est normal de le voir diminuer car on a considérablement réduit ce nombre de BQ. On commence donc à s'affranchir de l'élargissement inhomogène. Le petit nombre de BQ sondés est aussi responsable du fait que les pics n'ont plus un profil gaussien. Sur ce spectre, on voit aussi apparaître un pic "d", qui

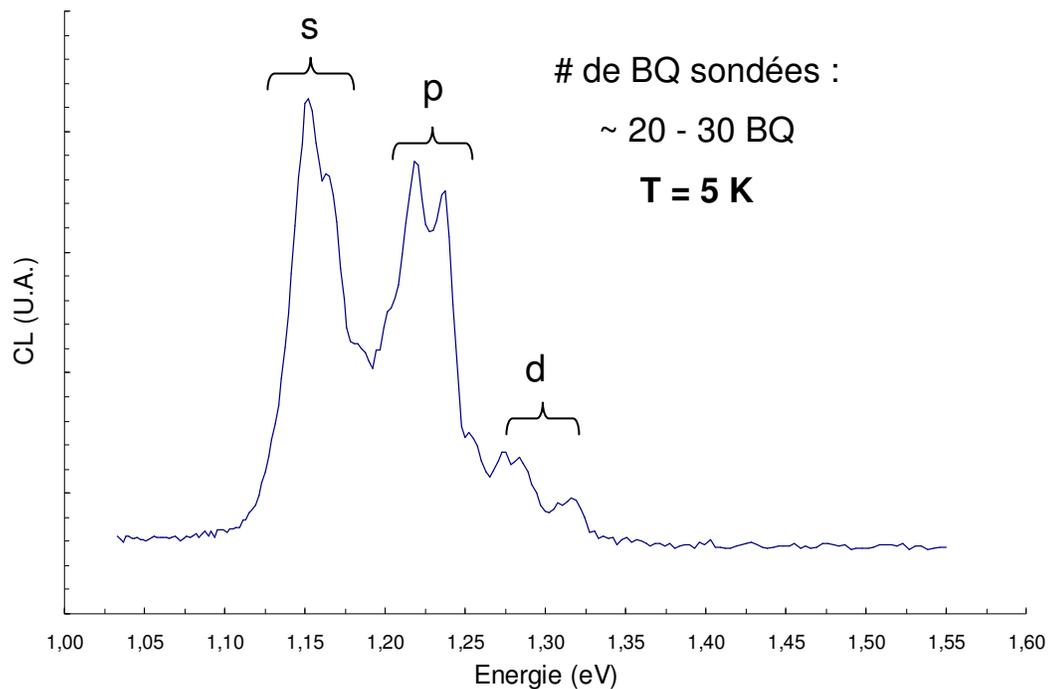


Figure 3.12 : Spectre CL sur un méso de 800 nm. La réduction de la largeur des pics et la perte du profil gaussien montrent qu'on est parvenu, en partie, à s'affranchir de l'élargissement inhomogène.

provient des recombinaisons entre porteurs sur les niveaux d_e et d_h . Ce pic n'apparaissait pas avant dans les spectres de CL. Ceci indique que la densité de porteurs par BQ est maintenant plus élevée. On peut expliquer cette augmentation en disant que le phénomène de d'augmentation du volume d'excitation à cause de la diffusion par le matériau est limité par le fait que le méso est plus petit que le volume d'excitation. Le volume d'excitation suite à l'isolation par les mésas se limite donc essentiellement au méso lui-même. Si le volume d'excitation est plus faible, et que la puissance d'excitation est similaire, il est alors logique de croire que la densité des porteur créés sera plus grande, d'où la présence d'un pic "d". Les conditions du microscope utilisées pour ce spectre sont :

Tableau 3.2 Conditions du microscope électronique (spectres CL après l'isolation)

Tension d'accélération	5 KeV
Ouverture du diaphragme	120 μm
Courant d'échantillon (mode « high current »)	~ 9 nA
Tension d'extraction	4 KeV

Un autre spectre de CL a été enregistré sur un méso de 300 nm de diamètre. Selon le tableau 2.1, cette taille de structure réduit le nombre de BQ sondées à 3,5 en moyenne. Nous évaluons donc que le spectre de la figure 3.13 est formé de l'émission d'un nombre de BQ compris entre 2 et 10. En plus du spectre provenant du méso de 300 nm, le spectre de la figure 3.5 a été reproduit (trait gris). La comparaison directe entre les spectres avant et après l'isolation des BQ est donc facile. Tout d'abord, on remarque que la structure sous-jacente aux gaussiennes "s, p, ..." est clairement visible. La technique d'isolation des BQ par gravure de nanomésas est donc fructueuse, car elle permet de s'affranchir de l'élargissement inhomogène des pics pour parvenir à détecter la structure fine du spectre de BQ. Évidemment, on constate que le spectre n'est toujours pas composé de très fines raies similaires aux spectres atomiques. La raison principale à cela est que le monochromateur utilisé n'est pas des plus performant. Sa résolution spectrale est de ± 2 nm environ, ce qui veut dire ± 2 meV dans la gamme d'énergie qui nous intéresse. La gaussienne "s" s'est subdivisée en trois pics principaux, alors que la gaussienne "p" semble former un doublet très rapproché. On n'observe pas de pic pour le niveau d sur ce spectre, contrairement à celui sur le méso de 800 nm. Comme ce pic était déjà

d'une faible intensité sur le spectre précédent et que cette intensité a encore diminué globalement pour le spectre du méso de 300 nm, alors il est fort possible que le pic "d" soit perdu dans le bruit de fond. Les conditions du microscope sont les mêmes que celles données pour le spectre de la figure 3.12.

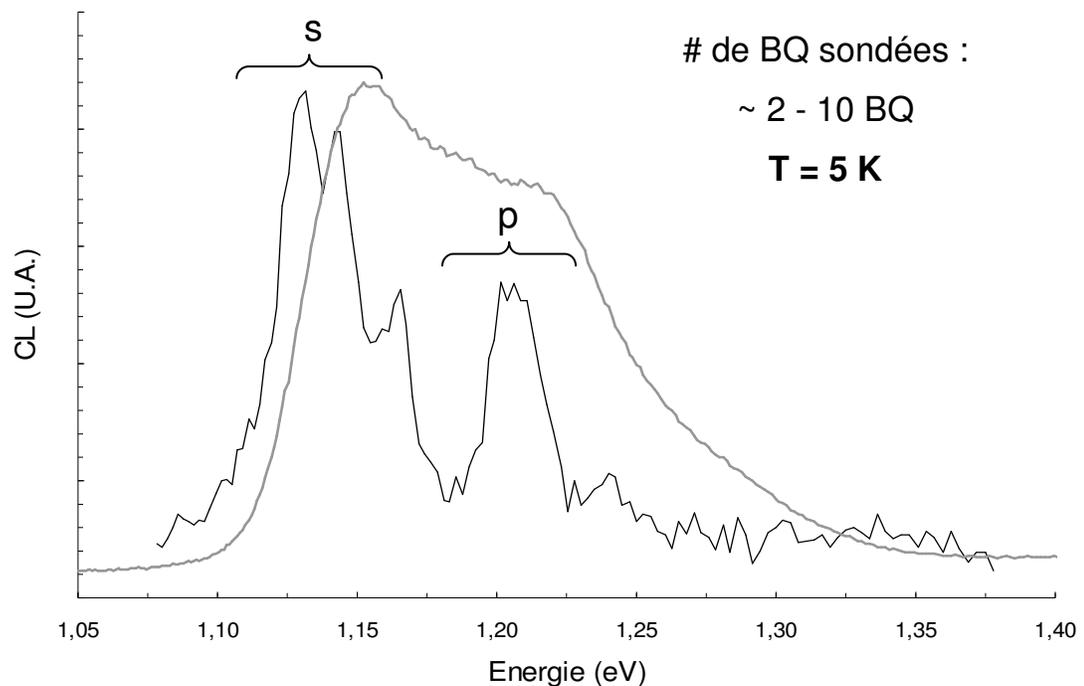


Figure 3.13 : Spectre CL sur un méso de 300 nm. Le nombre de BQ sondées a été réduit à une valeur de l'ordre de l'unité, ce qui était notre objectif. La structure sous-jacente aux gaussiennes "s, p, ..." est clairement visible. Le trait en gris est une reproduction du spectre de la figure 3.5.

3.3 Imagerie de la CL sur des nanomésas

Jusqu'à présent, les résultats de spectroscopie de la CL sont intéressants, mais ces résultats auraient aussi pu être obtenus à l'aide d'un montage de micro-PL possédant une grande sensibilité de détection puisqu'on a montré à la section 3.1.2 l'équivalence entre la spectroscopie de la PL et de la CL. Le fait de faire les expériences de CL dans un microscope

électronique permet, en plus de la spectroscopie, de faire l'imagerie CL. En effet, lorsque le microscope est utilisé en mode normal, il construit une image de l'échantillon en faisant correspondre le signal des électrons secondaires détectés à chacun des points balayés par le faisceau. Il est alors très simple, avec le même appareil, de construire une image équivalente, mais dans laquelle le signal détecté est celui du PMT, c'est-à-dire la cathodoluminescence. On obtient alors une "carte" montrant la provenance et l'intensité de la CL. L'imagerie CL s'ajoute donc à la spectroscopie pour permettre une analyse plus poussée de l'échantillon.

La figure 3.14 montre l'image CL obtenue sur un méso de 800 nm de diamètre. En fait, le microscope permet de visualiser simultanément l'image produite par la détection des électrons secondaire (image MEB conventionnelle, à droite sur cette figure) et l'image produite par la CL (à gauche). On voit très bien sur cette image que l'isolation des BQ est parfaitement réussie puisqu'il n'y a pas de CL émise en dehors du méso.

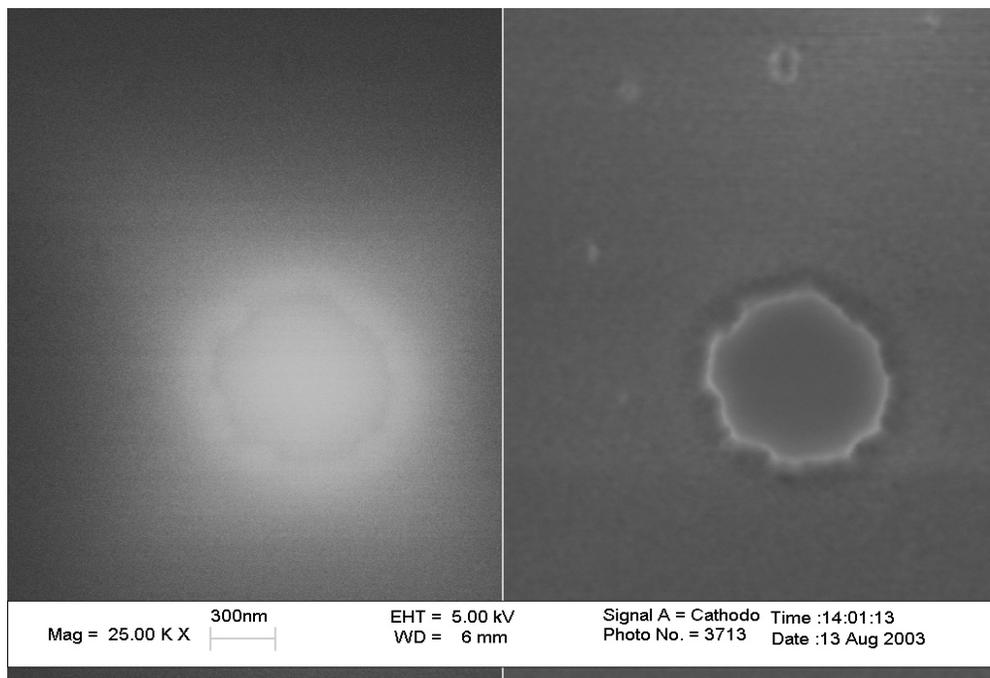


Figure 3.14 : Image CL sur un méso de 800 nm. La partie de droite de l'image est une micrographie MEB, alors que la partie de gauche montre la provenance de la CL. Comme la CL provient des BQ, seul le méso est illuminé.

L'hypothèse du volume d'excitation limité au méso émise précédemment est cohérente avec le résultat de la figure 3.14. Bien que la création d'une paire électron-trou en dehors du méso suivie par la relaxation des porteurs à l'intérieur des BQ du méso explique aussi ce résultat.

Il est aussi possible de combiner en quelque sorte l'imagerie et la spectroscopie de la CL. La figure 3.15 en est un bel exemple où l'image CL est formée à partir du signal lumineux détecté suite à son passage à travers le monochromateur. La lumière détectée est donc monochromatique. Bien entendu, on choisit la longueur d'onde transmise par le monochromateur en correspondance avec un des pics du spectre CL sur la même structure. Dans ce cas-ci, l'image CL provient d'un méso de 800 nm (le même que celui de la figure 3.14) et la longueur d'onde choisie est 1002 nm (1,24 eV). Cette longueur d'onde (ou énergie) correspond à la structure de droite à l'intérieur de l'accolade "p" sur le spectre de ce méso présenté à la figure 3.12.

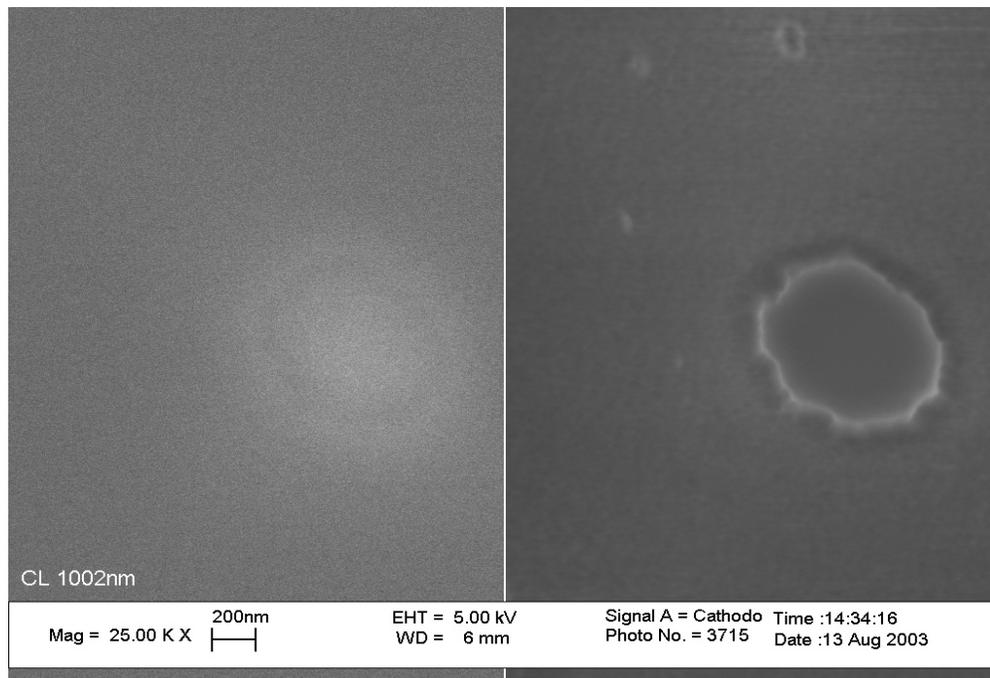


Figure 3.15 : Image CL monochromatique sur un méso de 800 nm. Cette image constitue en quelque sorte une combinaison de la spectroscopie et l'imagerie CL. L'image CL est obtenue à une longueur d'onde (1002 nm = 1,24 eV) fixée par le monochromateur et correspondant à un pic sur le spectre de la figure 3.12.

L'image CL monochromatique obtenue est à toute fin pratique identique à l'image panchromatique de la figure 3.14, sauf bien entendu au niveau de l'intensité qui est beaucoup moindre puisqu'on fait passer la lumière dans le monochromateur. Il aurait été intéressant de voir la CL se concentrer d'un côté du méso pour cette longueur d'onde, puis dans une autre région pour une autre longueur d'onde. Cette observation aurait pu nous permettre d'affirmer que la BQ émettant ce pic dans le spectre est localisée à tel endroit sur le méso. Compte tenu du résultat, il est fort probable que le pic situé à 1,24 eV sur le spectre provient de plusieurs BQ répartie sur tout le méso.

Une image CL panchromatique a aussi été obtenue sur les méso de 300 nm de diamètre. Avant d'observer un méso en particulier, nous avons fait une image CL à faible grossissement sur le réseau de méso de 300 nm. Cette image apparaît à la figure 3.16. Du côté micrographie MEB, on ne distingue pas le réseau de méso. On peut seulement voir difficilement l'inscription du diamètre nominal de méso. Par contre, du côté de l'image CL, on perçoit très bien le réseau, car chaque méso émet une CL intense alors que le reste de l'échantillon est plus sombre. À vrai dire, chaque méso n'émet pas nécessairement une forte intensité lumineuse, certains sont plus lumineux que d'autres, et il y a même certains méso qui n'émettent pas de CL. Ce genre d'image peut être très utile pour mesurer le degré d'uniformité atteint sur une grande surface (on peut concevoir jusqu'au mm^2) lors de la croissance de l'échantillon. Cette uniformité est souhaitable, mais difficile à réaliser. Dans notre cas, l'uniformité sur une surface de $100 \mu\text{m}^2$ est bonne car il n'y a pas de méso qui émet considérablement plus que son voisin. L'échantillon sondé est donc de très bonne qualité. Il existe sur l'image des débris microscopiques qui masquent certains méso, et d'autres qui émettent de la CL. Ces résidus sont assurément des artefacts, ils ne sont pas propre à l'échantillon, mais proviennent d'une légère contamination d'origine inconnue probablement survenue lors des manipulations. Le fait que certains méso n'émettent pas de CL ne traduit probablement pas une absence de BQ sur ce méso. En effet, dans l'hypothèse où un méso ne contiendrait pas de BQ, les charges créées dans ce méso pourraient tout de même relaxer vers le niveau de moindre énergie à l'intérieur de la couche de mouillage 2D qui recouvre tout l'échantillon. Ensuite, ces charges se recombineraient en émettant de la CL. L'absence de CL provenant d'un méso est probablement

due à la présence de défauts cristallins ou d'impuretés dans ce mésa. Ces défauts ou ces impuretés introduisent des niveaux d'énergie profondément dans la bande interdite (centre profond dans le gap). Ces nouveaux états permis favorisent souvent la recombinaison non-radiative des paires électron-trou, ce sont des pièges non-radiatifs.

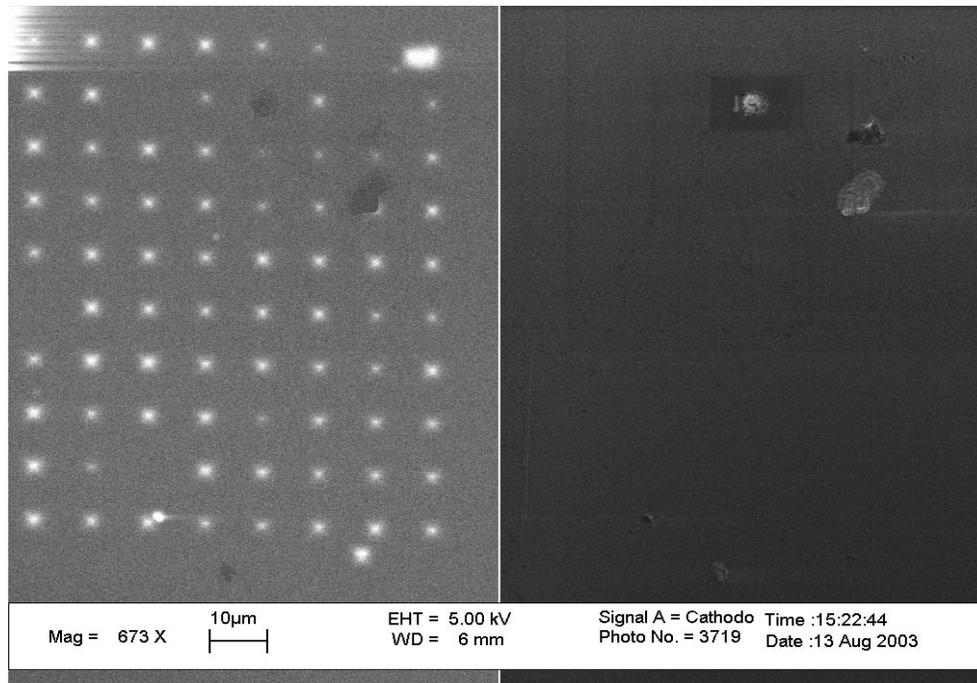


Figure 3.16 : Image CL sur un réseau de mésas de 300 nm. La luminescence des BQ dans chaque mésa indique très bien la position de ce dernier. Certains mésas émettent moins de CL à cause des centre non-radiatifs dus aux défauts.

Suite à l'observation du réseau de mésa, nous avons augmenté considérablement la magnification pour sonder un seul mésa de 300 nm. Comme il a déjà été mentionné, ce mésa contient moins de dix BQ. L'image CL résultante est présentée à la figure 3.17. Le petit P du côté CL indique que l'image est panchromatique. Le résultat observé est particulièrement surprenant. On note que la luminescence est surtout concentré en périphérie du mésa plutôt qu'au centre. L'origine de ce phénomène est incertaine et demande des mesures et analyses supplémentaires. Contentons-nous seulement d'énoncer quelques hypothèses. Il est possible que l'interface créé lors de la gravure du mésa entraîne une courbure des bandes de sorte qu'il

existe une zone circulaire d'énergie minimale située autour du méso et qui favorise la probabilité de présence des charges à cet endroit. Une plus grande concentration veut dire une plus grande émission, ce qui peut expliquer le résultat. Une autre explication possible fait intervenir des niveaux d'énergie dans la bande interdite dus aux défauts et impuretés introduits au moment de la gravure du méso. Ces niveaux peuvent jouer le rôle de centre de recombinaison radiative. Si le temps de recombinaison associé à ces centres est plus court que celui associé à une recombinaison se produisant au centre du méso, alors le taux de recombinaison au bord du méso sera supérieur, d'où une plus grande intensité émise. La troisième explication plausible est lié à l'épaisseur de la couche de recouvrement. Si cette dernière, à cause du profil de la gravure, est plus mince sur les côtés qu'au centre du méso, alors il est possible que l'excitation soit plus forte sur les bord par rapport au centre. Quoi qu'il en soit, rappelons que ces hypothèses demandent plus de travaux pour être vérifiées.

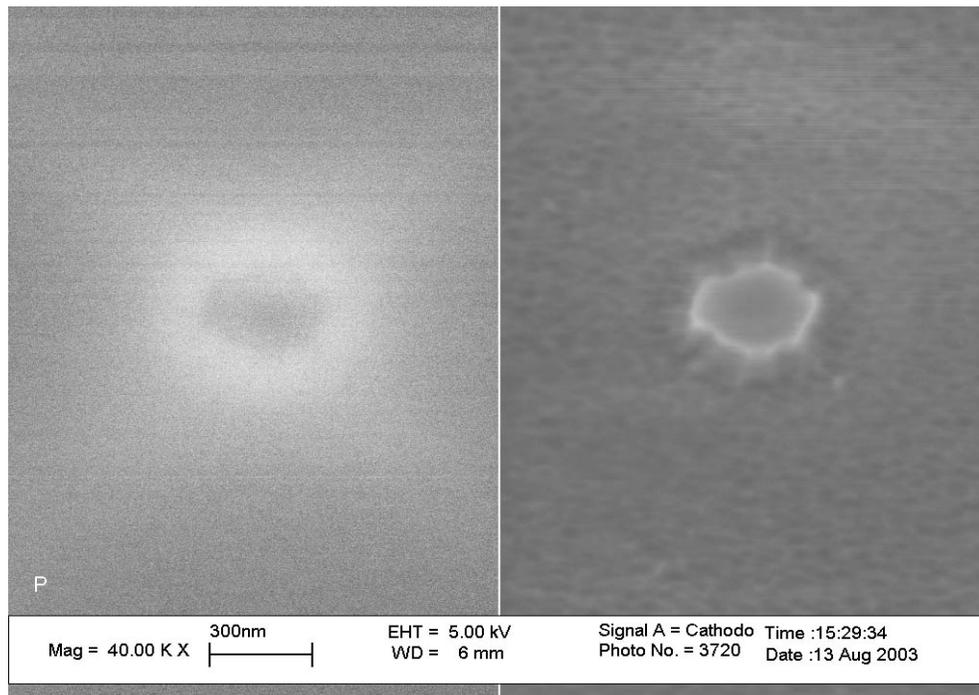


Figure 3.17 : Image CL sur un méso de 300 nm. La concentration de la CL en périphérie du méso est mal comprise. Notez la résolution spatiale de l'ordre de la centaine de nm pour l'image CL.

La figure 3.17 démontre bien une autre caractéristique importante liée à l'imagerie de la luminescence. En effet, on observe sur cette image un contraste important de CL sur une distance d'environ 100 nm. Cette résolution spatiale est remarquable. Évidemment, la résolution est toujours environ un ordre de grandeur de moins que la taille du faisceau qui peut être aussi faible que 10 nm, mais il faut se souvenir que cette résolution est limitée par la diffusion du faisceau à l'intérieur de la couche de recouvrement. Il doit donc être possible d'améliorer la résolution spatiale en utilisant un échantillon fait sur mesure pour la CL, c'est-à-dire qu'il devrait posséder une couche de recouvrement inférieure à 35 nm.

3.4 Remarques générales sur les techniques CL

Ce que les résultats précédents ont montré, en plus de contenir des informations sur les propriétés des BQ, c'est que les techniques de caractérisation d'un matériau à l'aide de la CL sont très avantageuses. La résolution spatiale pour l'imagerie CL atteint 100 nm et on imagine qu'il est possible de faire encore mieux. La résolution et la sensibilité à atteindre sont celles permettant d'identifier la luminescence d'une BQ unique sur une image à une longueur d'onde fixée, et ainsi pouvoir attribuer chaque structure spectrale à une BQ localisée précisément. La possibilité de balayer de grandes surfaces à l'aide du faisceau, comme à la figure 3.16, est aussi une force majeure de la CL. Cette option est hors d'atteinte de la micro-PL et elle permet d'étudier la dynamique de la croissance épitaxiale via la mesure de l'uniformité d'un échantillon. Un autre avantage offert est celui de la double détection. Les images présentant d'un côté la CL et de l'autre une micrographie MEB permettent à la fois d'observer la géométrie de la structure et de caractériser ses propriétés optiques. Le MEB équipé pour la CL devient un outil intégré d'observations microscopiques précises et de caractérisation optique des échantillons, aucun autre système ne permet cela. Aussi, étant donné la très petite longueur d'onde des électrons, et de la qualité des lentilles électromagnétiques des microscopes modernes, il est possible d'obtenir une taille de sonde de 10 nm au contact avec l'échantillon. Il faut déployer des efforts considérables pour obtenir une sonde dix fois plus grande avec un faisceau laser. Bien entendu, la principale contrainte à laquelle est soumise la technique CL

provient du fait que la couche de recouvrement ne sera jamais transparente aux électrons, contrairement aux photon pour la PL. Cette couche diffuse les électrons et limite la résolution spatiale.

CONCLUSION

Pour résumer, rappelons que cette étude a permis d'approfondir d'avantage la compréhension générale de la structure électronique des BQ. En effet, des BQ auto-assemblées d'InAs/GaAs ont été caractérisées par l'imagerie de la CL ainsi que la spectroscopie de la PL et de la CL. Les spectres de PL montrent que l'émission due aux BQ est composée de multiples pics, ce qui prouve le caractère 0D des îlots d'InAs sondés. En comparant directement des spectres de PL aux spectres CL d'un même échantillon, nous avons pu montrer que les deux techniques donnent des résultats équivalents, malgré un mode d'excitation très différent. Le nombre de porteurs créés et capturés par BQ est donc semblable et la dynamique de ces mêmes porteurs est similaire pour les deux techniques. Elles sont donc complémentaires et les résultats issus des deux techniques peuvent être combinés.

En ce qui concerne l'isolation des BQ, deux techniques d'isolation ont été mises en application. La première, l'isolation par des nano-masques d'aluminium, a donné des résultats décevants. Nous n'avons pas été en mesure de récolter un signal PL significatif lorsque la taille de l'ouverture était encore de quelques micromètres, ce qui est loin d'être suffisamment petit pour isoler une BQ unique. Par contre, la technique de gravure de nanomésas a porté fruit. Nous avons en effet été en mesure d'isoler et de sonder en CL, sur un méso de 300 nm de diamètre, un nombre de BQ évalué entre 2 et 10.

Le nombre très réduit de BQ sondées nous a permis de nous affranchir de l'élargissement inhomogène et de mettre en évidence la structure sous-jacente aux gaussiennes observées initialement dans les spectres de CL. Nous avons aussi enregistré des images de CL de résolution sub-micronique (~ 100 nm), tant panchromatique que monochromatique, qui montrent que toute la luminescence provient uniquement des mésas. Il est même possible de faire de l'imagerie CL sur de grandes surfaces afin de sonder l'uniformité de l'échantillon. Ces

techniques de spectroscopie et d'imagerie CL, rendues possibles grâce à un MEB bien équipé, sont des outils de caractérisation et d'observation qui possèdent plusieurs forces et avantages. En somme, l'imagerie et la spectroscopie de la CL sont de puissantes techniques, peu utilisées à ce jour, pour l'analyse structurale et spectrale des BQ.

Bien entendu, il est toujours possible d'améliorer un outil déjà performant. Entre autre, la résolution spectrale du monochromateur commence à être un facteur limitant pour les études de spectroscopie de la CL. Il serait possible d'amener la lumière émise par l'échantillon vers le monochromateur à l'aide d'une fibre optique, bien que cette solution génère de nouveaux problèmes liés à la fibre optique elle-même.

Du côté des perspectives concernant l'isolation et la caractérisation de BQ uniques, il serait intéressant de diminuer encore la taille des mésas pour atteindre un régime où il y a, en moyenne, moins d'une BQ par méso. Une étude portant sur l'effet des niveaux d'interface des mésas sur les propriétés optiques des mésas est aussi suggérée. De plus, comme une technique permettant de s'affranchir de l'élargissement inhomogène a finalement été mise au point, on peut maintenant songer à mesurer de légers décalages dans l'énergie de transition dus aux effets à plusieurs corps (complexes multiexcitoniques). Avec des échantillons adéquats, il serait aussi possible de sonder le couplage par effet tunnel entre deux BQ très rapprochées.

Il existe donc une multitude d'avenues possibles pour la poursuite de ces travaux. Ces derniers, s'ils sont menés à terme, pousseront encore un peu plus loin notre connaissance de ces structures nanométriques si captivantes que sont les boîtes quantiques. Leur introduction subséquente au cœur de nombreux appareils basés sur des technologies de pointe ne fait aucun doute dans l'esprit de ceux qui ont un jour contribué à l'étude des boîtes quantiques. Comme quoi la réduction des dimensions peut mener tout droit vers l'ouverture de nouveaux horizons.

Bibliographie

- [1] M.A. Reed, R.T. Bate, K. Bradshaw, W.M. Duncan, W.M. Frensley, J.W. Lee et H.D. Smith, *J. Vac. Sci. Tech. B*, **4**, p. 358 (1986)
- [2] L. Jacak, P. Hawrylak, et A. Wójs, *Quantum Dots*, Springer-Verlag, Berlin (1998)
- [3] T. Chakraborty, *Quantum Dots: A Survey of the Properties of Artificial Atoms*, Elsevier Science (1999)
- [4] E Borovitskaya *et al.*, *Quantum Dots*, World Scientific, Singapour (2002)
- [5] D. Bimberg, M. Grundman, et N. N. Ledentsov, *Quantum Dot Heterostructures*, John Wiley & Sons, New York (1999)
- [6] S. Mitsuru *et al.*, *Self Assembled InGaAs/GaAs Quantum Dots*, coll. Semiconductors and Semimetals, Academic Press, New York (1999)
- [7] S. Fafard, H.C. Liu, Z.R. Wasilewski, J. McCaffrey, M. Spanner, S. Raymond, C. Ni. Allen, K. Hinzer, J. Lapointe, C. Struby, M. Gao, P. Hawrylak, C. Gould, A. Sachrajda et P. Zawadzki, *SPIE proc.*, **4078**, p.100 (2000)
- [8] P. Petroff, A. Lorke et A. Imamoglu, *Physics Today*, **54** (no.5), p. 46 (2001)
- [9] P.M. Petroff et G. Medeiros-Ribeiro, *Material Research Society Bulletin*, **21**, p. 50 (1996)

- [10] N. Perret, D. Morris, L. Franchomme-Fossé et R. Côté, *Physical Review B*, **68**, p.5092 (2000)
- [11] M. Bayer, G. Ortner, O. Stern, A. Kuther, A. A. Gorbunov, A. Forchel, P. Hawrylak, S. Fafard, K. Hinzer, T. L. Reinecke, S. N. Walck, J. P. Reithmaier, F. Klopff, et F. Schäfer, *Physical Review B*, **65**, p.195 315 (2002)
- [12] E. Dekel, D. Gershoni, E. Ehrenfreund, J.M. Garcia et P.M. Petroff, *Physical Review B*, **61**, p. 11 009 (2000)
- [13] R. Leon, P. M. Petroff, D. Leonard et S. Fafard, *Science*, **267**, p. 1966 (1995)
- [14] Y. Tang, D. H. Rich, I. Mukhametzhanov, P. Chen et A. Madhukar, *Journal of Applied Physics*, **84**, p. 3342 (1998)
- [15] Pour un développement similaire à la section 1.1.1 et plus détaillé, voir [6] p.5-10
- [16] P. Hawrylak, *Physical Review B*, **60**, p.5597 (1999)
- [17] J.-Y. Marzin et G. Bastard, *Solid State Communication*, **92**, p. 437 (1994)
- [18] A. Wójs, P. Hawrylak, S. Fafard, et L. Jacak, *Physical Review B*, **54**, p.5604 (1996)

- [19] P. Hawrylak, G.A. Narvaez, M. Bayer et A. Forchel, *Physical Review Letters*, **85**, p.389 (2000)
- [20] E. Dekel, D. Gershoni, E. Ehrenfreund, D. Spektor, J.M. Garcia et P.M. Petroff, *Physical Review Letters*, **80**, p. 4991 (1998)
- [21] L. Landin, M.S. Miller, M.-E. Pistol, C.E. Pryor et L. Samuelson, *Science*, **280**, p.262 (1998)
- [22] E. Dekel, D.V. Regelman, D. Gershoni, E. Ehrenfreund, W.V. Schoenfeld et P.M. Petroff, *Physical Review B*, **62**, p. 11 038 (2000)
- [23] K. F. Karlsson, E.S. Moskalenko P.O. Holtz, B. Monemar, W.V. Schoenfeld, J.M. Garcia et P.M. Petroff, *Applied Physics Letters*, **78**, p. 2952 (2001)
- [24] K.H. Schmidt, G. Medeiros-Ribeiro, U. Kunze, G. Abstreiter, M. Hagn et P.M. Petroff, *Journal of Applied Physics*, **84**, p. 4268 (1998)
- [25] S. Fafard et C. Ni. Allen, *Applied Physics Letters*, **75**, p. 2374 (1999)
- [26] D. Leonard, K. Pond, P.M. Petroff, *Physical Review. B*, **50**, p. 11 687 (1994)
- [27] S. Fafard, Z.R. Wasilewski, C.N. Allen, N.D. Picard, P.G. Piva, J. P. McCaffrey, *Superlattices and Microstructures*, **25**, p. 87 (1999)

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : THÉORIE	4
1.1 SPECTRE D'ÉNERGIE ET DENSITÉ D'ÉTAT D'UN ÉLECTRON DANS UNE BOÎTE 0D	4
1.1.1 <i>Cas simple : puits de potentiel infini</i>	5
1.1.2 <i>Cas réel : BQ hémisphérique</i>	9
1.2 STRUCTURE DE BANDE.....	12
1.3 ÉLARGISSEMENT INHOMOGÈNEE	14
CHAPITRE 2 : MÉTHODE EXPÉRIMENTALE.....	15
2.1 DESCRIPTION DES MATÉRIAUX	15
2.1.1 <i>Différentes techniques de fabrication des BQ</i>	15
2.1.2 <i>Croissance épitaxiale de BQ par MBE en mode Stranski-Krastanov</i>	16
2.2 NANOFABRICATION	18
2.2.1 <i>Gravure de masques d'aluminium</i>	19
2.2.2 <i>Gravure de mésas</i>	23
2.3 MONTAGES EXPÉRIMENTAUX	26
2.3.1 <i>La photoluminescence</i>	26
2.3.2 <i>La cathodoluminescence</i>	29
CHAPITRE 3 : RÉSULTATS.....	33
3.1 SPECTRES DE PL ET ISOLATION PAR MASQUE D'AL.....	33
3.1.1 <i>Spectres de PL avant l'isolation des BQ</i>	33
3.1.2 <i>Spectres de PL sur des ouvertures dans un nanomasque</i>	35
3.2 SPECTRES DE CL ET ISOLATION PAR NANOMÉSA	39
3.2.1 <i>Spectres de CL avant l'isolation des BQ</i>	39
3.2.2 <i>Caractérisation des nanomésas</i>	41
3.2.3 <i>Spectres de CL sur des nanomésas</i>	46
3.3 IMAGERIE DE LA CL SUR DES NANOMÉSAS	48
3.4 REMARQUES GÉNÉRALES SUR LES TECHNIQUES CL	54
CONCLUSION.....	56
BIBLIOGRAPHIE	58

