



**HAL**  
open science

# Interférences Raman et Nanostructures

Maximilien Cazayous

► **To cite this version:**

Maximilien Cazayous. Interférences Raman et Nanostructures. Physique [physics]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2002. Français. NNT: . tel-00001850

**HAL Id: tel-00001850**

**<https://theses.hal.science/tel-00001850>**

Submitted on 21 Oct 2002

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

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

# THÈSE

présentée

devant l'Université Paul Sabatier de Toulouse (Sciences)

en vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ

Spécialité : Physique de la Matière

Label européen

par

Maximilien CAZAYOUS

## INTERFERENCES RAMAN ET NANOSTRUCTURES

Soutenue le 27 septembre 2002 devant la commission d'examen

M. Colocci, Professeur, Univ. de Florence, Italie	rapporteur
J. M. Calleja, Professeur, Univ. Autonoma de Madrid, Espagne	rapporteur
D. Le-Si Dang, Directeur de Recherches, LSP, Univ. J. Fourier Grenoble	
C. Delalande, Professeur, LPMC, ENS Paris	président du jury
R. Carles, Professeur, LPST, Univ. P. Sabatier Toulouse	
J. Groenen, Maître de conférence, LPST, Univ. P. Sabatier Toulouse	directeur de thèse

Laboratoire de Physique des Solides, UMR 5477, CNRS  
IRSAMC, Université Paul Sabatier, Toulouse



*Le poëte est semblable au prince des nuées  
Qui hante la tempête et se rit de l'archer ;  
Exilé sur le sol au milieu des huées,  
Ses ailes de géant l'empêchent de marcher.*

extrait de l'Albatros de Charles Baudelaire (1810-1890).



# Résumé

Les structurations de la matière à l'échelle nanométrique ont ouvert de larges champs d'étude. L'analyse des propriétés structurales des nanostructures, de leur degré d'organisation ainsi que leur influence sur les propriétés électroniques représentent actuellement un défi de première importance. Pour accéder à ces informations, il est nécessaire de faire appel à un ensemble de techniques expérimentales et numériques souvent complexes dans leur mise en oeuvre.

Dans cette contribution, nous étudions l'organisation et le confinement électronique dans des multiplans de boîtes quantiques, en nous appuyant à la fois sur une étude expérimentale et un travail de modélisation. Les interférences Raman, observées dans la gamme des phonons acoustiques, résultent de l'interaction entre ces derniers et les états électroniques localisés dans les nanostructures. Parce qu'ils explorent une gamme allant de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres, les phonons acoustiques représentent une sonde particulièrement efficace pour l'étude des nanosystèmes. Les interférences Raman utilisent leur sensibilité pour la mesure des propriétés structurales et électroniques. Elles permettent de mesurer les effets de corrélation verticale et latérale dans les multiplans de boîtes quantiques. Nous avons développé un modèle général dont le domaine d'application s'étend des systèmes contenant quelques plans au super-réseaux. En utilisant l'analyse de Fourier des interférences, on détermine la fonction d'auto-corrélation de la densité de probabilité électronique selon l'axe de croissance. Sensible à la taille et à la forme de la densité électronique, les interférences Raman ouvrent la voie à une imagerie optique de la densité électronique.



# Abstract

The control of matter at the nanometer length scale opens a wide field of studies. The determination of the nanostructure structural properties, their organization rate and the influence of these parameters on their electronic properties remain a foremost challenge. To obtain these data, one usually requires a set of experimental and numerical techniques often complicated to implement.

In this work, we study the organization and the electronic confinement in quantum dot multilayers combining experiments and modelisations. Raman interferences observed in the frequency range of acoustic phonons originate in the interaction between acoustic waves and electronic states confined in quantum dots. These interferences are an efficient tool to investigate structural and electronic properties of nanostructures, on length scales ranging from a few to a few hundreds of nanometers. Raman interferences use it to measure the structural and electronic properties. Thus, the vertical and in-plane organization can be determined in quantum dot multilayers. We have developed a general model with an application field, extending from structures with a few quantum dot layers to superlattices. Using the Fourier transform of the Raman interferences, we measure the autocorrelation function of the electronic density along the growth axis. Sensitive to the dimensions and the distribution of the electronic density, Raman interferences lead the way for the optic investigation of the electronic density.





# Remerciements

Ma profonde reconnaissance va à J. Groenen, mon directeur de thèse. Pendant les trois ans que nous avons passé ensemble, j'ai pu apprécier sa rigueur, sa créativité et l'abnégation avec laquelle il a encadré ce travail. Sa pédagogie talentueuse m'a permis d'apprécier les subtilités de ce domaine. Doué de qualités humaines, travailler à ses côtés fut un plaisir chaque jour renouvelé par la confiance qu'il m'a témoignée. Il a su tracer un chemin d'exigence que me servira de guide. Je lui adresse tous mes sentiments amicaux.

Je remercie le Professeur R. Carles pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire, pour ses conseils rayonnants et stimulants et pour sa passion de l'aventure scientifique qu'il sait y insuffler. Je lui souhaite de prendre énormément de plaisirs dans ses nouvelles fonctions.

J'exprime aussi tous mes remerciements à A. Zwick sans lequel les expériences d'interférences Raman ne seraient restées que des expériences numériques. Sa parfaite connaissance du T800 nous a permis de réaliser des mesures basses fréquences de très haute qualité. Je le remercie de m'avoir transmis une part de son savoir faire.

Mes remerciements vont également au Professeur A. Mlayah et à J. R. Huntzinger pour avoir été les précurseurs dans cette thématique et m'en avoir transmis la vision.

Cette contribution n'aurait pu voir le jour sans le concours de nombreuses collaborations, sans les compétences et la réactivités des différentes équipes qui y ont participées. Je tiens à remercier :

O. G. Schmidt, U. Denker et K. Eberl du Max-Planck-Institut für Festkörperforschung de Stuttgart (Allemagne) pour leur maîtrise de la croissance des systèmes Ge/Si qui nous a permis de mettre en évidence par interférence Raman la corrélation verticale des boîtes quantiques.

S. Christiansen et H. P. Strunk de l'Institut für Werkstoffwissenschaften-Mikrocharakterisierung d'Erlangen (Allemagne) pour les images de microscopie électronique et la précision de leur mesure des paramètres structuraux.

J. L. Bischoff et D. Dentel du Laboratoire de Physique et de Spectroscopie Electronique (UMR 7014) de la Faculté des Sciences et Techniques de Mulhouse pour la qualité de leur collaboration sur le système Ge/Si sans

laquelle nous n'aurions pas pu obtenir les échantillons parfaitement adaptés à nos travaux.

N. Bertru, C. Paranthoen et O. Dehaese du Laboratoire de Physique des Solides de l'Institut National des Sciences Appliquées de Rennes pour les échantillons de boîtes quantiques InAs/InP qui ont éprouvé le modèle.

M. Gendry du Laboratoire d'Electronique, Optoélectronique et Micro-systèmes (LEOM) de l'Ecole Centrale de Lyon pour les fils quantiques InAs/AlInAs qui nous ont conduit à tester la sensibilité des interférences Raman à la nature de l'ordre vertical et pour les discussions qui s'en sont suivis.

Je remercie également le Professeur M. Colocci pour son accueil chaleureux au sein du European Laboratory for Non-Linear Spectroscopy (LENS) de Florence (Italie). Dans cette cité du savoir culturel, ce séjour dans l'équipe dynamique de V. Emiliani et F. Intonti m'a enrichi des techniques expérimentales de champ proche optique.

Mes remerciements vont à l'ensemble des membres du Laboratoire de Physique des Solides pour l'ambiance chaleureuse propice au travail qu'ils savent y développer. Qu'aucun d'entre eux ne se dépare de ses qualités et défauts sources de relations humaines intenses.

Mon attachement va à mes amis sans lesquels je serais autres : A Lydia pour être ma préférée, A Alain et Eric parce qu'ils sont mes frères.

Que mes parents trouvent ici les marques de mon éternelle affection : A ma mère pour m'avoir construit, A mon père pour avoir été là quand il le fallait, A ma manou pour la force de son courage, A ma mamie pour m'avoir longtemps accompagné, A René, Angel et André mes grand-pères.

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>Un monde nanométrique</b>	<b>15</b>
2.1	Structuration à l'échelle nanométrique . . . . .	15
2.1.1	Nano-génèse . . . . .	16
2.1.2	Organisation latérale et verticale . . . . .	17
2.2	Outils d'analyse . . . . .	18
2.3	La diffusion Raman . . . . .	20
2.3.1	Principe . . . . .	21
2.3.2	Approche classique . . . . .	21
2.3.3	Les phonons . . . . .	22
2.3.4	Approche quantique . . . . .	23
2.3.5	Effet de la réduction de la dimensionnalité . . . . .	25
2.3.6	Dispositif expérimental . . . . .	26
<b>3</b>	<b>Interférences Raman</b>	<b>29</b>
3.1	Expérience . . . . .	29
3.2	Les mathématiques de la physique . . . . .	34
3.2.1	Interaction électron-phonon . . . . .	34
3.2.2	Interaction électron-phonon acoustique . . . . .	36
3.2.3	Modélisation bidimensionnelle . . . . .	37
3.3	La physique des mathématiques . . . . .	40
3.3.1	Simulations . . . . .	40
3.3.2	Mise à l'épreuve . . . . .	43
3.4	Retour vers le réel . . . . .	46
3.4.1	Principe . . . . .	47
3.4.2	Mise en oeuvre . . . . .	48
<b>4</b>	<b>L'ordre en mesures</b>	<b>51</b>
4.1	Modélisation tridimensionnelle . . . . .	51
4.2	Simulations . . . . .	53

4.3	Ordre vertical . . . . .	55
4.3.1	Echantillons . . . . .	55
4.3.2	Contraste d'interférences Raman . . . . .	57
4.3.3	Contraste résiduel . . . . .	62
4.3.4	Mesure de la distance entre plans . . . . .	65
4.4	Ordre latéral et vertical . . . . .	68
4.4.1	Echantillons . . . . .	68
4.4.2	Quinconce . . . . .	69
4.5	De quelques plans au super-réseau . . . . .	74
4.5.1	Modèle de Rytov . . . . .	74
4.5.2	Origine des doublets . . . . .	77
4.5.3	Simulations et confrontation avec le modèle de Rytov . . . . .	81
4.5.4	Simulations et confrontation avec l'expérience . . . . .	85
4.5.5	Hors résonance? . . . . .	89
4.6	Effets de surface . . . . .	91
<b>5</b>	<b>Imagerie des états électroniques</b>	<b>95</b>
5.1	Extension spatiale . . . . .	95
5.1.1	Confinement 3D . . . . .	95
5.1.2	Signature du confinement 3D . . . . .	96
5.1.3	Extension spatiale des états . . . . .	98
5.2	Nature des états . . . . .	102
5.2.1	Etats excités . . . . .	102
5.2.2	Boîtes quantiques et couche de mouillage . . . . .	103
<b>6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>115</b>
<b>A</b>	<b>Liste des publications</b>	<b>123</b>

# 1 Introduction

Les progrès actuels dans le domaine de l'élaboration permettent de structurer artificiellement la matière aux échelles nanométriques. Les boîtes quantiques semi-conductrices sont des entités de taille nanométrique dans lesquelles les porteurs de charges sont confinés dans les trois directions de l'espace. La quantification des niveaux électroniques dans ces nano-objets les rendent analogues à des "atomes artificiels" aux paramètres variables (taille, forme, ...). La physique quantique a connu ses premiers succès en physique atomique. Les nanostructures couvrent une échelle intermédiaire située entre l'échelle atomique et l'échelle mésoscopique et ouvrent de nombreuses possibilités dans l'étude des phénomènes quantiquement cohérents à cette échelle. Susceptibles d'applications en nano-électronique, elles suscitent également un intérêt fondamental en réalisant des situations physiques modèles qui permettent d'explorer le rôle des interactions dans des situations quasi idéales. Le réseau atomique qui constitue et lie les nanostructures les distingue toutefois des atomes soulignant l'importance de l'interaction électron-phonon.

L'interaction électron-phonon, sensible aux propriétés électroniques et vibrationnelles, est au coeur du processus de diffusion Raman. La spectrométrie Raman en résonance apparaît comme une sonde optique privilégiée pour l'étude de ces propriétés. Les états électroniques confinés et localisés dans les nanostructures vont en particulier pouvoir interagir avec les phonons acoustiques. Possédant une longueur de cohérence spatiale de plusieurs centaines de nanomètres, le phonon acoustique lie entre eux les processus de diffusion Raman localisés dans chacune des boîtes quantiques. Cette cohérence quantique donne alors naissance à des interférences Raman. Dans le cadre naturel de la physique quantique, les interactions font intervenir les photons, les électrons et les phonons. Comme tout phénomène de diffusion cohérente, les interférences Raman s'écrivent sous la forme d'un facteur de structure et de forme sensibles respectivement à l'organisation spatiale des objets diffusants et à leur nature. L'organisation spatiale des boîtes quantiques devient

dés lors un paramètre accessible par une technique optique non destructive. D'autre part, la nature et l'extension de l'état électronique s'incarne dans une réalité mesurable au travers de l'analyse du facteur de forme.

Après avoir introduit dans un premier chapitre les systèmes étudiés et la diffusion Raman, nous expliciterons les interférences Raman sous la forme d'un facteur de structure et de forme au travers d'un exemple simple. Dans les deux chapitres suivants, nous nous consacrerons à l'analyse spécifique de ces deux facteurs.

# Chapitre 2

## Un monde nanométrique

### 2.1 Structuration à l'échelle nanométrique

Les physiciens de l'état solide ont toujours spéculé sur les propriétés physiques et même l'utilité de semiconducteurs qui n'existaient pas encore. Ils imaginèrent ainsi de structurer la matière aux échelles nanométriques, échelles auxquelles la physique classique cède le pas à la physique quantique. Aux dimensions inférieures à la longueur d'onde de De Broglie, les nanostructures présentent des propriétés radicalement différentes de celles d'un matériau massif. A partir des années 70 et pendant plus de vingt ans, les puits quantiques qui présentent un confinement unidimensionnel ont été l'objet d'études intenses. Les progrès des techniques de croissance ont permis d'aborder expérimentalement les systèmes quantiques à plus fort confinement. Si les fils quantiques confinent les porteurs dans deux directions de l'espace, les boîtes quantiques offrent le confinement ultime à trois dimensions. La structure de bandes des matériaux va s'en trouver profondément modifiée donnant naissance à de nouvelles propriétés électroniques et optiques. A titre d'exemple, la figure 2.1 illustre comment la densité d'états varie avec la dimensionalité du confinement. Dans le cas 0D, la discrétisation de la densité d'états entraîne, par exemple, une diminution des porteurs nécessaire à une inversion de population ce qui se traduit par un gain pour l'opto-électronique. De plus, les forces d'oscillateurs, qui sont distribuées sur toutes les énergies permises dans un solide massif, sont dès lors uniquement réparties entre les états discrets confinés. Ces propriétés liées au confinement sont déterminées par la taille des nanostructures. Les physiciens se sont donc attachés à rendre les nanostructures homogènes en taille. Il est nécessaire de surcroît d'élaborer



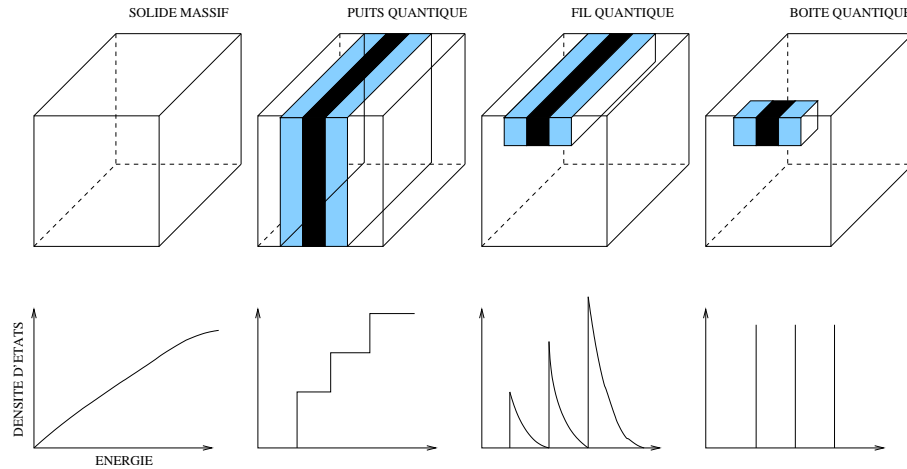


FIG. 2.1 – Densité d'états des électrons à 3D (solide massif), 2D (puits quantique), 1D (fil quantique) et 0D (boîte quantique).

dans une optique applicative des systèmes contenant un très grand nombre de nanostructures : une voie consiste à les organiser en multiplans.

### 2.1.1 Nano-génèse

Initialement, les techniques de lithographie furent utilisées pour la fabrication des nanostructures semiconductrices. Mais la création de nombreux défauts dans le matériau s'est avérée être un facteur limitant du procédé. Utilisant la tendance naturelle des matériaux à la structuration, l'épitaxie est alors apparue comme une technique très prometteuse.

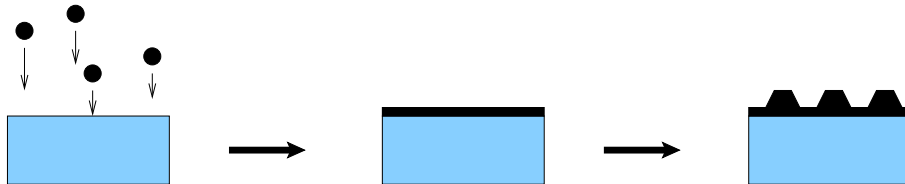


FIG. 2.2 – Croissance épitaxiale en couche suivie d'une croissance tridimensionnelle de type Stranski-Krastanov.

Dans ce cadre, les nanostructures sont obtenues par une croissance de type Stranski-Krastanov, lors du dépôt d'une couche monocristalline sur un substrat ne possédant pas le même paramètre de maille.[1] Ce mode de croissance débute par une croissance en couche qui génère dans le plan de la couche une contrainte dont l'énergie augmente avec l'épaisseur. Au delà d'une certaine

épaisseur critique, la couche contrainte va diminuer son énergie élastiquement par un changement morphologique en passant d'un mode de croissance 2D à un mode 3D (Fig. 2.2). Cette croissance conduit à la formation d'édifices cohérents (sans défauts) aux dimensions nanométriques. Notons qu'une relaxation des contraintes par déformation plastique se traduirait par l'apparition de défauts structuraux néfastes pour les propriétés recherchées. Le désaccord des paramètres de réseau, les propriétés élastiques des matériaux ainsi que la maîtrise des paramètres cinétiques de croissance (température, vitesse de croissance, ...) permettent de moduler la taille et la forme des nanostructures. Ces nouvelles structures vont des îlots aux fils avec des tailles de l'ordre du nanomètre à la centaine de nanomètres et des formes variées (pyramidales, lenticulaires, ...) [Fig. 2.3].

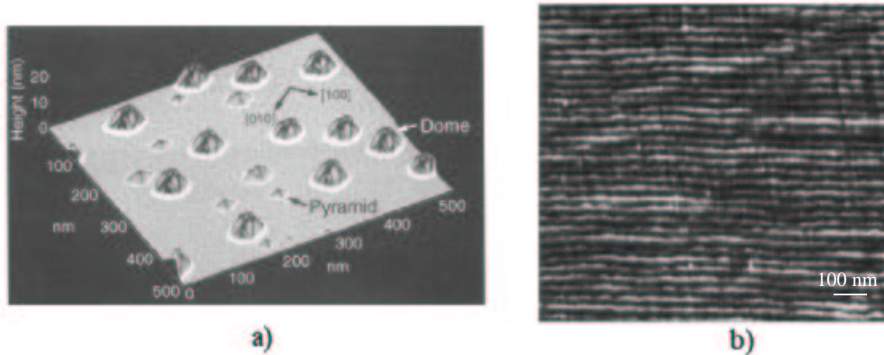


FIG. 2.3 – a) Image par microscopie à effet tunnel d'îlots de germanium (Ge) sur silicium (Si) orienté (001) en forme de pyramide et de dôme,[2] b) image obtenue par microscopie à force atomique (MFA) de fils de Ge sur Si(113) [3].

Ces nanostructures peuvent être encapsulées par épitaxie d'une nouvelle couche (le plus souvent de même nature que le substrat). L'itération des deux opérations (croissance d'îlots et encapsulation) conduit à l'obtention de multiplans nanostructurés.

### 2.1.2 Organisation latérale et verticale

La formation de nanostructures par une croissance de type Stranski-Krastanov est un processus spontané. La croissance en îlots crée un champ de déformation élastique présentant des minima et des maxima dans la modulation du paramètre latéral de maille. Ce champ de déformation influence

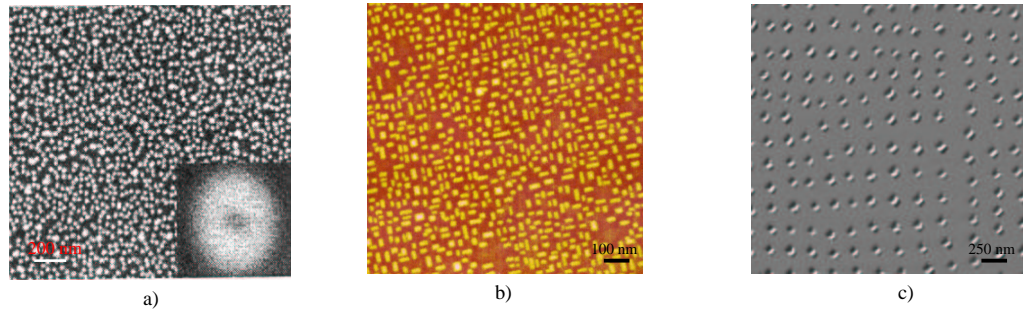


FIG. 2.4 – Image MFA d'îlots : a) îlots PbSe/PbEuTe arrangés aléatoirement dans le plan,[5] b) îlots de Ge/Si obtenus par épitaxie par jet moléculaire présentant une organisation dans le plan.[6] Les champs de déformations privilégient une direction de croissance et une forme allongée des îlots c) îlots Ge/Si crûs par épitaxie en phase liquide où la cinétique de croissance favorise l'organisation latérale.[7]

l'incorporation de nouveaux atomes entre ou sur les îlots ainsi que l'interaction entre îlots. Les voies de minimisation de l'énergie sont favorisées ou frustrées par la cinétique de croissance. Lorsque la diffusion des espèces est grande, la croissance est pilotée par les champs de déformations. Elle crée une corrélation latérale entre îlots et induit un ordre à courte portée (Fig. 2.4b et c).[4] On parle alors de nanostructures auto-organisées. La frustration de cette voie de croissance conduit à des répartitions aléatoires d'îlots (Fig. 2.4a). Les champs de déformation sont aussi à l'oeuvre pour l'organisation verticale lors de la croissance de multiplans d'îlots. Un îlot encapsulé va générer dans la couche barrière supérieure un champ de déformation. Lors d'une nouvelle croissance sur la couche barrière, cette déformation préalable crée des sites de nucléation privilégiés d'îlots.[8] La répétition de la séquence de croissance conduit à une organisation des îlots qui peut être verticale,[9] latérale, ou tridimensionnelle [5](Fig. 2.5). Les corrélations dépendent d'effets chimiques, de l'anisotropie élastique et/ou de la distance sur laquelle le champ de déformation pénètre dans la couche barrière. Le degré de corrélation sera alors fonction de l'épaisseur de la couche barrière.

## 2.2 Outils d'analyse

Avant de pouvoir utiliser ces nouvelles propriétés, il convient de caractériser les nanostructures d'un point de vue structural et électronique.

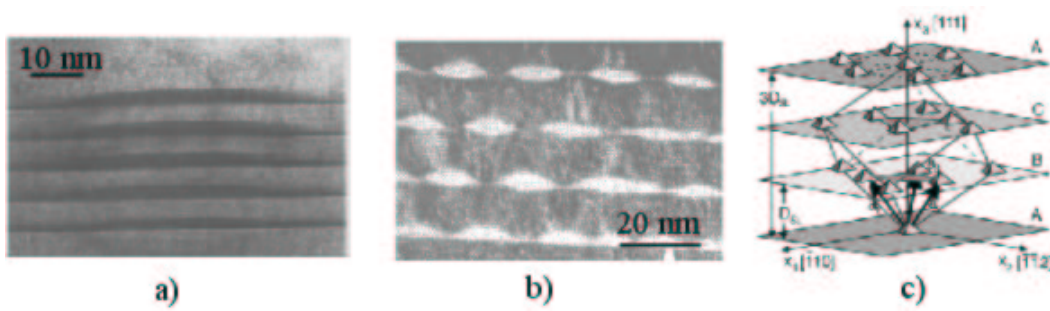


FIG. 2.5 – Images de microscopie électronique à transmission (MET) a) îlots Ge encapsulés dans Si présentant une corrélation verticale,[10] b) fils d'InAs encapsulés dans AlInAs avec une anti-corrélation verticale,[11] c) exemple d'ordre tridimensionnel observé pour des îlots de PbSe/PbEuTe.[5]

En particulier, il est nécessaire de connaître leur forme et leur taille pour ajuster les propriétés via les paramètres de croissance. Pour des études de surface, la microscopie à force atomique (MFA) qui utilise la répulsion coulombienne entre atomes permet de réaliser rapidement des images topographiques avec une résolution en déplacement de l'ordre de l'atome. Elle donne accès, sur une échelle de quelques microns, à l'organisation entre îlots.

Lors de l'encapsulation des structures, la taille et la forme des îlots se trouvent modifiées par des effets de diffusion.[12, 13] La microscopie électronique en transmission (MET) est l'outil le plus employé pour étudier la taille, la forme et l'organisation des îlots enterrés. Cette technique est fondée sur l'interaction entre le potentiel du réseau périodique d'atomes et le faisceau électronique monocinétique qui le traverse. Les champs de déformation et les gradients de composition modifient l'image de microscopie, son exploitation quantitative peut alors requérir un traitement numérique poussé. De plus, les études par MET nécessitent une préparation complexe des échantillons tout en étant limitées à l'étude de zones réduites.

La diffusion par rayons X a été récemment utilisée avec succès pour réaliser une cartographie des contraintes et de la composition dans les îlots [14, 15, 16] ainsi que pour mesurer leur organisation verticale et dans le plan [17, 18, 19, 20]. Le résultat est statistiquement plus probant que par MFA ou par MET de par la taille de la zone analysée. Cependant cette technique requiert une source synchrotron à rayons X ce qui est un facteur limitant pour des études systématiques.

S'il existe un large éventail de techniques pour l'analyse structurale de ces nouveaux objets, encore peu de méthodes ont été mises au point pour l'étude des états électroniques. Certes, les techniques basées sur l'analyse de la lumi-

nescence (photoluminescence, cathodoluminescence ...) sont des techniques de caractérisation des recombinaisons radiatives dans les semiconducteurs. Bien que fort utiles, elles ne sont pas en mesure de nous renseigner de façon directe sur la forme ou l'extension spatiale des fonctions d'onde. Sur des structures en surface, la microscopie à effet tunnel a déjà permis l'imagerie des états électroniques.[21, 22, 23] Récemment, l'effet tunnel magnétique s'est avéré être une sonde efficace pour mesurer la forme des fonctions d'ondes dans les boîtes quantiques enterrées.[24, 25] L'effet classique de la force de Lorentz sur le mouvement des électrons tunnels est utilisé pour imager la composante dans le plan de la densité électronique dans les boîtes. Cette technique permet d'observer les effets de quantification dans une seule boîte quantique. Cependant, l'imagerie de la densité de probabilité peut être limitée, par exemple, par la distribution locale d'impuretés qui réduit la résolution.[25]

Cependant, la plupart des informations à notre disposition sur la structure électronique et l'aspect des fonctions d'onde proviennent de calculs utilisant la méthode  $\vec{k}.\vec{p}$ ,[26, 27, 28] les modèles basés sur un pseudopotentiel empirique [29] ou les approches perturbatives utilisant la notion de masse effective [30]. Ces méthodes de calculs possèdent intrinsèquement des difficultés de mise en oeuvre. Par exemple, la méthode  $\vec{k}.\vec{p}$  qui fut initialement développée pour le traitement du cristal est appliquée à des systèmes discontinus que sont les nanostructures (la fonction d'onde est décrite par un modèle continu détaché d'une description atomistique, l'interaction électron-trou est simplifiée, la description de la structure de bande est uniquement possible au voisinage du centre de zone).[29, 31] Il n'est pas non plus aisé de trouver le pseudopotentiel empirique pour utiliser l'approche du même nom en extrapolant des données issues de mesures sur des matériaux massifs.

Le travail présenté s'appuie sur le développement d'une nouvelle technique : l'interférométrie Raman. Elle permet de sonder à la fois les propriétés structurales et électroniques. Elle est capable de quantifier la taille et l'organisation des nanostructures. Nos résultats seront comparés aux mesures réalisées par des méthodes d'analyse structurale plus classiques (MET, MFA, ...). Cette approche permet de sonder la densité électronique (forme, extension spatiale, ...) et pourrait ainsi servir de pierre de touche aux résultats obtenus par les méthodes de calcul précitées.

## 2.3 La diffusion Raman

L'effet Raman est un phénomène de diffusion de la lumière mis en évidence expérimentalement en 1928 par le physicien indien Chandrasekhara Ven-

kata Raman, lauréat du prix Nobel en 1930. Cependant, si la découverte expérimentale revient à Raman, le phénomène avait été envisagé théoriquement dès 1923 par l'Autrichien A. Smekal.

### 2.3.1 Principe

Lorsqu'on éclaire un cristal par un faisceau de lumière monochromatique, cette radiation excitatrice peut être transmise, réfléchi, absorbée ou diffusée par le milieu. Il peut y avoir alors une diffusion élastique (diffusion Rayleigh) pour laquelle la fréquence de la lumière diffusée est égale à celle de la lumière incidente. Pour une moindre fraction du faisceau incident, la diffusion est inélastique et se traduit par un échange d'énergie entre le rayonnement et la matière. Ce processus correspond à la diffusion Raman.

### 2.3.2 Approche classique

Lorsqu'un cristal est excité par un champ électrique (radiation excitatrice), les électrons se déplacent par rapport à leur noyau créant un moment dipolaire électronique. Pour de faibles champs, la polarisation  $\vec{P}$  est proportionnelle au champ  $\vec{E}$  : [32]

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \tilde{\chi} \vec{E} \quad (2.1)$$

$\tilde{\chi}$  est le tenseur de susceptibilité diélectrique et représente la capacité à se déformer de l'ensemble des nuages électroniques. Le mouvement des atomes autour de leur position d'équilibre (i.e. les vibrations du réseau atomique) module la susceptibilité électronique. Pour de faibles amplitudes  $\vec{U}$  de vibration, cette dépendance peut s'écrire à l'aide d'une série de puissance pour laquelle nous nous limiterons aux deux premiers termes :

$$\tilde{\chi} = \tilde{\chi}_0 + \left( \frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial \vec{U}} \right)_0 \vec{U} \quad \text{avec} \quad \vec{U} = \vec{U}_0 \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \Omega t) \quad (2.2)$$

Le champ électrique incident s'écrit  $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t)$ ; la combinaison des équations (2.1) et (2.2) permet d'explicitier le moment dipolaire induit sous la forme :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \tilde{\chi}_0 \vec{E}_0 \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) + \frac{\varepsilon_0 \vec{E}_0 \vec{U}_0}{2} \left( \frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial \vec{U}} \right)_0 \cos[(\vec{k}_i + \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i + \Omega)t] + \cos[(\vec{k}_i - \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i - \Omega)t] \quad (2.3)$$

Au premier terme est associé une radiation de fréquence  $\omega_i$ . Cette radiation émise correspond à la diffusion Rayleigh. Le deuxième terme traduit



FIG. 2.6 – Représentation schématique des rayonnements incidents et émis lors d'un processus de diffusion Stokes et anti-Stokes.

l'émission de deux rayonnements de fréquences égales à  $\omega_i - \Omega$  (appelé Stokes) et  $\omega_i + \Omega$  (appelé anti-Stokes).

L'approche classique met en lumière les entités intervenant dans la diffusion Raman. Même si l'analyse rigoureuse des processus ne peut se faire que dans le cadre naturel de la physique quantique, cette approche simple permet déjà de mettre en lumière les lois de conservation qui régissent la diffusion Raman au premier ordre dans un cristal :

$$\omega_i = \omega_d \pm \Omega \quad \vec{k}_i = \vec{k}_d \pm \vec{q} \quad (2.4)$$

$\omega_i$  et  $\vec{k}_i$  caractérisent le rayonnement incident,  $\omega_d$  et  $\vec{k}_d$  le rayonnement diffusé et,  $\Omega$  et  $\vec{q}$  la vibration du réseau (Fig. 2.6).

*La diffusion Raman apparaît comme une modulation interne par les vibrations du réseau des propriétés électroniques.*

### 2.3.3 Les phonons

Dans une description quantique, on est amené à introduire les quanta de vibration du réseau appelés phonons.

Dans un cristal, les phonons sont décrits par des ondes planes  $(\Omega, \vec{q})$ . Les réseaux atomiques que nous étudierons possèdent une structure diamant ou Zinc-Blende avec deux atomes dans la cellule élémentaire. La figure 2.7 illustre pour le silicium la relation de dispersion qui lie la fréquence des phonons à leur vecteur d'onde. Le cristal possédant deux atomes par maille, la courbe de dispersion comporte six branches : trois branches acoustiques (courbes de plus basse énergie), trois branches optiques. Alors que le mouvement de chaque atome dans la cellule élémentaire est en phase pour les phonons acoustiques, il est en opposition de phase pour les phonons optiques

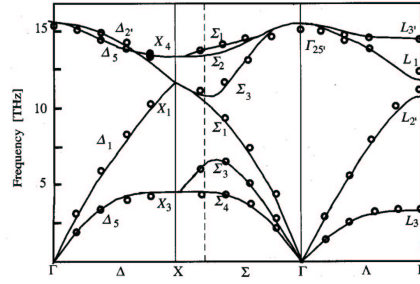


FIG. 2.7 – Courbes de dispersion des phonons dans Si obtenues par diffusion inélastique de neutron selon les axes de haute symétrie. Le point  $\Gamma$  correspond au centre de la zone de Brillouin ;  $\Gamma X$  à la direction  $[100]$ ,  $\Gamma L$  à la direction  $[111]$ . Les modes longitudinaux et transverses optiques sont dégénérés en centre de zone (liaisons purement covalentes).[33, 34]

(au centre de la zone de Brillouin uniquement). Les phonons sont qualifiés dans les directions de haute symétrie du cristal ( $[001]$  ou  $[111]$ ) de transverses ou longitudinaux selon que leur déplacement est respectivement perpendiculaire ou parallèle à la direction du vecteur d'onde  $\vec{q}$ . Dans un solide, les phonons acoustiques transverses (notés TA) correspondent à une onde sonore en cisaillement tandis que les phonons acoustiques longitudinaux (notés LA) sont associés à une onde sonore en compression. De plus, on notera que la relation de dispersion pour les phonons acoustiques reste linéaire sur une grande partie de la zone de Brillouin :  $\Omega = v_{son} \cdot q$ .

### 2.3.4 Approche quantique

L'approche classique ne détaille pas le rôle majeur des électrons. Les fréquences des photons incidents étant bien supérieures à celles des phonons, la probabilité d'interaction directe photon-phonon est très faible ; cette interaction s'effectue alors par l'intermédiaire des électrons. Le processus de diffusion Raman comporte ainsi trois étapes :[32]

- une interaction photon incident-électron avec la création d'une paire électron-trou.
- une diffusion d'un membre de celle-ci par le phonon mis en jeu.
- une interaction électron-photon diffusé avec annihilation de la paire électron-trou.

La figure 2.8 permet par la superposition des courbes de dispersion électronique et photonique de représenter un processus Raman de type Stokes.

L'énergie est globalement conservée tandis que la conservation du vecteur d'onde doit être assurée à chaque étape. Le solide est initialement dans



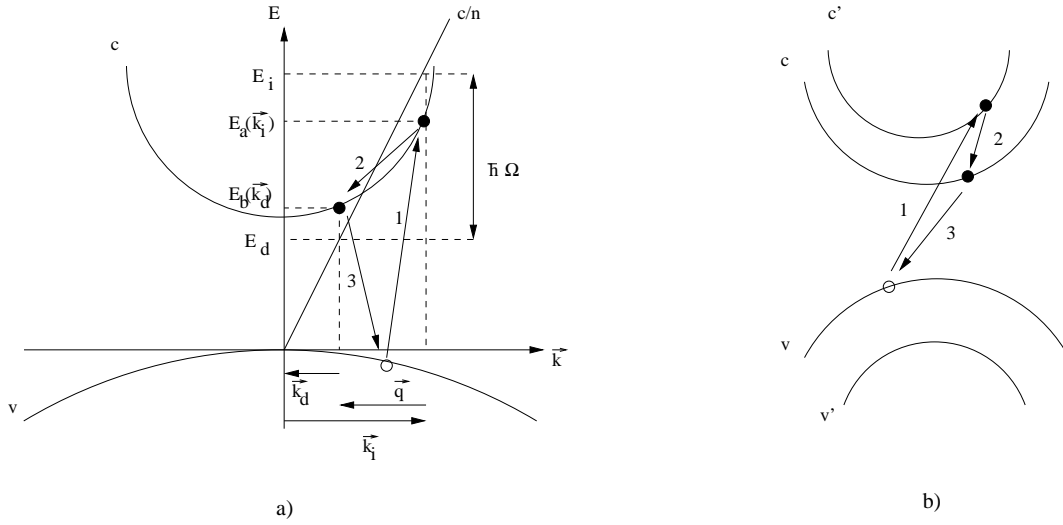


FIG. 2.8 – a) Diffusion intrabande (processus à deux bandes), b) diffusion interbande (processus à trois bandes).

son état électronique fondamental où tous les états de valence sont occupés, les états de conduction vides. Lors de la transition 1, un photon d'énergie  $E_i = \hbar\omega_i$  et de vecteur d'onde  $\vec{k}_i$  donne par absorption une paire électron-trou dans l'état  $|a\rangle$  et d'énergie  $E_a(\vec{k}_i)$ . Cette transition est une étape "réelle" lors d'une diffusion Raman résonnante c'est à dire lorsque  $E_i = E_a(\vec{k}_i)$  et "virtuelle" dans le cas présenté (Fig. 2.8). La transition 2 est une diffusion intrabande d'un électron par un phonon d'énergie  $\hbar\Omega$  et de vecteur d'onde  $\vec{q}$  appelé processus à deux bandes (Fig. 2.8a) ou interbande appelé processus à trois bandes (Fig. 2.8b) amenant la paire électron-trou dans l'état  $|b\rangle$ . La transition 3 correspond à une recombinaison radiative de la paire électron-trou par émission d'un photon d'énergie  $E_d$  et de vecteur d'onde  $\vec{k}_d$ ; le solide revient alors à son état électronique fondamental. Ces processus se produisent de manière analogue avec les trous. Les trois transitions ne s'effectuent pas uniquement selon l'ordre chronologique précédent; il existe six processus Stokes (et anti-Stokes) possibles selon la chronologie adoptée.[32]

Dans la diffusion Raman, les fréquences excitatrices des photons sont bien supérieures à celles des phonons,  $\vec{k}_i \simeq \vec{k}_d$  ce qui implique que  $\|\vec{q}\| < 2\|\vec{k}_i\|$  afin de satisfaire à la conservation du vecteur d'onde. La valeur de  $\vec{q}$  correspondante est très proche du centre de la zone de Brillouin. Ainsi seuls les phonons de centre de zone vont participer à la diffusion Raman au 1<sup>ier</sup> ordre. Pour un processus à deux phonons, la restriction disparaît puisque seule la somme de leurs vecteurs d'onde doit être nulle; tous les phonons de la zone de Brillouin sont alors impliqués.

### 2.3.5 Effet de la réduction de la dimensionnalité

L'effet de la réduction de la dimensionnalité a été intensément étudié sur les phonons optiques et acoustiques dans les super-réseaux de plans quantiques. Dans un cristal comme dans les systèmes périodiques tels que les super-réseaux, l'invariance par translation induit la description des modes propres de vibration par des ondes planes et la conservation du vecteur d'onde. La super-période associée au super-réseau impose la conservation de la composante  $q_z$  du vecteur d'onde. La diffusion par des phonons acoustiques est alors possible et se traduit par l'apparition de pics doubles (doublets) interprétés dans le cadre d'un modèle de repliement de la zone de Brillouin (modèle de Rytov).[35]

Lorsqu'on rompt l'invariance par translation, le vecteur d'onde n'est plus un bon nombre quantique. Sa conservation lors du processus de diffusion Raman devient caduque. La restriction aux vecteurs de centre de zone est levée; l'ensemble des modes de phonon de la zone de Brillouin peuvent alors contribuer à la diffusion Raman. Il existe de nombreuses manières de rompre l'invariance par translation. On peut par exemple déstructurer la matière. Les spectres Raman des matériaux amorphes ou contenant des défauts structuraux présentent des signatures claires de cette activation de modes. [36, 37, 38] Source d'un nombre plus réduit de travaux, le confinement des états électroniques peut être aussi à l'origine de la rupture de la conservation du vecteur d'onde. L'effet de cette perte dans la diffusion Raman n'a été mis en évidence clairement et analysé que très récemment, lors de l'étude de puits quantiques. Cette mise en évidence tient probablement au fait que pendant longtemps (depuis le début des années 80) les efforts ont été focalisés sur les études des super-réseaux de puits quantiques. Les spectres Raman aux basses fréquences de super-réseaux de puits quantiques de GaAs/AlGaAs présentent une émission continue autour de la raie Rayleigh (diffusion élastique).[39, 40] On l'attribua à une rupture partielle de la conservation du vecteur d'onde induite par les fluctuations d'épaisseur des couches et la rugosité des interfaces qui redistribuent les énergies des états électroniques confinés.[39, 40, 41, 42, 43] L'émission continue a alors été associée au signal provenant de l'excitation résonante sur un seul puits quantique. Cet effet fut clairement mis en évidence et analysé par la suite lors de l'étude d'un puits unique ultra-mince de GaAs/AlGaAs.[44] Modélisation à l'appui, il fut montré que ce signal résultait bien d'une rupture de la règle de conservation du vecteur d'onde et que l'interaction électron-phonon acoustique constituait une sonde particulièrement sensible au confinement électronique. Dans le cadre de la thèse de J. R. Huntzinger (LPST,[45]), les études menées sur des structures contenant un faible nombre de puits

quantiques GaAs/GaP mirent en évidence la présence d'oscillations dans les spectres Raman basses fréquences excités en condition de résonance. On attribua ces oscillations à des interférences. Celles-ci viennent moduler le signal continu provenant de chacun des puits.[45] Ces interférences ont permis de caractériser les effets du désordre sur la localisation électronique dans les puits quantiques ultra-minces GaAs/GaP.[45] Ce travail a ensuite débouché sur l'étude des effets de surface sur un système contenant un seul plan de boîtes quantiques d'InAs/InP.[46]

Notre propos est de développer l'interprétation du signal basse fréquence en terme d'interférences et de l'appliquer au cas de boîtes quantiques présentant un confinement à trois dimensions. Le modèle s'inspire du formalisme développé par V. I. Belitsky et T. Ruf pour les puits quantiques 2D.[41, 43] Il est à noter qu'il y a peu de publications autres celles qui résultent de ce travail qui traitent de la diffusion Raman par les phonons acoustiques dans les boîtes quantiques.[47, 48, 49, 50, 51] Elles sont de surcroît très récentes (postérieures au début de ce travail).

### 2.3.6 Dispositif expérimental

La description instrumentale qui va suivre est attachée à l'expérimentation qui est réalisée au sein du laboratoire et contient les grandes fonctions instrumentales classiques de la spectrométrie Raman.

Les spectres Raman ont été enregistrés en utilisant les raies d'émission de deux lasers Argon et Krypton couvrant une plage en énergie allant de 1.8 à 3 eV. Le faisceau incident est focalisé sur l'échantillon par une lentille semi-sphérique sous incidence de Brewster. A cause des indices élevés des matériaux composant les échantillons, la configuration de diffusion est proche, dans l'échantillon, de la rétrodiffusion. Les échantillons sont maintenus sous vide pour éliminer les raies à basse fréquence de l'air. La lumière diffusée est analysée par un spectromètre triple CODERG T800 composé de trois monochromateurs utilisant un réseau de 1800 traits par millimètre (Fig. 2.9). Ce spectromètre possède une très bonne résolution spectrale et un taux de réjection important nécessaire à l'étude des signaux Raman autour de la raie Rayleigh dans la région des phonons acoustiques. Un photomultiplicateur (détecteur monocanal) compte le nombre de photons diffusés. Il est à noter que dans les études présentées ici, nous avons été confrontés, en dépit de puissances d'excitations conséquentes et de la double résonance sur les états électroniques, à des signaux parfois très faibles ( $<1$  photon/sec). Seules les performances exceptionnelles de cet instrument nous ont permis de composer avec cette difficulté expérimentale et la nécessité d'une haute résolution spectrale.

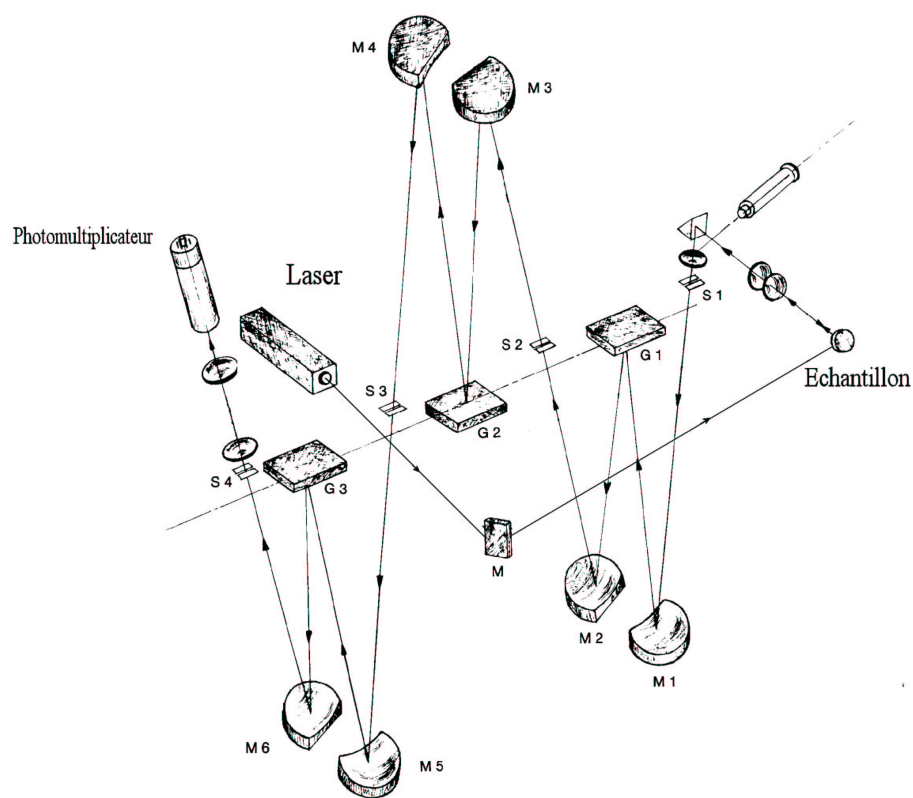


FIG. 2.9 – Schéma du système expérimental où la diffusion Raman est analysée par un spectromètre triple Coderg T800; la lettre G correspond aux réseaux, S aux fentes d'entrée et de sortie, M aux miroirs.



# Chapitre 3

## Interférences Raman

L'interaction des phonons acoustiques avec des états électroniques localisés donne naissance à des interférences Raman. La nanostructuration de la matière permet de contrôler la localisation des états électroniques et par la même de créer des systèmes simples permettant de comprendre ce signal aux basses fréquences. C'est en utilisant des systèmes modèles, le plan unique et des bi-plans, que nous allons illustrer et expliciter le processus d'interférence Raman.

### 3.1 Expérience

Obtenus par épitaxie par jets moléculaires sur Si(001), les échantillons contiennent des plans de boîtes quantiques auto-assemblées de germanium (Ge). Ces échantillons ont été réalisés par O. G. Schmidt et K. Eberl du Max-Planck-Institut de Stuttgart. Les taux de croissance sont typiquement de 1.3 et 0.07 Å/s pour l'épitaxie respective de Si et Ge à une température d'environ 700°C.[52] L'échantillon A contient un seul plan de boîtes quantiques obtenu par épitaxie de cinq monocouches de Ge (soit 0.7 nm). La même quantité de Ge par couche a été utilisée pour l'obtention des échantillons B, C et D. Ces derniers possèdent deux plans de boîtes quantiques séparés respectivement de 15, 30 et 60 nm de Si. Les plans ont été recouverts de 160 nm de Si.

L'image MET de la Fig. 3.1a illustre l'alignement vertical des boîtes quantiques dans l'échantillon B sous l'effet des champs de déformation (cf. section 2.1.2). Les images de microscopie permettent d'évaluer la distance  $t$  entre les plans de boîtes quantiques (somme de l'épaisseur de la barrière de silicium et de la couche de germanium déposée) à 16.8, 32.8 et 62 nm pour les

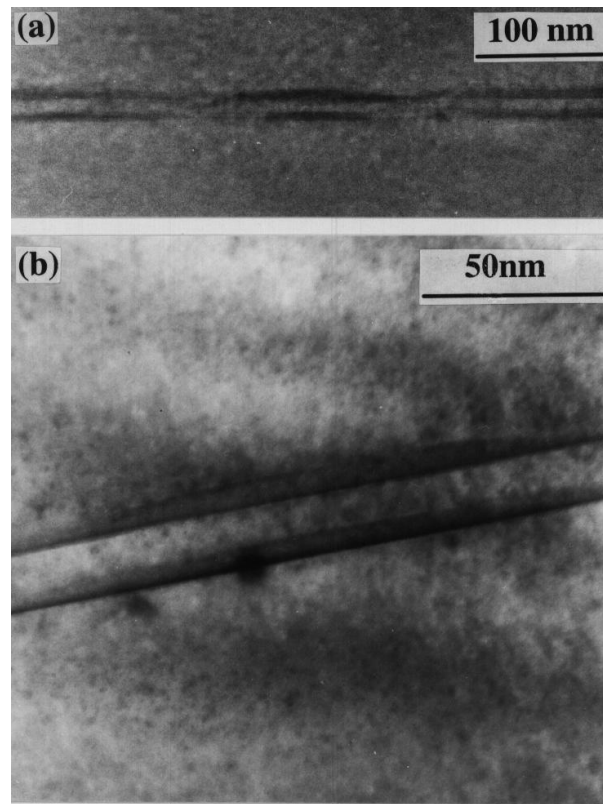


FIG. 3.1 – Images MET réalisées par S. Christiansen de l'université d'Erlangen-München de l'échantillon B contenant deux plans de boîtes quantiques de Ge/Si séparés par 15 nm.

échantillons B, C et D. Les îlots ont la forme d'une lentille plano-convexe d'un diamètre moyen  $\omega=170$  nm pour une hauteur typique de 7 à 8 nm (Fig. 3.1b). L'étude de la diffusion Raman par les phonons optiques met en évidence la diffusion du silicium dans les îlots de Ge.[53] La composition en Ge dans les îlots est évaluée à 70%.

La figure 3.2 présente les spectres Raman enregistrés sur ces échantillons dans le domaine des phonons acoustiques avec une longueur d'onde de 476 nm à température ambiante. Chaque spectre est accompagné d'un spectre de référence mesuré dans les mêmes conditions sur un échantillon de Si massif. Autour de la diffusion Rayleigh centrée en zéro, l'échantillon A possède une émission continue. Contrairement à ce comportement monotone, les spectres B, C et D font apparaître d'importantes oscillations périodiques côté Stokes et anti-Stokes. La période de ces oscillations est pour les échantillons B, C et D respectivement de 14.7, 8.4 et 4.7  $\text{cm}^{-1}$ . Celle-ci décroît donc avec l'augmentation de la distance entre les plans.

L'excitation est en résonance sur le niveau  $E_1$  des boîtes quantiques. La résonance est attendue autour de 2.6 eV compte tenu de la composition de 70% de Ge dans les îlots.[54] La figure 3.3 montre les spectres Raman enregistrés sur l'échantillon C pour des énergies d'excitation comprises entre 2.4 et 2.7 eV. Un bi-plan constitué de couches de mouillage (même distance entre couches que l'échantillon C) a été étudié. Pour les mêmes énergies d'excitation, aucun signal n'a pu être observé. La résonance se fait donc exclusivement sur le niveau électronique  $E_1$  des boîtes quantiques. Afin de pouvoir comparer les spectres de la Fig. 3.3, ces derniers ont été normés par rapport à un spectre de référence enregistré sur Si(001). Cette opération rend les spectres indépendants, par exemple, de la réponse du spectromètre et de l'absorption dans l'échantillon (paramètres fonctions de la longueur d'onde). L'intensité du signal basse fréquence augmente avec l'énergie d'excitation. L'absence de raies laser disponibles au-delà de 2.7 eV ne permet pas d'encadrer parfaitement en énergie la plage de résonance. Cette dernière est très large du fait du recouvrement en énergie des plages de résonance des niveaux  $E_1$  et  $E_1 + \Delta_1$ . [54] Notons cependant, qu'un spectre enregistré à une énergie de 1.96 eV (630 nm) n'a présenté aucun signal aux basses fréquences, délimitant ainsi le zone de résonance. La résonance exalte le signal Raman. Dans la région des phonons optiques elle permet de distinguer le signal des structures nanométriques de celui des barrières.[55, 56]

Etant en résonance sur les états électroniques des boîtes quantiques, l'origine de ce signal aux basses fréquences ne peut être interprétée qu'en explicitant le couplage entre les phonons acoustiques et les états électroniques dans les boîtes quantiques.



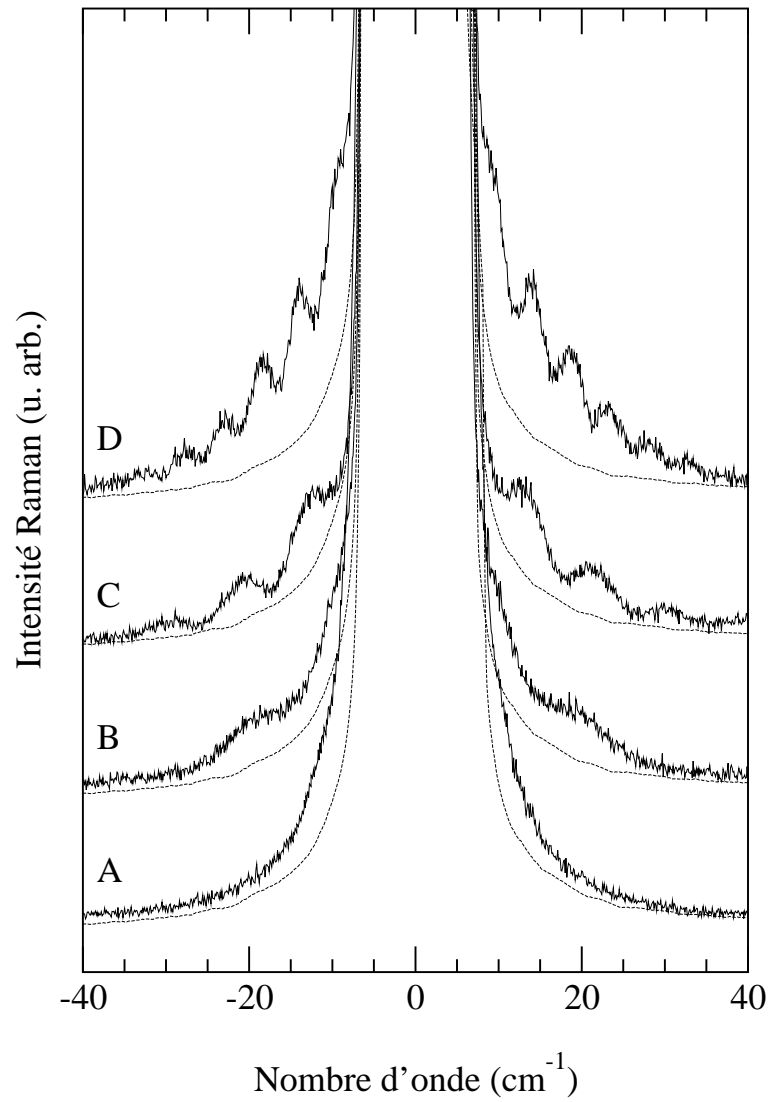


FIG. 3.2 – Spectres Raman basse fréquence expérimentaux enregistrés avec une énergie d'excitation de 2.6 eV (476 nm). Le spectre A a été enregistré sur l'échantillon ne contenant qu'un plan de boîtes quantiques Ge/Si, les spectres B, C et D sur les échantillons possédant deux plans de boîtes quantiques Ge/Si séparés de 15, 30 et 60 nm. Un spectre de référence de Si en pointillé a été inclus.

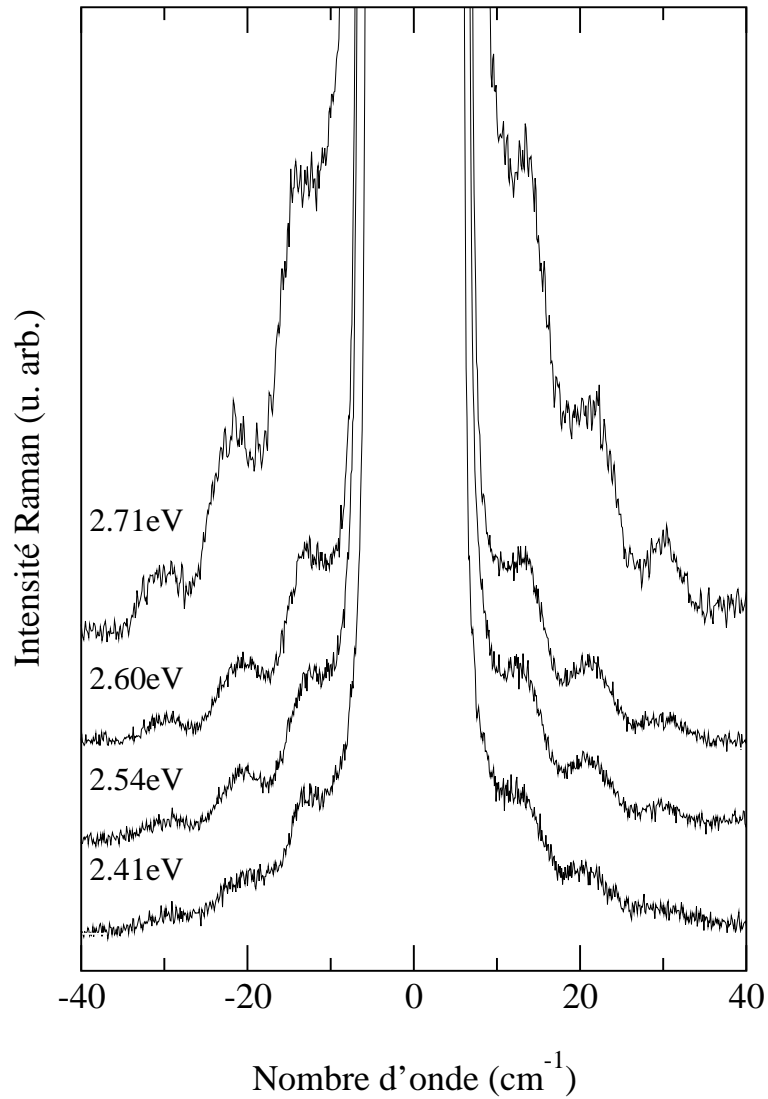


FIG. 3.3 – Spectres Raman de l'échantillon C (2 plans de boîtes quantiques Ge/Si distants de 30 nm) enregistrés autour de la résonance de la transition  $E_1$  avec des énergies d'excitation de 2.41, 2.54, 2.60 et 2.71 eV.

## 3.2 Les mathématiques de la physique

Les développements mathématiques qui vont suivre vont nous permettre de poser les bases nécessaires à l'interprétation du signal Raman basse fréquence observé. Après avoir fixé le formalisme de l'interaction électron-phonon dans le cristal massif, nous considérerons l'interaction entre les états électroniques confinés et les phonons acoustiques.

### 3.2.1 Interaction électron-phonon

Lors d'un traitement quantique de la diffusion Raman dans un matériau massif, l'application de l'approximation adiabatique (le mouvement des électrons suit instantanément celui des ions) et la réduction du problème à un électron conduit à établir une équation de Schrödinger adiabatique à un électron indépendante du temps. Cependant, les vibrations des ions autour de leurs positions d'équilibre changent instantanément l'énergie des électrons introduisant alors une composante dépendante du temps dans cette équation.[57] Cette composante appelée interaction électron-phonon adiabatique est assez faible pour permettre son traitement de manière perturbative. On décrit alors les transitions dans la base des états non perturbés. La théorie des perturbations au troisième ordre donne l'expression de l'amplitude de probabilité de transition Raman d'un état  $|I\rangle$  à un état  $|F\rangle$  :[32]

$$A_{I \rightarrow F} = \sum_{n, n'} R_a R_b \langle F | H_{EL} | n' \rangle \langle n' | H_{EP} | n \rangle \langle n | H_{EL} | I \rangle \quad (3.1)$$

Les facteurs

$$R_a = \frac{1}{E_i - E_a + i\Gamma_a} \quad R_b = \frac{1}{E_d - E_b + i\Gamma_b} \quad (3.2)$$

représentent les termes de résonance en énergie des états électroniques  $|a\rangle$  ( $R_a$ ) et  $|b\rangle$  ( $R_b$ ) d'énergie  $E$  ( $E_a$  et  $E_b$ ) et de largeur homogène  $\Gamma$  ( $\Gamma_a$  et  $\Gamma_b$ ) au photon incident d'énergie  $E_i$  et diffusé d'énergie  $E_d$ . La sommation porte sur tous les états intermédiaires possibles  $|n\rangle$  et  $|n'\rangle$  composés de la partie vibrationnelle et électronique. Le processus correspondant est schématisé dans le diagramme de Feynman de la Fig. 3.4.

L'hamiltonien d'interaction électron-phonon s'écrit en introduisant l'opérateur d'annihilation  $b_q$  et de création  $b_q^+$  d'un phonon  $q$  :

$$H_{EP} = \sum_q \left[ \underline{H_{EP}}(q) b_q + \underline{H_{EP}}^*(q) b_q^+ \right] \quad (3.3)$$

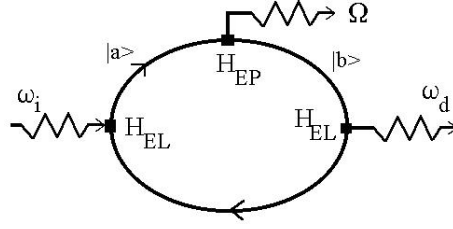


FIG. 3.4 – Diagramme de Feynman d'un processus Stokes,  $H_{EL}$  est le hamiltonien d'interaction électron-lumière et  $H_{EP}$  le hamiltonien d'interaction électron-phonon.

Les hamiltoniens  $H_{EP}(q)$  et  $H_{EP}^*(q)$  n'agissent que sur la partie électronique des états intermédiaires  $|n\rangle$  et  $|n'\rangle$ . L'application des opérateurs  $b_q$  et  $b_q^+$  sur la partie vibrationnelle de ces états associés respectivement à un processus anti-Stokes et Stokes fait apparaître le nombre d'occupation  $n$  des états. Le nombre total de phonons dans le système global bain de phonons-thermostat (milieu extérieur de température  $T$ ) n'est pas fixé par suite de la possibilité de création ou d'annihilation de phonons. Le nombre d'occupation fluctue au cours du temps autour de sa valeur moyenne déterminée à l'équilibre thermodynamique. La moyenne sur le temps du nombre d'occupation permet d'écrire  $n(\omega_q)$  sous la forme de la loi de distribution de Bose-Einstein :

$$n(\omega_q) = \frac{1}{\exp(\frac{\hbar\omega_q}{k_B T}) - 1} \quad (3.4)$$

Ainsi l'élément de matrice électron-phonon devient :

$$\langle n' | H_{EP} | n \rangle = \sum_q \left[ \sqrt{n(\omega_q)} \langle b | H_{EP} | a \rangle + \sqrt{n(\omega_q) + 1} \langle b | H_{EP}^* | a \rangle \right] \quad (3.5)$$

L'amplitude de probabilité de diffusion  $A_{I \rightarrow F}$  associée à un mode de phonon s'obtient en sommant l'amplitude de probabilité de tous les chemins possibles qui mènent du même état initial  $|I\rangle$  au même état final  $|F\rangle$ . Cette somme porte sur tous les états électroniques intermédiaires  $|a\rangle$  et  $|b\rangle$ . L'intensité Raman résulte de la somme sur les phonons des amplitudes de probabilité  $A_{I \rightarrow F}$ . Les phonons forment un bain de bosons ne possédant entre eux aucune cohérence particulière ; la sommation sur ces derniers sera incohérente. L'intensité Raman se réduit alors à :

$$I(\omega) \propto \sum_{q/\omega_q = |\omega|} |A_{I \rightarrow F}|^2 \quad (3.6)$$

soit pour un processus Stokes :

$$I_S(\omega) = (n(\omega) + 1) \sum_{q/\omega_q=|\omega|} \left| \sum_{a,b} R_a R_b \langle f | H_{EL} | b \rangle \langle b | H_{EP}^* | a \rangle \langle a | H_{EL} | i \rangle \right|^2 \quad (3.7)$$

la condition  $\omega_q = \omega$  assurant la conservation de l'énergie.

L'énergie d'interaction électron-phonon dépend de la déformation par les phonons acoustiques ou optiques. Ces déformations peuvent influencer les électrons de deux manières. Premièrement, les perturbations à courte distance du potentiel périodique entraînent des changements instantanés dans l'énergie. Ces changements sont quantifiés par le potentiel de déformation.[58] Ce dernier représente le déplacement en énergie d'un extremum de la bande électronique par unité de déformation élastique. Deuxièmement, la distorsion du réseau peut briser la neutralité électrique locale et produire une polarisation électrique associée à un champ électrique macroscopique à longue distance. La perturbation du mouvement des électrons par cet effet conduit à une interaction piézoélectrique pour les phonons acoustiques ;[59, 60] à une interaction dite de Fröhlich pour les modes optiques.[61] Uniquement présentes dans les matériaux polaires, ces deux interactions s'ajoutent à l'interaction par le potentiel de déformation (optique ou acoustique). Nous considérerons par la suite l'interaction par le potentiel de déformation.

### 3.2.2 Interaction électron-phonon acoustique

Le hamiltonien d'interaction électron-phonon se met sous la forme :

$$H_{EP}(q) = D(\vec{\nabla} \cdot \vec{U})(\vec{r}) \quad \text{avec} \quad \vec{U}(\vec{r}) = \sum_q \sqrt{\frac{\hbar}{2MN\omega(q)}} \vec{v}_q(\vec{r}) b_q + h.c. \quad (3.8)$$

l'opérateur du vecteur déplacement dans la représentation du nombre de remplissage des phonons.  $M$  est la masse totale des atomes contenus dans la maille élémentaire,  $N$  représente le nombre de mailles élémentaires du cristal,  $\omega(q)$  est la pulsation du mode  $q$ .  $\vec{v}_q(\vec{r})$  est le champ de déplacement du mode propre acoustique. Dans un cristal, les modes propres acoustiques prennent la forme d'ondes planes propagatives :

$$\vec{v}_q(\vec{r}) = v_q^0 \cdot \vec{e}_q \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (3.9)$$

$\vec{e}_q$  est la polarisation du mode  $q$ . Rappelons que l'interaction électron-phonon se faisant par l'intermédiaire soit des électrons soit des trous, le potentiel de

déformation se définit respectivement pour les bandes de conduction et de valence. L'énergie du phonon est négligeable devant l'écart en énergie au centre de zone entre la bande de valence et la bande de conduction (gap) ce qui permet de séparer la contribution des électrons et des trous rendant les développements ultérieurs applicables aux deux.

Nous serons par la suite amenés à considérer des phonons se propageant dans la direction (001). La résolution des équations de la dynamique (équations de Christoffel) pour  $\vec{v}_q(\vec{r})$  conduit à trois modes solutions qui se répartissent en un mode pur longitudinal et deux modes purs transverses. Seul le mode polarisé LA va donner une contribution à l'interaction non nulle. La dilatation associée à un mode q s'écrit :

$$(\vec{\nabla} \cdot \vec{v}_q)(\vec{r}) = v_q^0 i \vec{q} \cdot \vec{e}_q \cdot e^{i \vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (3.10)$$

L'apparition du produit scalaire  $\vec{q} \cdot \vec{e}_q$  montre que seul le mode longitudinal ( $\vec{q} \parallel \vec{e}_q$ ) va interagir avec les états électroniques.

### 3.2.3 Modélisation bidimensionnelle

Les îlots sujets de notre étude ont une dimension latérale dix fois supérieure à leur hauteur. Dans une première approche, nous ne considérerons que le confinement électronique dans les boîtes quantiques selon l'axe z négligeant ainsi le confinement latéral. Ainsi les îlots seront modélisés par des plans bidimensionnels découplés entre eux. Nous reviendrons sur cette approximation dans le chapitre 4.

La situation considérée met en jeu deux plans séparés d'une distance  $t$ , les états électroniques confinés dans ces plans et un phonon acoustique délocalisé dans la structure. L'interaction de ce phonon avec l'ensemble des états électroniques lie les processus de diffusion Raman. L'amplitude de probabilité de diffusion est alors proportionnelle à la superposition cohérente de l'amplitude de diffusion de chaque plan. L'intensité Raman est ainsi égale à la probabilité de diffusion associée à cette amplitude. En se focalisant sur la partie de l'équation (3.7) faisant intervenir les éléments de matrice du hamiltonien d'interaction électron-phonon ; l'intensité Stokes Raman se met sous la forme :

$$I_S(\omega) \alpha \sum_{q/\omega_q=|\omega|} \left| \sum_{p=1}^2 \sum_{a_p, b_p} R_{a_p} R_{b_p} \langle b_p | \underline{H}_{EP}^* | a_p \rangle \right|^2 \quad (3.11)$$

La somme porte sur les deux plans p ainsi que sur tous les états  $|a_p\rangle$  et  $|b_p\rangle$  associés à chaque plan. En représentation  $\{\vec{r}\}$

$$\langle b_p | \underline{H}_{EP}^* | a_p \rangle = \int \psi_{b_p}^*(\vec{r}) (\vec{\nabla} \cdot \vec{U})(\vec{r}) \psi_{a_p}(\vec{r}) d^3 r \quad (3.12)$$

L'équation (3.11) servira à simuler les spectres Raman. Afin d'explicitier les spectres, nous allons développer les différents termes de l'équation. Le but du calcul qui va suivre est de montrer la rupture de la conservation de la composante selon l'axe de croissance du vecteur d'onde et de traduire l'intensité Raman en un produit d'un facteur géométrique et d'un terme électronique.

Le confinement électronique se traduit par l'apparition de niveaux discrets. La résonance sur les niveaux  $E_1$  correspond à une situation particulière. En effet, les masses effectives très importantes des porteurs conduisent à des écarts en énergie entre sous niveaux de  $E_1$  négligeables. Pour connaître la nature de l'état électronique sur lequel à lieu la résonance, il est nécessaire de comparer ces écarts et la largeur homogène des états. Les expériences indiquent que la largeur homogène de chaque sous niveau de  $E_1$  est plus grande que l'effet de confinement. En effet, aucun sous niveau de  $E_1$  n'a pu être sélectionné via l'excitation. Lorsqu'on fait varier l'énergie d'excitation autour de  $E_1$  (Fig. 3.3), les spectres ne présentent aucun changement hormis l'augmentation du signal du à l'effet de résonance. De plus, bien que la largeur homogène dépende de  $k_B T$ , les mesures à basse température ne permettent pas une sélection d'états électroniques particuliers. Ces faits expérimentaux montrent que l'ensemble des sous niveaux forment un continuum d'états, le système est donc dans un régime quasi-classique d'états confinés spatialement.

Dans la plage de fréquence étudiée, l'énergie des phonons acoustiques est faible devant la largeur en énergie du continuum d'états. Par conséquence, les conditions de résonance sur l'état électronique initial et final d'une boîte quantique sont remplies (condition de double résonance) :  $R_{a_p} = R_{b_p} = R_p$ . De plus, la faible dispersion en taille des îlots conduit à négliger l'élargissement hétérogène par rapport à la largeur du continuum. Tous les îlots sont alors excités de manière identique avec le même facteur de résonance :  $R_p = R$ . Les fonctions électroniques, liées à chaque plan, y sont confinées et ne se recouvrent pas. Dès lors, un électron ne peut se délocaliser de son plan d'origine vers un autre via l'interaction électron-phonon. Il est alors possible de considérer les fonctions électroniques identiques dans les deux plans :

$$\psi_{a_p}(\vec{r}) = \psi_a(\vec{r} - \vec{r}_p) \quad (3.13)$$

Cette considération permet de séparer dans l'interaction électron-phonon la composante dépendant du plan et celle qui n'en dépend pas. En injectant dans l'équation (3.12) la forme de la dilatation [Eq. (3.10)] et en effectuant

le changement de variable  $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_p$ , on obtient :

$$\begin{aligned} \langle b_p | \underline{H}_{EP}^* | a_p \rangle &= \sqrt{\frac{\hbar}{2MN\omega(q)}} (v_q^0 i \vec{q} \cdot \vec{e}_q) \int \psi_b^*(\vec{r}') \psi_a(\vec{r}') e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}' + \vec{r}_p)} d^3 r' \\ &= \langle b | \underline{H}_{EP}^* | a \rangle e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_p} \end{aligned} \quad (3.14)$$

La fonction d'onde dans le plan sera représentée par des ondes planes propagatives

$$\psi(\vec{r}) = \phi(z) e^{i\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{r}_{\parallel}} \quad (3.15)$$

Ainsi,

$$\begin{aligned} \langle b | \underline{H}_{EP}^* | a \rangle &= \sqrt{\frac{\hbar}{2MN\omega(q)}} (-v_q^0 i \vec{q} \cdot \vec{e}_q) \int \phi_b^*(z) \phi_a(z) e^{-iq_z \cdot z} dz \\ &\quad \int e^{i(\vec{k}_{a\parallel} - \vec{k}_{b\parallel} - \vec{q}_{\parallel}) \cdot \vec{r}_{\parallel}} d^2 \vec{r}_{\parallel} \end{aligned} \quad (3.16)$$

La deuxième intégrale se réduit à :

$$\int e^{i(\vec{k}_{a\parallel} - \vec{k}_{b\parallel} - \vec{q}_{\parallel}) \cdot \vec{r}_{\parallel}} d^2 \vec{r}_{\parallel} = \delta(\vec{k}_{a\parallel} - \vec{k}_{b\parallel} - \vec{q}_{\parallel}) \quad (3.17)$$

Cette expression montre que l'invariance par translation dans le plan se traduit par la conservation de la composante du vecteur d'onde dans le plan. A contrario, la perte de l'invariance de translation selon l'axe de croissance entraîne la rupture de la conservation du vecteur d'onde selon cet axe.

Dans l'équation (3.14), seul le terme exponentiel dépend de la position du plan. La somme sur les deux plans ne va concerner que ces termes qui dépendent uniquement de la composante z des plans :

$$\sum_{p=1}^2 e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_p} = e^{-iq_z \cdot z_{p1}} + e^{-iq_z \cdot z_{p2}} = e^{-iq_z \cdot z_0} [1 + e^{-iq_z \cdot t}] \quad (3.18)$$

Le plan 1 est localisé à l'ordonnée  $z_0$  arbitraire, le second plan à une distance  $t$  de ce dernier.

Pour obtenir l'expression de l'intensité Raman, il faut traiter de manière similaire les éléments de matrice de l'interaction électron-photon. Les photons ayant la même nature bosonique que les phonons, l'expression des éléments d'interaction s'opère de manière analogue. Compte tenu des calculs précédents,



l'équation (3.7) se reformule telle que :

$$I_S(\omega)\alpha | n(\omega) + 1 | \sum_{q/\omega_q=|\omega|} \frac{q^2}{\omega(q)} \left| \left( \sum_{a,b} R_a R_b M_{ba} \right) \right|^2 * \cos^2 \left[ \frac{k_{i_z} - k_{d_z} - q_z}{2} . t \right] \delta(\vec{k}_{i\parallel} - \vec{k}_{d\parallel} - \vec{q}_{\parallel}) \quad (3.19)$$

avec  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_d$  les vecteurs d'onde des photons incidents et diffusés et

$$M_{ba}(q_z) = \int \phi_b^*(z) \phi_a(z) e^{-iq_z \cdot z} dz \quad (3.20)$$

représente la transformée de Fourier (TF) de la densité électronique conjuguée. On retrouve la conservation de la composante dans le plan des vecteurs d'onde.

L'intensité Raman se décompose en un produit de deux termes. Le premier terme fait intervenir les états électroniques sous la forme d'un facteur de forme  $M_{ba}(q_z)$ . Cet élément est la transformée de Fourier à une dimension de la densité électronique conjuguée. Découplé de ce terme électronique, on trouve un second facteur structurel. Ce facteur de structure dépend de la position relative des plans modélisant les îlots.

*Ces calculs ont abouti à l'expression de l'intensité Raman sous la forme d'un produit de deux facteurs, l'un qui dépend de la densité électronique et l'autre qui est une fonction de la distance entre les plans.*

## 3.3 La physique des mathématiques

### 3.3.1 Simulations

Le système étudié est constitué de deux plans infinis d'épaisseur  $h$  et distants de  $t$  (Fig. 3.5). On considère pour l'état électronique confiné selon  $z$  sur  $h$  la contribution du premier état confiné. Comme mentionné à la section 3.2.3, l'état dans les boîtes est un état quasi-classique, pour lequel on peut envisager de prendre en compte l'ensemble des états excités. Leur contribution à l'intensité Raman se fait par l'intermédiaire de la transformée de Fourier. La figure 3.6 présente la transformée de Fourier du premier état confiné et des cinq premiers états confinés en comparaison de la TF d'une fonction rectangle. La figure montre que la prise en compte des premiers états excités converge rapidement vers une représentation de la densité électronique

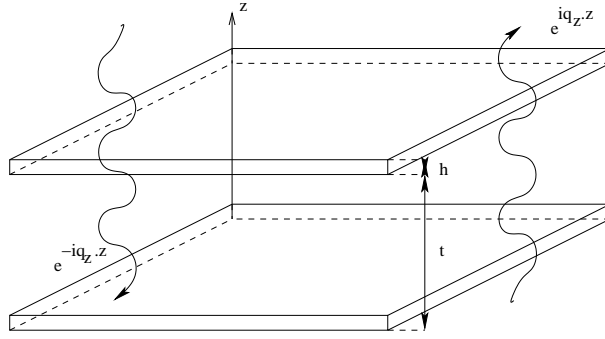


FIG. 3.5 – Schéma de la structure simulée dans le cadre d'une modélisation bidimensionnelle.  $h$  et  $t$  correspondent respectivement à l'épaisseur des plans et à la distance entre plan.

distribuée uniformément dans les boîtes quantiques (fonction rectangle). En première approximation, la TF des premiers états est similaire à la contribution du premier état confiné : les spectres Raman ne présentant pas de différences notables. Remarquons que la largeur du premier lobe de la TF du premier état est légèrement supérieure à celle de la contribution de plusieurs états. Ainsi les valeurs de  $h$  obtenues à partir de la simulation seront supérieures aux valeurs que nous obtiendrions en utilisant une fonction rectangle pour décrire l'état électronique. La discussion sur les lobes secondaires sera abordée au chapitre 5.

Par la suite, nous considérerons les états électroniques  $|a\rangle$  et  $|b\rangle$  identiques :  $\phi_a(z) = \phi_b(z) = \phi(z)$ . Pour l'aspect vibrationnel, il est possible dans un massif de représenter les modes propres des phonons dans la base des ondes planes progressives et la base des ondes stationnaires. Dans ces simulations, les structures étant de taille finie, nous considérerons le rôle de la surface. Les modes de phonon s'écrivent alors uniquement dans la base des ondes stationnaires tronquée de la moitié des modes (la description des phonons se fera dans la base des modes en cosinus). Outre la surface, les réflexions aux interfaces îlots-barrières sont incluses dans les calculs. Dans chaque couche, les phonons sont décomposés comme la somme de deux ondes contre-propagatives. Les amplitudes des modes ont été obtenues par application des conditions de continuité des déplacements et des champs de déformation aux interfaces. La continuité des champs de déformation nécessite la connaissance des valeurs des constantes élastiques référencées (Tab. 3.1).[62] La surface est prise libre ce qui correspond à une amplitude maximale pour les déplacements atomiques à la surface.

Soulignons qu'à chaque valeur de la fréquence  $\omega$  du phonon est associé un vecteur d'onde  $q$  différent pour chaque couche. Les simulations basées

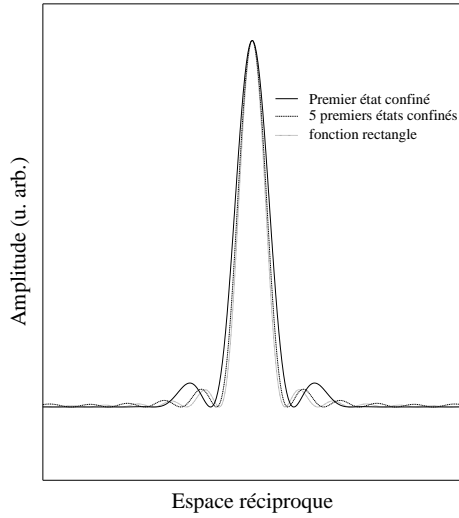


FIG. 3.6 – Transformées de Fourier du premier état confiné (trait continu), des cinq premiers états confinés (trait interrompu) et de la fonction rectangle (trait en pointillé).

	<i>Si</i>	<i>Ge</i>
$v$ (m.s <sup>-1</sup> )	9000	5000
$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	2.329	5.233

TAB. 3.1 – Vitesse du son et densité du silicium et du germanium utilisées pour les simulations des spectres Raman.

sur l'équation (3.11) prennent en compte cet aspect. Par contre, les calculs conduisant à l'équation (3.19) utilisent une description de milieu moyen afin de rendre les expressions mathématiques plus explicites. Le vecteur d'onde des phonons est lié par une relation de dispersion linéaire à la fréquence des phonons acoustiques et à la vitesse dans les couches considérées. La mesure des fréquences des pics Brillouin permet de calculer la vitesse de propagation des modes acoustiques.[63] A l'aide du spectromètre Coderg T800, nous avons enregistré les pics Brillouin associés aux modes LA de vibrations. La figure 3.7 présente deux spectres A et B mesurés sur deux échantillons de silicium orientés (100) et (111). Le spectre A présente le pic Brillouin associé au mode longitudinal acoustique centré à  $\pm 5.15$  cm<sup>-1</sup> tandis que le spectre B contient les pics correspondant aux modes LA ( $\pm 4.65$  cm<sup>-1</sup>) et TA que l'on devine ( $\pm 3.2$  cm<sup>-1</sup>). Nos mesures sont en accord avec celles référencées dans la littérature.[64, 65] Dans les simulations, nous utilisons les vitesses des modes acoustiques longitudinaux :  $v_{Si}=9000$  m.s<sup>-1</sup> et  $v_{Ge}=5000$  m.s<sup>-1</sup>. La

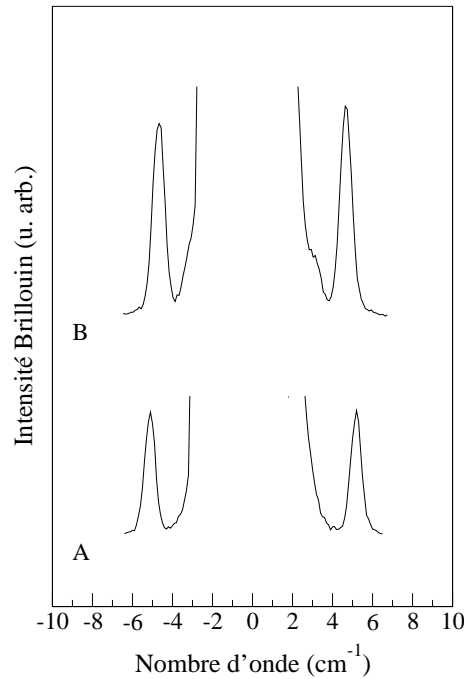


FIG. 3.7 – Spectres des pics Brillouin enregistrés avec une longueur d’onde de 488 nm (2.54 eV) sur un échantillon de silicium massif orienté (100) [spectre A] et (111) [spectre B].

vitesse dans les îlots est obtenue par interpolation de ces deux vitesses en tenant compte de la composition de 70% en Ge dans les boîtes quantiques.

### 3.3.2 Mise à l’épreuve

La figure 3.8 présente les spectres expérimentaux (auxquels on a soustrait le signal du Si de référence présenté à la Fig. 3.2) et les spectres calculés à partir de l’équation (3.11). Ils sont obtenus en utilisant une hauteur pour les îlots de 8 nm et une distance entre les plans de 16.8, 31 et 60 nm pour les échantillons B, C et D. Ces valeurs sont en bon accord avec celles mesurées par MET. Pour une comparaison directe avec l’expérience, les spectres calculés ont été convolués par la réponse spectrale du spectromètre (résolution de  $2 \text{ cm}^{-1}$ ). Pour l’échantillon A contenant un seul plan de boîtes, le spectre Raman est une bande d’émission continue. Du fait de la dispersion linéaire liant  $\omega$  à  $q$ , le spectre Raman (représentant l’intensité Raman en fonction du nombre d’onde) donne une réponse dans l’espace réciproque. D’après l’équation (3.19), seul le terme électronique est présent dans l’expression de l’intensité Raman. La forme de cet émission continue est donc déterminée

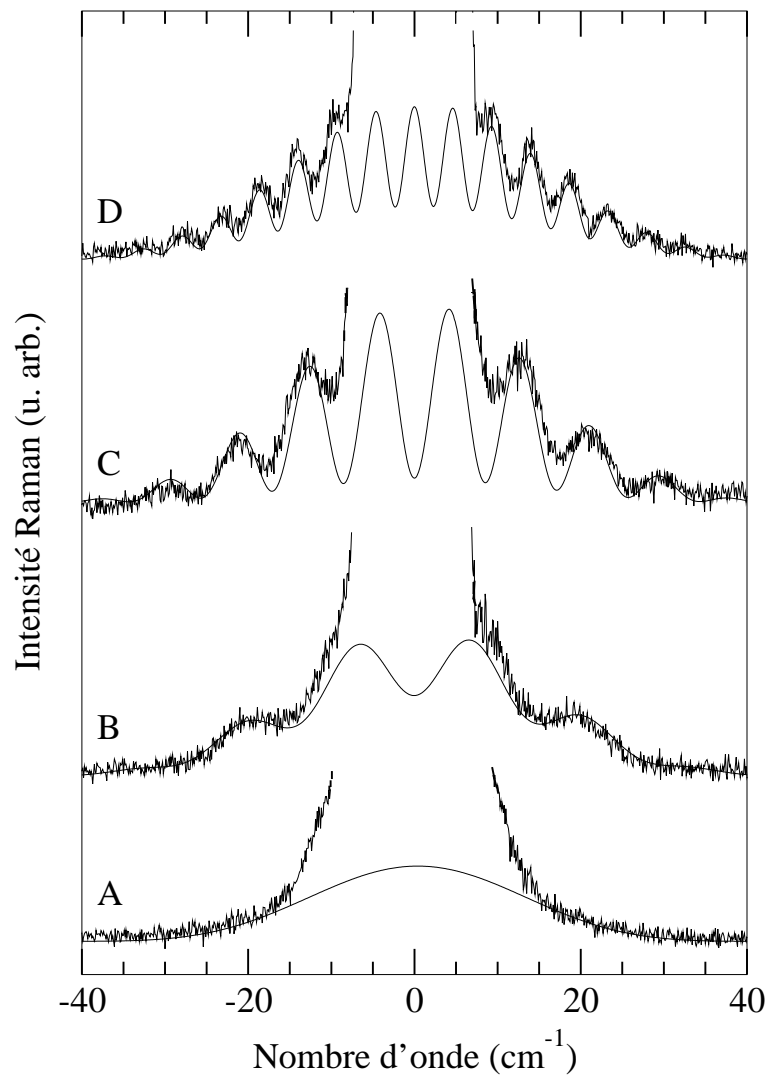


FIG. 3.8 – Spectres Raman basse fréquence expérimentaux soustraits de la référence de Si et spectres calculés pour les échantillons A (1 plan), B, C et D (2 plans de boîtes quantiques Ge/Si distants de 15, 30 et 60 m).

par la transformée de Fourier de la probabilité de densité :  $|\phi(z)|^2$ . Or cette dernière est fonction du confinement de l'état électronique selon  $z$  dans les boîtes quantiques. Ainsi la forme du spectre continu dépend de la hauteur  $h$  des îlots. Notons que ce résultat obtenu est conforme à ce qui a été observé pour des puits quantiques.[41, 44, 66] Ainsi plus l'état électronique sera localisé dans l'espace direct et plus son image dans l'espace réciproque, i.e. la composante continue, sera étendue. Cependant, la diffusion Rayleigh ne permet pas de comparer ici dans de bonnes conditions le résultat expérimental et calculé. Nous verrons par la suite comment exploiter la composante continue du spectre Raman.

Pour les échantillons contenant deux plans d'îlots, les spectres simulés sont composés de fortes oscillations périodiques et ceci en accord avec l'expérience. Ce comportement très différent de celui observé pour l'échantillon A provient, lorsque l'on compare les composantes de l'équation (3.19) pour les deux systèmes, uniquement de la composante en cosinus du facteur de structure (la composante électronique étant identique). Ce terme introduit une relation de phase entre les deux plans de boîtes. Ainsi, pour certaines valeurs de  $q_z$ , la superposition cohérente de l'amplitude de diffusion de chaque plan sera soit constructive soit destructive donnant naissance à des maxima ou des minima dans le spectre Raman. Les oscillations dans le spectre Raman basse fréquence résultent donc d'un phénomène d'interférence.

La fonction cosinus de l'équation (3.19) donne dans le cadre de l'approximation de milieu moyen la condition satisfaite lors de l'obtention d'un maxima dans le spectre Raman :

$$k_{i_z} - k_{d_z} - q_z = \frac{2\pi}{t} \quad [2\pi] \quad (3.21)$$

La période des oscillations  $\Delta\omega$  s'exprime alors comme une fonction de la distance entre les plans d'îlots et d'une vitesse moyenne. Dans une forme simplifiée, elle s'écrit :

$$\Delta\omega = \frac{v_{son} \cdot \pi}{t} \quad (3.22)$$

Comme attendue, plus la distance entre les plans va augmenter et plus la période des oscillations va diminuer.

L'analogie avec le phénomène bien connu des interférences optiques est remarquable.

Dans le cas d'une diffusion optique par une seule fente, l'intensité diffractée fait uniquement intervenir le module au carré d'un facteur de forme qui est la transformée de Fourier de la fente. Pour les bi-fentes de Young, la répartition de l'intensité résultant de la superposition cohérente des amplitudes des ondes diffractées par chaque fente se caractérise par le produit

d'un facteur de forme et d'un facteur de structure. Le premier représente le module au carré de la transformée de Fourier du motif élémentaire (la fente) ; le second est une fonction de la distance entre les fentes. Ces deux composantes se retrouvent dans l'équation (3.19). Le facteur de structure fonction de la distance entre les plans selon  $z$  donne naissance aux oscillations dans le spectre Raman basse fréquence. Le facteur de forme, fonction de la transformée de Fourier du motif élémentaire c'est-à-dire la densité électronique, détermine l'enveloppe des oscillations. Le bon accord entre l'enveloppe des oscillations expérimentales et calculées démontre la validité de la hauteur des îlots utilisée. De la même manière, l'amplitude de diffusion de  $N$  plans contribue à l'intensité Raman par un facteur  $N^2$ . La relation de phase entre ces plans va répartir l'intensité en fonction de  $q_z$  différemment selon la distance entre eux. Elle demeure cependant inchangée lorsque l'on intègre sur la totalité du spectre. L'analogie avec les interférences optiques suggère qu'il est primordial dans l'étude des interférences Raman de prendre en compte la forme des objets (ici les états électroniques) et leur répartition spatiale. Il semble donc impératif d'inclure dans le modèle le confinement 3D dans les boîtes quantiques et leur arrangement dans l'espace.

*Nous avons considéré un ensemble d'états électroniques localisés spatialement et une onde acoustique délocalisée. Ainsi, la même déformation associée au phonon acoustique va moduler les états électroniques ; seul un terme de phase dépendant de la position des états va différencier la modulation de chaque état. Au travers de l'hamiltonien d'interaction électron-phonon, on observe un phénomène d'interférence entre les modulations par la déformation des états électroniques localisés.*

### 3.4 Retour vers le réel

Avant de considérer la forme et la répartition des objets dans les chapitres suivants, nous allons nous intéresser à l'utilisation de la transformée de Fourier pour l'exploitation des spectres Raman basses fréquences. L'intensité Raman, fonction de  $q_z$ , s'exprime comme un produit d'un facteur électronique et structural. Or, le nombre d'onde des phonons est lié au vecteur d'onde  $q_z$  par une relation linéaire dépendant des vitesses de propagation des modes de phonon. Le spectre Raman est donc l'image dans l'espace réciproque des propriétés électroniques et structurales des nanostructures. La transformée de Fourier inverse ( $TF^{-1}$ ) appliquée aux spectres Raman en donne alors une image dans l'espace réel.

### 3.4.1 Principe

A partir de l'équation (3.19), l'intensité Raman pour un nombre  $N$  de plans se met sous une forme simplifiée :

$$I(q_z) \propto |M(q_z)|^2 \cdot \left| \sum_{p=1}^N e^{-iq_z z_p} \right|^2 \quad (3.23)$$

En décomposant le second terme par rapport à la position  $z_0$  du premier plan et à la distance  $t$  entre les plans, l'équation précédente devient :

$$\begin{aligned} I(q_z) &= |M(q_z)|^2 * |1 + e^{-iq_z t} + e^{-2iq_z t} + \dots + e^{-(N-1)iq_z t}|^2 \\ &= |M(q_z)|^2 * [N + (N-1)e^{+iq_z t} + (N-1)e^{-iq_z t} + \dots \\ &\quad + e^{-(N-1)iq_z t} + e^{+(N-1)iq_z t}] \end{aligned} \quad (3.24)$$

Le facteur géométrique obtenu est la fonction réseau bien connue en optique. Dans le cas de deux plans, le facteur de structure redonne la fonction en cosinus de l'équation (3.19). Appliquons la transformée de Fourier inverse à une dimension à l'intensité Raman :

$$\begin{aligned} I^{TF^{-1}}(z) &= \frac{1}{2\pi} \int I(q_z) e^{i2\pi q_z \cdot z} dq_z \\ &= C(z) * P(z) \end{aligned} \quad (3.25)$$

$$\begin{aligned} \text{avec } C(z) &= \frac{1}{2\pi} \int |M(q_z)|^2 e^{i2\pi q_z \cdot z} dq_z \\ &= |\phi(z)|^2 * |\phi^*(-z)|^2 = \rho(z) * \rho(-z) \end{aligned} \quad (3.26)$$

$$\begin{aligned} \text{et } P(z) &= \frac{1}{2\pi} \int [N + (N-1)e^{+iq_z t} + \dots + e^{+(N-1)iq_z t}] e^{i2\pi q_z \cdot z} dq_z \\ &= N\delta(z) + \sum_{\xi=1}^{N-1} (N-\xi) [\delta(z - \xi t) + \delta(z + \xi t)] \end{aligned} \quad (3.27)$$

$C(z)$  est la fonction d'auto-corrélation de la densité électronique  $\rho(z)$  (le signe  $*$  correspond au produit de convolution) et  $\delta$  la fonction delta de Dirac.  $I^{TF^{-1}}$  résulte de la convolution de la fonction d'auto-corrélation de  $\rho(z)$  et d'un peigne de Dirac composé de fonctions de Dirac séparées de la distance  $t$  entre les plans de boîtes quantiques. La transformée de Fourier inverse de l'intensité Raman donne une image de la répartition spatiale de la fonction



d'auto-corrélation de la densité électronique dont les maxima seront répartis autour de la position spatiale des plans de boîtes. On a donc accès à une information sur la densité électronique et la distance entre les plans.

Soulignons que l'utilisation de la  $TF^{-1}$  permet d'avoir accès à l'auto-corrélation de  $\rho(z)$  et non à la densité électronique ou à la fonction d'onde. En effet, le module au carré qui intervient dans le terme  $M(q_z)$  et pour le calcul de l'intensité Raman totale détruit l'information sur la phase de  $\phi(z)$  et  $\rho(z)$ .

### 3.4.2 Mise en oeuvre

L'application de la transformée de Fourier inverse aux spectres expérimentaux et simulés de la Fig. 3.8 explicite notre propos. Pour cela, il est nécessaire au préalable de corriger les spectres Raman du facteur de population des états et de  $\omega$  [Eq. (3.19)]. La température utilisée dans la fonction de Bose-Einstein a été déterminée pour chaque spectre grâce au rapport des intensités Stokes et anti-Stokes.[67] La  $TF^{-1}$  des spectres expérimentaux corrigés (A, B, C et D de la Fig. 3.2) est représentée à la Fig. 3.9 et montre la répartition spatiale de la fonction  $C(z)$ . Elle fait apparaître lorsque  $z \rightarrow 0$  la fonction d'auto-corrélation de l'ensemble des plans avec eux-mêmes (la  $TF^{-1}$  donne une réponse symétriquement identique pour  $z < 0$ ). Lorsque  $z > 0$ , on obtient la fonction  $C(z)$  de corrélation du premier plan avec le deuxième localisée à la distance  $t$  entre les deux plans. Pour un système contenant plus de deux plans, on aura un maximum de  $I^{TF^{-1}}$  à la distance entre les plans ( $t, 2t, 3t, \dots$ ) qui représentera la fonction d'auto-corrélation de  $\rho(z)$  de l'ensemble des plans ayant une distance  $t, 2t, 3t, \dots$  entre eux. Puisque le spectre Raman est une répartition de l'intensité Raman dans l'espace des nombres d'ondes; le passage de cette représentation à l'espace du vecteur d'onde se fait par l'intermédiaire des vitesses du son. L'état électronique est confiné dans les boîtes quantiques; seul la vitesse de l'alliage SiGe est mise en jeu pour le facteur électronique  $C(z)$  de la  $TF^{-1}$ . Pour accéder à la distance entre les plans, on utilisera la vitesse moyenne dans la structure (vitesses pondérées par les épaisseurs). Dans le cas considéré, cette vitesse est voisine de la vitesse dans Si massif. Nous utiliserons la zone  $z > 0$  de la  $TF^{-1}$  de l'intensité Raman pour l'étude des propriétés structurales; nous nous focaliserons sur la partie  $z \rightarrow 0$  pour l'analyse des états électroniques. Dans la mesure où nous considérons pour l'instant les états électroniques identiques dans tous les plans, l'ensemble des plans contribue de manière similaire au pic en zéro. La figure 3.10a compare la fonction d'auto-corrélation de la densité électronique lorsque  $z \rightarrow 0$  obtenue par  $TF^{-1}$  des spectres B, C et D expérimentaux et calculés tracés à la Fig. 3.8. Dans la mesure où nous nous intéressons au

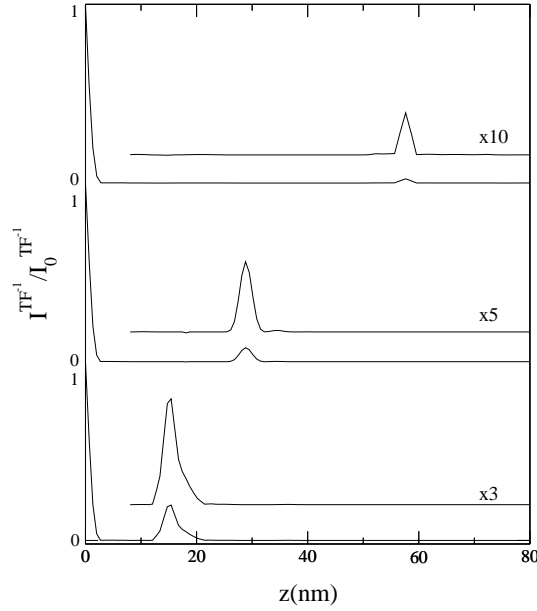
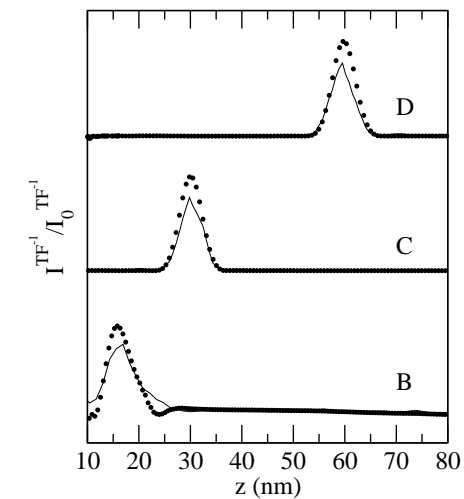


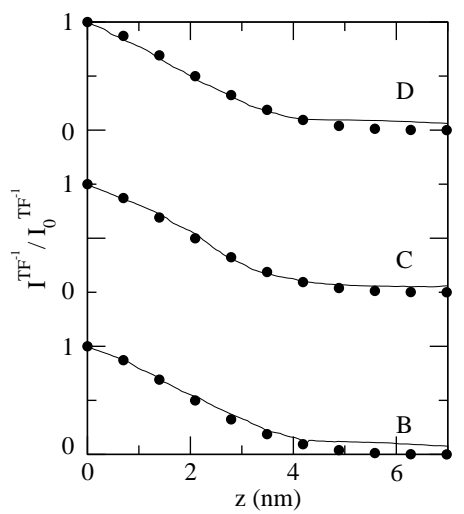
FIG. 3.9 –  $TF^{-1}$  des spectres B, C et D (2 plans de boîtes quantiques Ge/Si distants de 15, 30 et 60 nm) extraits de la Fig. 3.2 et normés à la valeur de la  $TF^{-1}$  en zéro ( $I_0^{TF^{-1}}$ ).

terme  $C(z)$ , c'est la vitesse de l'alliage SiGe des boîtes quantiques qui a été utilisée. Le bon accord entre la simulation et l'expérience montre que la hauteur employée dans la simulation correspond à la hauteur moyenne des îlots. Sa forme et son extension sont similaires pour les trois échantillons et identiques au résultat obtenu pour un plan alors qu'à priori le spectre mesuré sur un seul plan (Fig. 3.8) semblait contenir peu d'informations. La figure 3.10b compare les  $TF^{-1}$  des mêmes spectres lorsque  $z > 0$  (vitesse moyenne mise en jeu). Seul un facteur multiplicatif a été utilisé pour permettre la comparaison des résultats. Les maxima correspondent à la position selon  $z$  de la valeur maximale de la corrélation de la densité électronique. Ces valeurs donnent la distance entre les deux plans de boîtes soit respectivement pour les échantillons B, C et D : 17, 33 et 62 nm et ceci en bon accord avec les mesures MET.

*La transformée de Fourier inverse de l'intensité Raman donne l'image de la répartition spatiale de la fonction d'auto-corrélation de la densité électronique dans l'espace réel.*



b)



a)

FIG. 3.10 –  $TF^{-1}$  des spectres B, C et D (2 plans de boîtes quantiques Ge/Si séparés de 15, 30 et 60 nm) expérimentaux (trait continu) et calculés (points) : a) lorsque  $z \rightarrow 0$  et b) lorsque  $z > 0$ .

# Chapitre 4

## L'ordre en mesures

Les boîtes quantiques donnant un confinement tridimensionnel, il apparaît nécessaire de considérer la rupture de la conservation de la composante selon  $z$  ainsi que de la composante dans le plan du vecteur d'onde. Le facteur de forme ne dépendra plus uniquement de la hauteur des boîtes quantiques mais aussi de leur diamètre. Le facteur de structure sera fonction quant à lui des positions des boîtes quantiques dans l'espace. Ce chapitre sera consacré à l'exploitation du facteur de structure. L'activation de phonons ayant des composantes dans le plan  $\vec{q}_{\parallel}$  non nulles doit permettre de sonder l'organisation dans l'espace (latérale et verticale) des boîtes quantiques.

### 4.1 Modélisation tridimensionnelle

La situation étudiée met en jeu des états électroniques à trois dimensions localisés dans les boîtes quantiques distribuées dans des multiplans. L'ensemble de ces états est mis en interaction avec une onde acoustique. De manière analogue à l'équation (3.11) établie lors d'une modélisation des plans d'îlots par des plans 2D, l'intensité Stokes Raman est proportionnelle à la superposition cohérente des amplitudes de diffusion Raman de chaque boîte quantique :

$$I_S(\omega)\alpha \sum_{q/\omega_q=|\omega|} \left| \sum_{p,l_p} \sum_{a_{l_p},b_{l_p}} R_{a_{l_p}} R_{b_{l_p}} \langle b_{l_p} | \underline{H}_{EP}^* | a_{l_p} \rangle \right|^2 \quad (4.1)$$

La somme porte sur l'ensemble des îlots  $l$  de chaque plan  $p$ , sur tous les plans  $p$ , ainsi que sur tous les états  $|a_{l_p}\rangle$  et  $|b_{l_p}\rangle$  associés à chaque îlot.

L'objectif de ce développement mathématique est d'explicitier, dans le cas d'une modélisation 3D des îlots, le facteur de structure apparu dans l'équation (3.19).

En représentation  $\{\vec{r}\}$

$$\langle b_{l_p} | \underline{H_{EP}}^* | a_{l_p} \rangle = \int \psi_{b_{l_p}}^*(\vec{r}) (\vec{\nabla} \cdot \vec{U})(\vec{r}) \psi_{a_{l_p}}(\vec{r}) d^3r \quad (4.2)$$

Dans la mesure où la résonance sur  $E_1$  ne permet pas de sélectionner des états électroniques particuliers (cf. section 3.2.3), nous utiliserons ici des fonctions électroniques identiques et indépendantes de l'îlot considéré :

$$\psi_{a_{l_p}}(\vec{r}) = \psi_a(\vec{r} - \vec{r}_{l_p}) \quad (4.3)$$

Compte tenu de la forme des boîtes quantiques étudiées, la fonction d'onde électronique se décompose en deux parties :

$$\psi(\vec{r}) = \phi(z) \chi(\vec{r}_{\parallel}) \quad (4.4)$$

Dans chacune des couches, chaque mode acoustique se décompose en deux composantes contre propagatives (cf. section 3.3.1). Le but de ce développement étant simplement de mettre en évidence la dépendance du facteur de structure par rapport aux positions des boîtes quantiques dans le plan, nous n'allons considérer dans ce calcul qu'une seule composante (i.e. une onde plane de la forme :  $v_q^0 \vec{e}_q e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}}$ ). De surcroît, nous adoptons une description de milieu acoustique moyen (mêmes caractéristiques acoustiques pour l'ensemble des couches). Les simulations quant à elles prendront systématiquement en compte les deux composantes et les propriétés acoustiques de chaque couche.

L'élément de matrice de l'interaction électron-phonon [Eq. (4.2)] prend alors la forme :

$$\langle b_{l_p} | \underline{H_{EP}}^* | a_{l_p} \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2MN\omega(q)}} (-v_q^0 i\vec{q} \cdot \vec{e}_q) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_{l_p}} \int \phi_b^*(z) \phi_a(z) e^{-iqz \cdot z} dz \int \chi_b^*(\vec{r}_{\parallel}) \chi_a(\vec{r}_{\parallel}) e^{-i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{r}_{\parallel}} d^2\vec{r}_{\parallel} \quad (4.5)$$

ce qui conduit à l'expression de l'intensité Stokes :

$$I_S(\omega) \alpha | n(\omega) + 1 | \sum_{q/\omega_q=|\omega|} \frac{q^2}{\omega(q)} \left| \left( \sum_{a,b} R_a R_b M_{ba}(\vec{q}_{\parallel}) M_{ba}(q_z) \right) \left( \sum_{p,l_p} e^{i(\vec{k}_i - \vec{k}_d - \vec{q}) \cdot \vec{r}_{l_p}} \right) \right|^2 \quad (4.6)$$

avec

$$\begin{aligned} M_{ba}(q_z) &= \int \phi_b^*(z) \phi_a(z) e^{-iq_z \cdot z} dz \\ M_{ba}(\vec{q}_{\parallel}) &= \int \chi_b^*(\vec{r}_{\parallel}) \chi_a(\vec{r}_{\parallel}) e^{-i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{r}_{\parallel}} d^2 \vec{r}_{\parallel} \end{aligned} \quad (4.7)$$

qui représentent respectivement la transformée de Fourier de la densité électronique conjuguée selon l'axe de croissance et dans le plan.

En posant  $\vec{Q} = \vec{q} - (\vec{k}_i - \vec{k}_d)$  et  $\vec{Q} = Q_z \vec{e}_z + \vec{Q}_{\parallel}$ , le facteur géométrique  $G$  qui fait intervenir les positions des boîtes quantiques s'écrit :

$$\begin{aligned} G &= \left| \sum_{p, l_p} e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{l_p}} \right|^2 \\ &= \sum_{p, l_p} e^{i\vec{Q}_{\parallel} \cdot (\vec{r}_{l_p} - \vec{r}_{l_p})} \left\{ 1 + 2\Re e \left( \sum_{p \neq p', l_p \neq l_{p'}} e^{iQ_z \cdot (z_p - z_{p'})} e^{i\vec{Q}_{\parallel} \cdot (\vec{r}_{l_p} - \vec{r}_{l_{p'}})} \right) \right\} \end{aligned}$$

L'intensité Stokes Raman est finalement donnée par :

$$\begin{aligned} I_S(\omega) \alpha | n(\omega) + 1 | \sum_{q/\omega_q = |\omega|} \frac{q^2}{\omega(q)} \left| \left( \sum_{a, b} R_a R_b M_{ba}(\vec{q}_{\parallel}) M_{ba}(q_z) \right) \right|^2 * \\ \left\{ \sum_{p, l_p} S_{pp}(\vec{Q}_{\parallel}) + 2\Re e \left( \sum_{p \neq p'} e^{iQ_z \cdot (z_p - z_{p'})} S_{pp'}(\vec{Q}_{\parallel}) \right) \right\} \end{aligned} \quad (4.8)$$

où

$$S_{pp'}(\vec{Q}_{\parallel}) = \sum_{l_p, l_{p'}} e^{i\vec{Q}_{\parallel} \cdot (\vec{r}_{l_p} - \vec{r}_{l_{p'}})} \quad (4.9)$$

On reconnaît dans cette expression le produit du facteur de forme et du facteur de structure. Le premier dépend de la transformée de Fourier de la densité électronique dans le plan et selon  $z$ . Le second est fonction de la répartition spatiale à 3D des états électroniques. Dans ce facteur de structure, le terme  $S_{pp}$  fait intervenir les positions des états électroniques situés dans le même plan  $p$ , le facteur  $S_{pp'}$  contient les positions d'états localisés dans des plans différents.

## 4.2 Simulations

La prise en compte du confinement électronique dans les trois directions de l'espace autorise les simulations tridimensionnelles. Dans ce cadre, on

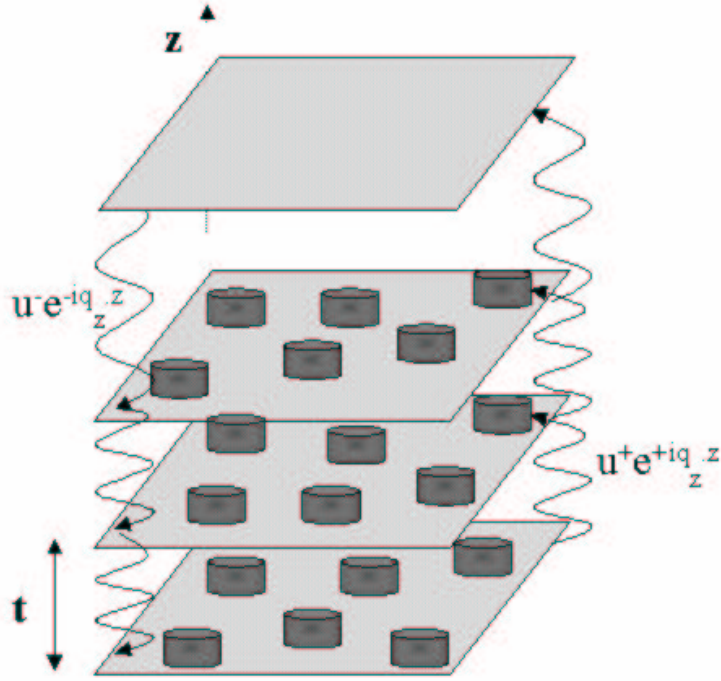


FIG. 4.1 – Schéma de la structure simulée.

considère une distribution spatiale de boîtes quantiques pour chaque plan (Fig. 4.1). Les effets liés à l'échantillonnage de la distribution de boîtes ont été limités en sommant les spectres calculés avec plusieurs distributions de même nature. Les boîtes quantiques sont modélisées par des disques. Comme dans le cas bidimensionnel, la fonction  $\phi(z)$  est la fonction cosinus du premier état confiné. En décrivant les boîtes quantiques par un disque, la fonction électronique  $\chi(\vec{r}_{\parallel})$  dans le plan s'écrit :

$$\chi(r, \varphi) = U_m(r) e^{im\varphi} \quad (4.10)$$

Elle satisfait à une équation de Helmholtz de la forme :

$$\Delta^2 \chi(r, \varphi) - k^2 \chi(r, \varphi) = 0 \quad (4.11)$$

dont les solutions sont les fonctions de Bessel. Pour décrire la fonction électronique dans le plan,  $\chi(\vec{r}_{\parallel})$  sera prise comme la fonction de Bessel au premier ordre.

Notons que la simulation permet, si cela est nécessaire, de considérer des états électroniques différents pour chacune des boîtes quantiques. Il est également possible d'inclure des fluctuations de taille des boîtes quantiques ainsi que des fluctuations de composition.

Il est nécessaire désormais de considérer des modes acoustiques qui ne se propagent pas uniquement selon l'axe de croissance. A cause de l'anisotropie élastique la situation est à priori complexe ; la constante élastique effective qui détermine la vitesse de l'onde acoustique varie avec la direction ainsi que les vecteurs de polarisation. Pour des directions de propagation autres que les directions de haute symétrie, chaque mode est un mélange de modes longitudinaux et transverses.[68, 69] Il est alors normalement nécessaire de considérer chaque direction de  $\vec{q}$  séparément. Cependant, les phonons intervenant dans le processus de diffusion sont déterminés par le confinement. Plus l'état électronique est confiné selon une direction et plus la composante du vecteur d'onde dans cette direction va contribuer à la diffusion. Le diamètre des îlots considérés est d'un ordre de grandeur plus grand que leur hauteur. Les phonons qui participeront de manière significative à la diffusion Raman auront donc une composante  $q_{\parallel}$  faible. L'orientation du vecteur d'onde restera à ce titre proche de l'axe de croissance : seul les modes LA seront considérés. A chaque composante  $q_{\parallel}$  sera associé une dispersion  $q_z$  des phonons. On négligera l'anisotropie en considérant la même courbe de dispersion dans toutes les directions de l'espace. Les modes acoustiques décriront alors un cône dans l'espace  $\vec{q}$ . L'onde acoustique stationnaire qui s'étend dans la structure est composée de deux ondes contre propagatives dont les amplitudes (notées  $u^+$  et  $u^-$  sur la Fig. 4.1) sont obtenues par application des conditions de continuité acoustique (continuité du déplacement et de la contrainte) aux niveaux des interfaces Ge/Si et de la surface.

## 4.3 Ordre vertical

Comme nous l'avons vu à la section 2.1.2, les nanostructures auto-organisées présentent la propriété de s'ordonner à la fois dans le plan mais aussi, pour les structures empilées, selon l'axe de croissance. La connaissance du degré d'organisation reste fondamentale pour la maîtrise des propriétés électroniques imaginées. Le développement d'une nouvelle technique de mesure de l'organisation y participe. Nous allons montrer comment les interférences Raman donnent accès à la mesure de l'ordre vertical.

### 4.3.1 Echantillons

Les échantillons étudiés proviennent d'une série de multiplans de boîtes quantiques de Ge/Si obtenues par épitaxie par jet moléculaire sur Si(001) par O. G. Schmidt de l'institut Max Planck de Stuttgart.[70] Chaque échantillon contient cinq plans de boîtes quantiques. Les cinq échantillons A, B, C, D et E





FIG. 4.2 – Image MET de l'échantillon B contenant 5 plans de boîtes de Ge distants de 25 nm.[70]

se différencient par l'épaisseur de la barrière de silicium qui est respectivement de 12.5, 25, 50, 75 et 100 nm. Le dernier plan est enterré sous 100 nm de silicium. Les mesures MET montrent des îlots de forme lenticulaire d'une hauteur moyenne de 6 nm pour un diamètre de 85 nm. La composition en Ge dans les îlots est estimée à 70%. Comme on peut le voir sur la Fig. 4.2, les îlots sont alignés verticalement. A partir de plusieurs images de microscopie, il est possible de mesurer un degré d'organisation vertical  $P$  en fonction de la distance  $t$  entre les plans de boîtes.[70]  $P$  est défini comme :

$$P = \langle P_n \rangle = \left\langle \frac{\langle l_i / B_i \rangle - L_l}{1 - L_l} \right\rangle \quad (4.12)$$

$P_n$  représente le degré d'alignement des îlots de la couche  $n$  par rapport à la couche  $n - 1$ ,  $L_i / B_i$  le recouvrement géométrique relatif entre deux îlots  $i$  situés sur la couche  $n$  et  $n - 1$ ,  $L_l$  est la fraction moyenne de l'espace d'une couche recouvert par les îlots (cf. Fig. 4.3).

La figure 4.3 montre la variation de  $P$  en fonction de  $t$ . Elle se décompose en trois zones distinctes de variation. Lorsque  $t$  est faible ( $t \leq 30$  nm) la corrélation verticale est parfaite ( $P=1$ ). Puis  $P$  décroît jusqu'à zéro pour  $t=120$  nm. Au-delà de cette valeur, les boîtes quantiques sont totalement décorréliées verticalement. Ce comportement traduit la portée des champs de déformation au travers des barrières. Pour de faibles épaisseurs de barrière, le champ de déformation généré dans la barrière par les îlots sous-jacent influence la croissance des îlots dans la couche supérieure : les îlots s'alignent verticalement. Lorsque la distance entre les plans de boîtes augmente, cet effet s'estompe jusqu'à disparaître pour des épaisseurs de barrière importantes. La croissance des îlots dans chaque couche est alors décorréliée de la croissance dans les couches inférieures; les îlots ne présentent plus d'ordre vertical.

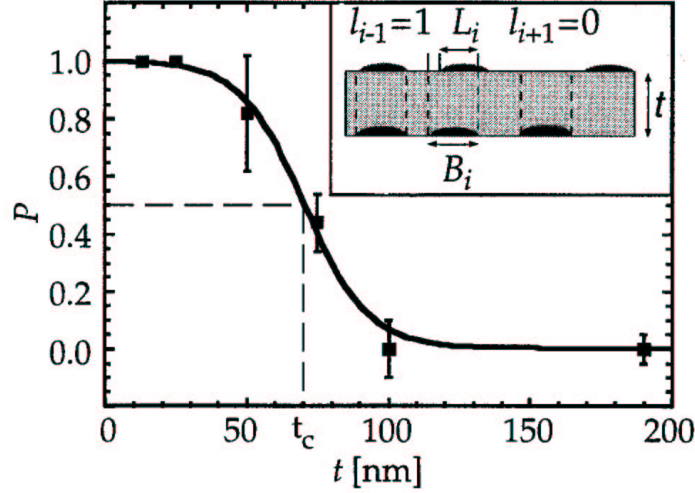


FIG. 4.3 – Variation du degré d’alignement vertical  $P$  des îlots mesuré par MET en fonction de la distance  $t$  entre les plans de boîtes quantiques.[70]

### 4.3.2 Contraste d’interférences Raman

La figure 4.4 présente les spectres Raman aux basses fréquences enregistrés sur les échantillons A, B, C, D et E en résonance sur la transition  $E_1$  des boîtes quantiques. Chaque spectre a été soustrait d’un spectre de référence de silicium enregistré dans les mêmes conditions. Les spectres A et B sont obtenus avec une résolution spectrale de  $2 \text{ cm}^{-1}$  tandis que l’observation des structures fines pour les spectres C, D et E nécessite une résolution de  $1.2 \text{ cm}^{-1}$ .

Les oscillations observées côté Stokes et anti-Stokes sont dues aux interférences des amplitudes de diffusion Raman des boîtes quantiques. Notons que pour les spectres C, D et E, on observe un dédoublement de chaque pic. Ces doublets ont pour origine les réflexions de l’onde acoustique aux interfaces. Ce point sera détaillé à la section 4.5. Comme attendu, la période des oscillations mesurée d’un doublet au doublet suivant diminue quand  $t$  augmente. La variation de l’intensité des pics d’un spectre à l’autre est remarquable. La valeur des minima d’interférence proche de zéro pour les spectres A et B augmente pour les spectres C, D et E. Ainsi, le contraste des interférences diminue avec l’augmentation de  $t$ .

Pour appréhender ce résultat, reportons nous aux équations (4.8) et (4.9). Dans la mesure où les îlots ont des tailles très voisines d’un échantillon à l’autre, le même facteur de forme intervient dans les spectres Raman. Les

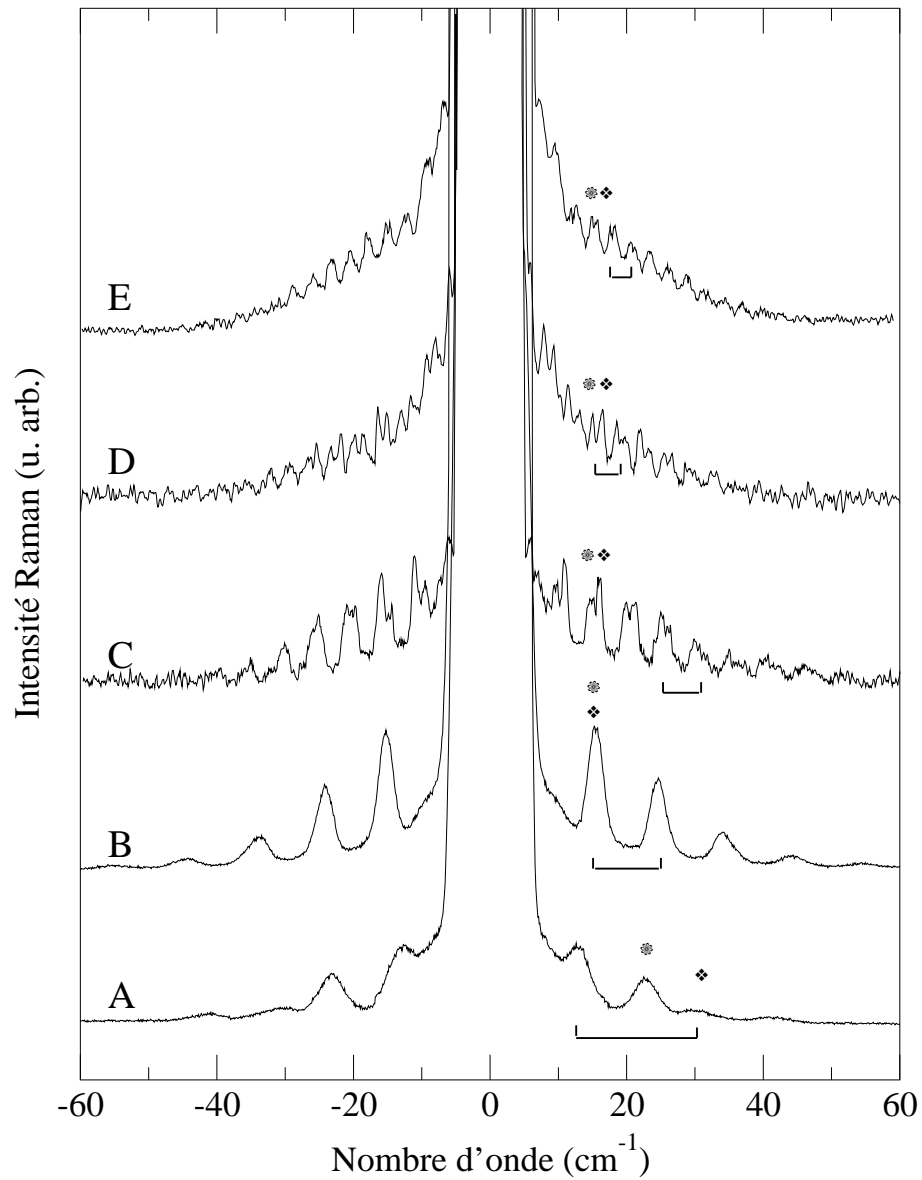


FIG. 4.4 – Spectres expérimentaux enregistrés en résonance sur la transition  $E_1$  des boîtes quantiques de Ge. Les échantillons A, B, C, D et E contiennent 5 plans de boîtes distants respectivement de 12.5, 25, 50, 75 et 100 nm. Les signes en étoile indiquent la position des composantes du doublet ; les traits horizontaux représentent la distance entre un doublet et le doublet suivant.

changements dans le contraste d'interférence tirent uniquement leur origine du facteur de structure. Les boîtes quantiques sont distribuées aléatoirement dans le premier plan. Ainsi, puisqu'il n'existe pas de relation de phase spécifique entre elles, le terme  $S_{11}$  [dans Eq. (4.8)] ne va pas contribuer aux interférences constructives. Il en va de même pour les autres termes  $S_{pp}$  quelque soit le degré de corrélation verticale (les boîtes quantiques restent distribuées aléatoirement dans le plan). Ces termes sont voisins du nombre de boîtes quantiques distribuées dans le plan. Par conséquent, seul les termes  $S_{pp'}$  participent à la définition de l'amplitude des interférences. Lorsque les boîtes quantiques sont parfaitement corrélées verticalement, le contraste sera maximal.

Afin d'illustrer les variations du contraste Raman en fonction de l'organisation spatiale des boîtes quantiques, nous avons calculé les spectres Raman relatifs aux échantillons en utilisant deux distributions de boîtes. Dans la Fig. 4.5 à chaque spectre expérimental est associé un spectre calculé avec une distribution de boîtes parfaitement alignées verticalement (spectre inférieur) et un spectre simulé avec une distribution spatiale de boîtes aléatoire dans chaque plan (spectre supérieur). Les simulations sont réalisées avec des distributions d'environ 3000 boîtes avec une densité de  $4.10^9 \text{ cm}^{-2}$ . Ce nombre assure la convergence des simulations. La hauteur des îlots et la distance entre les plans de boîtes utilisées dans les calculs sont en accord avec celles obtenues par MET.

Les spectres expérimentaux A, B sont similaires à ceux calculés avec des boîtes quantiques corrélées verticalement tandis que les spectres D et E sont proches des spectres simulés avec des distributions aléatoires de boîtes quantiques. Notons que dans le cas d'une distribution aléatoire de boîtes quantiques, un contraste persiste. Ce contraste résiduel sera appréhendé par la suite (section 4.4.3). Dans le but de quantifier la variation du contraste en fonction de  $t$ , on définit un contraste d'interférence Raman :

$$C_{Raman} = \frac{C^{exp} - C^{alea}}{C^{cor} - C^{alea}} \quad (4.13)$$

$C^{exp}$  est le contraste expérimental,  $C^{alea}$  le contraste calculé avec des distributions aléatoires de boîtes, et  $C^{cor}$  le contraste mesuré avec des distributions de boîtes corrélées verticalement. Pour un spectre donné, les premières oscillations donnent une valeur constante du contraste expérimental et calculé. On définit alors les contrastes  $C^{exp}$ ,  $C^{alea}$  et  $C^{cor}$  comme le rapport des intensités mesurées au niveau des maxima et minima d'interférences :  $C^{exp,alea,cor} = (I_{max} - I_{min})/I_{max}$ . La relation (4.8) suggère que le contraste Raman est un moyen de mesurer la corrélation spatiale des boîtes. Lorsque les boîtes sont parfaitement corrélées, l'équation (4.13) donne  $C_{Raman} = 1$  tandis

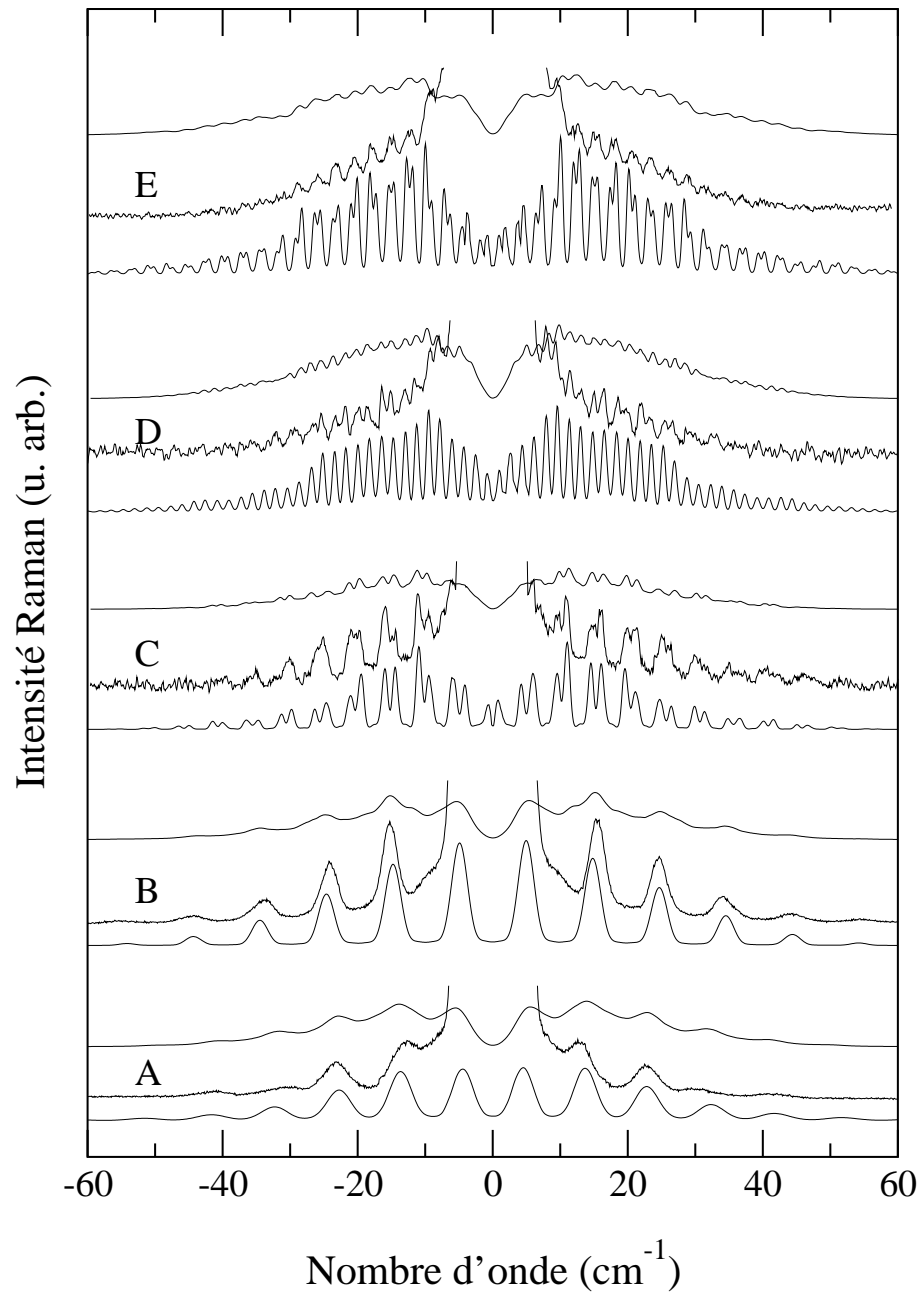


FIG. 4.5 – Chaque spectre expérimental (extrait de la Fig. 4.4) est encadré par deux spectres simulés. Le spectre inférieur a été calculé en utilisant une distribution de boîtes parfaitement corrélées verticalement. Le spectre supérieur a été simulé à partir de distributions de boîtes aléatoires sans corrélation verticale.

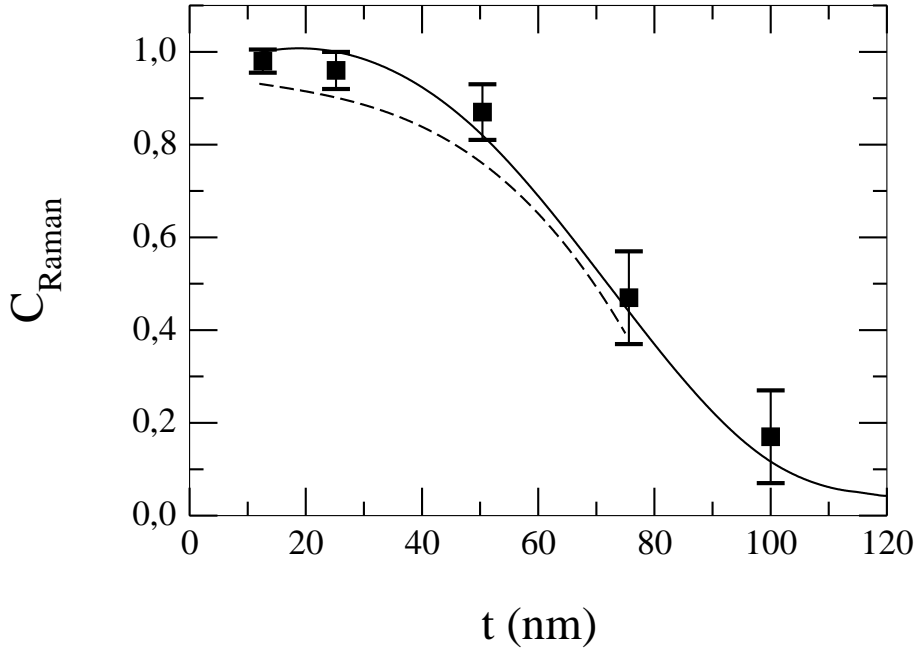


FIG. 4.6 – Contraste Raman [Eq. (4.13)] en fonction de la distance  $t$  entre les plans (symboles rectangulaires). La courbe en trait continu représente les mesures de l’alignement vertical obtenues par MET,[70] la courbe en pointillé les mesures de l’ordre vertical déterminé par diffraction X (synchrotron, Grenoble) [71].

qu’une distribution aléatoire conduit à  $C_{Raman}=0$ . Sur la Fig. 4.6,  $C_{Raman}$  est reporté en fonction de  $t$ .  $C_{Raman}$  tend vers 1 pour de faibles épaisseurs entre les plans de boîtes et vers zéro lorsque la taille de la barrière de Si augmente. On définit la transition entre un alignement vertical parfait et un arrangement aléatoire lorsque  $C_{Raman}=1/2$ . Le point de transition correspond à une épaisseur critique de la barrière de Si  $t_c=70$  nm. Ce comportement est très similaire à la variation de l’alignement vertical mesuré sur les échantillons par MET mais aussi par diffraction X (cf. Fig. 4.6).[16]

Les simulations ont été réalisées en incluant des fluctuations de taille des boîtes quantiques. Comme attendu, ces fluctuations réduisent le contraste d’interférence. Par exemple, les changements de contraste dus à une fluctuation de taille de 15% restent inclus dans les barres d’erreurs des points de la Fig. 4.6. Cependant, malgré les diverses différences possibles entre boîtes quantiques (taille, composition, contrainte, ...), on observe, lorsque  $t$  est faible, un contraste expérimental aussi important que celui calculé avec des boîtes quantiques parfaitement corrélées.

Le bon accord entre les trois techniques démontre que le contraste d'interférence Raman est un paramètre efficace pour quantifier l'organisation verticale entre les plans de boîtes quantiques. Comparée aux techniques MET, l'interférométrie Raman offre l'avantage d'être une technique optique non invasive. De plus, dans la mesure où le faisceau laser sonde plusieurs milliers de boîtes quantiques simultanément, l'information obtenue possède intrinsèquement une valeur statistique. L'interférométrie Raman offre également une souplesse d'analyse pour des études systématiques, études très difficiles à réaliser encore actuellement par diffraction X.

### 4.3.3 Contraste résiduel

Pour une distribution aléatoire de boîtes dans le plan, un contraste d'interférence Raman persiste. Pour les échantillons considérés, le contraste résiduel est évalué à 8%. Ce contraste résiduel dépend de plusieurs paramètres comme la densité de boîtes quantiques, le nombre de plans de boîtes, la distance entre plans ou encore le confinement électronique. Nous allons illustrer la dépendance des les deux premiers paramètres.

La variation du contraste en fonction de la densité des boîtes quantiques et du pourcentage de corrélation verticale est reportée à la Fig. 4.7. Ces résultats sont obtenus en mesurant le contraste Raman à partir de spectres simulés pour lesquels la densité et le pourcentage de boîtes alignées sont fixés. Notons que le contraste Raman que nous étudions ici ne correspond pas au contraste Raman normé calculé dans la section précédente. Lorsque la densité est faible, on reconnaît la forme de la variation du contraste Raman en fonction de la corrélation verticale mise en évidence précédemment. Quand on multiplie la densité par un facteur 100, le contraste résiduel augmente quasi linéairement de 8 à 40%. L'amplitude de variation du contraste en fonction de la corrélation verticale est alors moins prononcée. Dans les conditions de très forte densité, la variation du contraste en fonction de la distance entre les plans serait difficile à mettre en évidence. Au-delà d'une densité de boîtes quantiques de  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$ , le contraste résiduel tend vers une valeur limite dans la mesure où l'on atteint le taux de recouvrement surfacique maximal que l'on peut réaliser avec des distributions aléatoires de boîtes. L'augmentation du contraste résiduel est moins prononcé lorsque l'on augmente le nombre de plans (Fig. 4.8). Celui-ci passe de 6 à 8% (augmentation d'un facteur 4/3) quand le nombre de plan est multiplié par un facteur 25. Sur la plage de variation étudiée, le comportement du contraste Raman en fonction de la corrélation verticale s'en trouve peu affecté.

Le terme  $S_{pp'}$  de l'équation (4.8) est une fonction de  $\Delta\vec{r}_{\parallel}$  et  $\vec{q}_{\parallel}$ . Précédemment nous avons étudié les variations du contraste résiduel en fonction de la den-

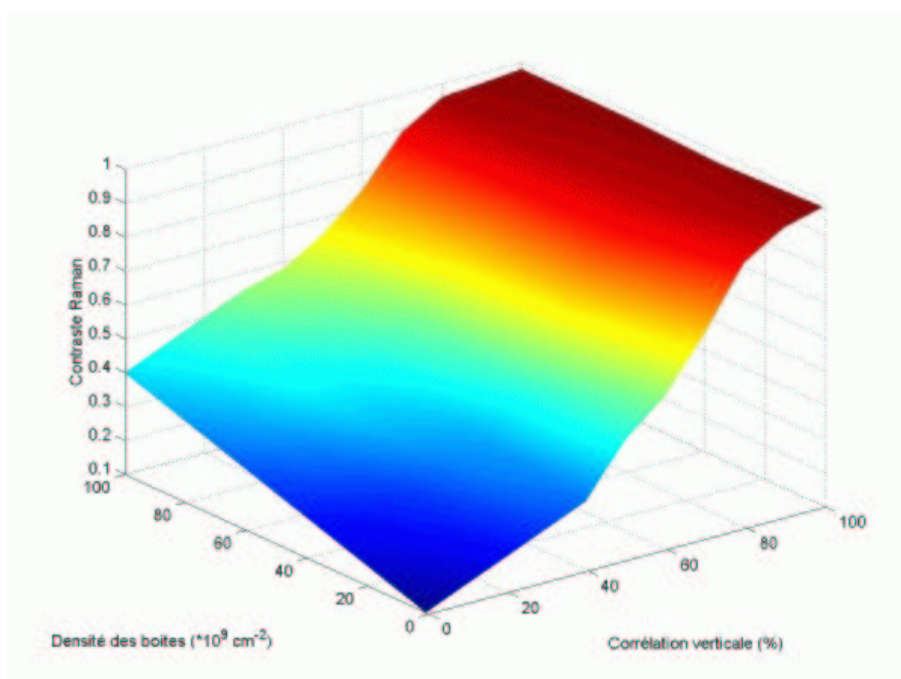


FIG. 4.7 – Données du calcul du contraste Raman en fonction de la densité de boîtes et du pourcentage d'îlots corrélés verticalement.



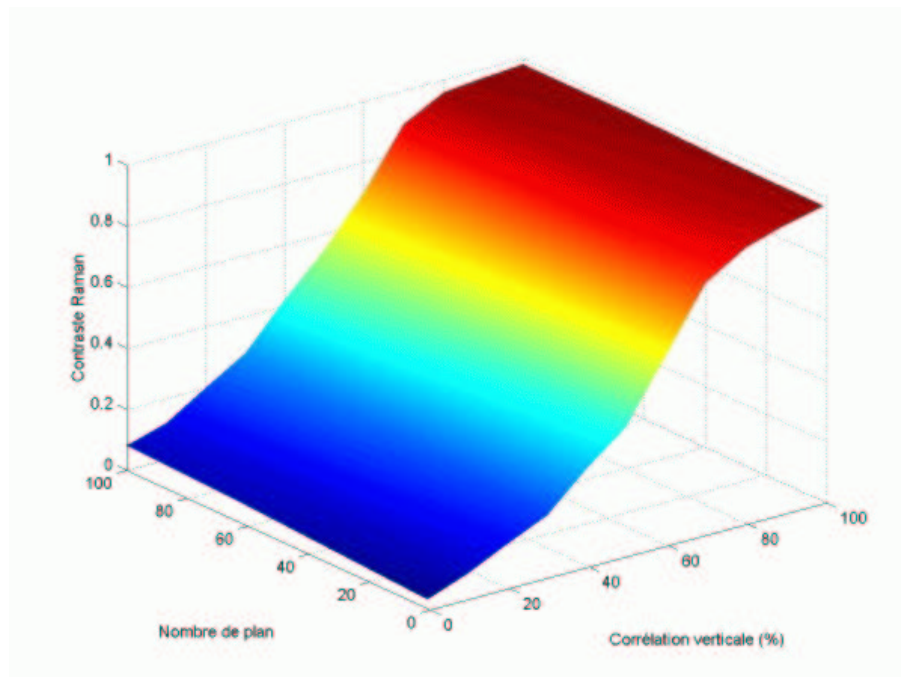


FIG. 4.8 – Calcul du contraste Raman en fonction du nombre de plans et du pourcentage de boîtes quantiques corrélés verticalement.

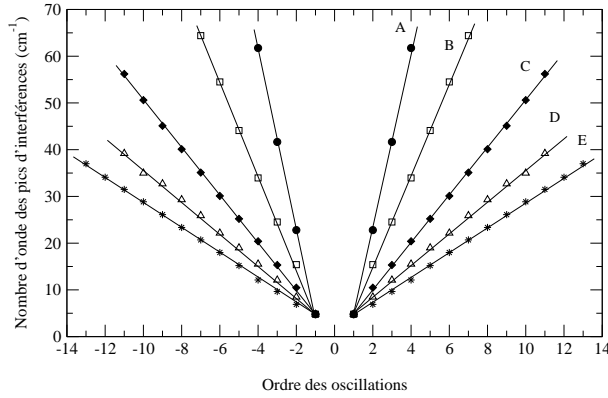


FIG. 4.9 – Variations de la position en nombre d’onde des pics d’interférences en fonction de l’ordre des pics pour les spectres A, B, C, D et E de la Fig. 4.4.

sité de boîtes quantiques (i.e. en fonction de  $\Delta\vec{r}_{\parallel}$ ) à  $\vec{q}_{\parallel}$  fixé. Cependant, le confinement électronique apparaît également comme un paramètre important pour la définition du contraste résiduel. Par exemple, la condition sur  $\Delta\vec{r}_{\parallel}$  pour l’obtention d’interférences constructives sera plus restrictive lorsque  $\vec{q}_{\parallel}$  sera important c’est-à-dire pour un fort confinement de l’état électronique dans le plan. Ceci n’est pas sans rappeler les principes généraux de la diffusion.[72] En effet, en deçà d’une certaine échelle, les amplitudes des éléments diffusants s’ajoutent alors qu’au delà, ce sont les intensités de ces mêmes éléments qui s’ajoutent. Ainsi il faut se garder de penser que le terme  $S_{pp'}$  de l’équation (4.8) et à travers lui le contraste des interférences est une simple image de la corrélation géométrique des boîtes quantiques.

#### 4.3.4 Mesure de la distance entre plans

La figure 4.9 illustre la variation de la position des pics d’oscillation avec l’ordre des pics des spectres A, B, C, D et E de la Fig. 4.4. Elle met en évidence la parfaite périodicité des pics dans la région Stokes et anti-Stokes. La période des oscillations diminue avec l’augmentation de  $t$ . L’utilisation de la transformée de Fourier inverse à une dimension permet de mesurer à partir de la période des pics la distance entre les plans de boîtes quantiques. La figure 4.10 contient la  $TF^{-1}$  des spectres A, B, C, D et E. Les pics correspondent à la corrélation maximale de la densité électronique et donnent accès à la distance moyenne entre plans. A partir de ces résultats, nous avons tracé la distance entre plans en fonction de  $t$  mesuré par MET (Fig. 4.11). Comme le montre la figure, les mesures obtenues par  $TF^{-1}$  sont en bon accord avec les mesures MET. Cependant, dans la mesure où chaque échantillon contient

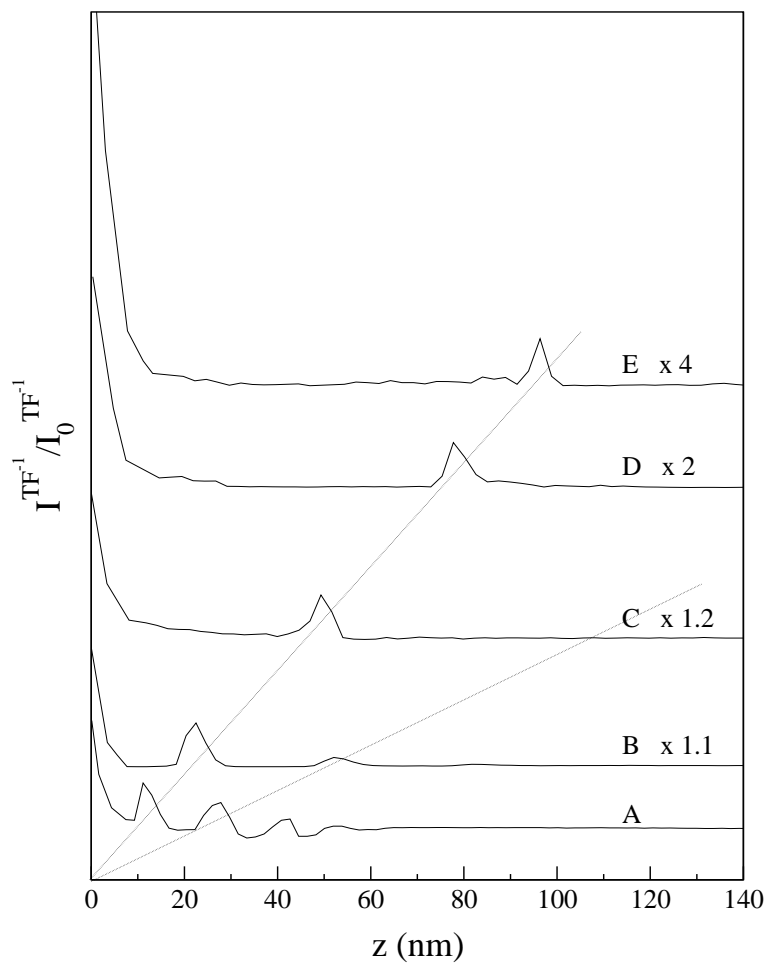


FIG. 4.10 – Transformée de Fourier inverse des spectres expérimentaux A, B, C, D et E de la Fig. 4.4 (échantillons A, B, C, D et E contenant 5 plans de boîtes quantiques Ge/Si distants respectivement de 12.5, 25, 50, 75 et 100 nm). Ces courbes ont été multipliées par un facteur afin d'être visible aux mêmes échelles.

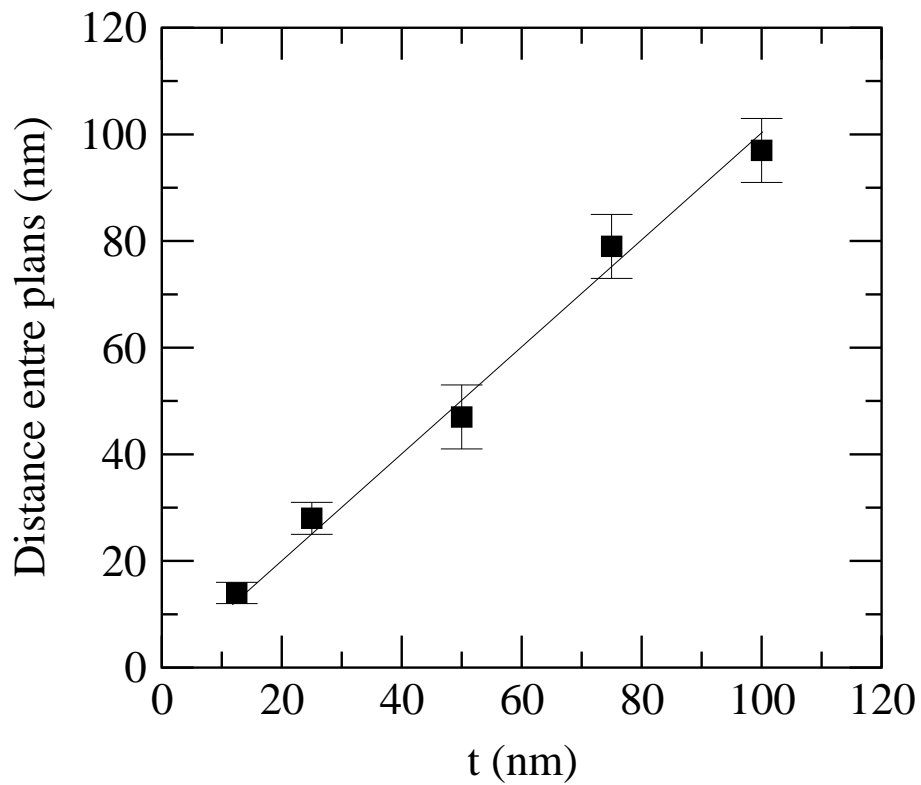


FIG. 4.11 – Comparaison entre les distances des plans mesurées par MET (trait continu) et obtenues par la  $TF^{-1}$  des spectres Raman expérimentaux des échantillons A, B, C, D et E contenant 5 plans de boîtes quantiques Ge/Si possédant respectivement des barrières de 12.5, 25, 50, 75 et 100 nm.

cinq plans de boîtes, on s'attend à obtenir pour chaque  $TF^{-1}$  de spectre cinq pics de corrélation. L'échantillon A présente cinq pics, l'échantillon B n'en compte plus que quatre et les échantillons C, D et E plus que deux. Ce spectre d'auto-corrélation dépend fortement du contraste d'interférence. Un contraste résiduel ne permet pas d'obtenir la totalité de l'information sur la structure dans l'espace direct. En réalité, les effets susceptibles d'entraîner une perte d'information sont nombreux. Citons les fluctuations de tailles ou de distances, l'utilisation de la  $TF^{-1}$  à une dimension qui ne permet pas de prendre en compte les effets dans le spectre Raman liés à la composante  $\vec{q}_{\parallel}$ . Il est à noter aussi que l'analyse de Fourier n'est faite que sur une plage de fréquence limitée par la zone de linéarité de la courbe de dispersion des phonons.

La connaissance des distances entre plans de boîtes quantiques et la hauteur des îlots autorise également la détermination des vitesses du son. En effet, les distances entre plans et la hauteur des îlots sont des paramètres bien contrôlés lors de la croissance ou que la MET permet de fixer. Dès lors, les vitesses du son dans les boîtes quantiques et les barrières c'est-à-dire les concentrations des différentes espèces chimiques mises en jeu deviennent des paramètres qu'il est possible de déterminer. En procédant ainsi, la concentration en Ge dans les îlots est évaluée à 70%. Ce résultat corrobore les mesures obtenues par l'étude des phonons optiques. La précision sur l'évaluation de la composition en Ge est néanmoins supérieure par interférométrie Raman. En effet, la barre d'erreur sur la concentration en Ge peut être abaissée à 2% lorsque la distance entre plans et la taille des îlots sont parfaitement connues.

## 4.4 Ordre latéral et vertical

Précédemment, nous avons montré que les interférences Raman permettent de mesurer le degré d'organisation verticale. Dans l'étude qui va suivre, nous allons illustrer comment il est également possible d'obtenir des informations sur la nature de l'ordre dans le plan.

### 4.4.1 Échantillons

La croissance d'InAs/AlInAs présente l'originalité de donner des îlots quantiques soit de type fils soit de type boîtes. Étudiée dans le cadre de la thèse de J. Brault au sein du Laboratoire d'Electronique, Optoélectronique et Microsystèmes (LEOM), la procédure d'empilement conduit à favoriser une forme filaire quelle que soit la forme que l'on tente de privilégier par les conditions de croissance (fils ou boîtes) pour le premier plan et les plans

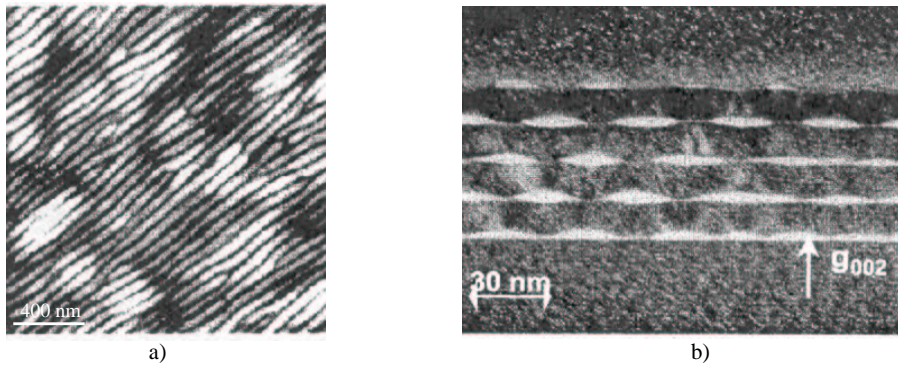


FIG. 4.12 – a) Image MFA des fils d’InAs, b) Image MET de l’échantillon A contenant cinq plans de fils InAs dans AlInAs ( $t=15$  nm).[11]

suivants (Fig. 4.12a).[11] L’empilement est constitué de cinq plans successifs de fils d’InAs séparés par un espaceur d’AlInAs de 15 nm et 5 nm pour les échantillons A et B. La vitesse de croissance d’InAs est de 0.23MC/s dans une gamme de température de 500 à 530°C pour une pression d’arsenic de  $2 \cdot 10^{-6}$  Torr.[11, 73] Ces échantillons ont été crûs par M. Gendry du LEOM de l’Ecole Centrale de Lyon. Le tableau 4.1 contient la hauteur  $h$  et la largeur  $\omega$  des fils pour les deux échantillons. L’image MET de l’échantillon réalisée en coupe transverse suivant l’axe de zone [1-10] est présentée à la Fig. 4.12b. Concernant l’auto-organisation, l’arrangement est en quinconce (dénommé aussi sous le terme d’anti-corrélation). Une fine couche de mouillage d’une épaisseur de quelques angstroms est présente entre les fils. On peut apercevoir au dessus de chaque îlot deux lignes claires partant des facettes de chaque îlot et se propageant dans la couche d’AlInAs. Ce contraste est le signe d’une modulation de composition : les lignes claires sont enrichies en indium, les zones sombres en aluminium.

#### 4.4.2 Quinconce

Pour tenir compte de la forme en fils des îlots, l’état électronique sera modélisé par un fil allongé de hauteur  $h$ , de largeur  $\omega$  et de longueur infinie. Ces valeurs obtenues par simulation sont reportées dans le tableau 4.1. Elles sont en accord avec celles mesurées par MET. La distance entre fils est prise identique pour tous les plans et égale à la valeur donnée par MET.

La figure 4.13 contient le spectre Raman mesuré sur l’échantillon A (spectre  $A_3$ ) et les spectres calculés avec une distribution de fils parfaitement alignés verticalement sur les cinq plans (spectre  $A_1$ ) et avec une distribution en quinconce (spectre  $A_2$ ). La séparation entre deux pics consécutifs est identique

Echantillons	Mesures MET			Simulations		
	$h(nm)$	$\omega(nm)$	$t(nm)$	$h(nm)$	$\omega(nm)$	$t(nm)$
A	4.8	18	15	3.5	15	16
B	3.2	14	5	3.5	18	6

TAB. 4.1 – Valeurs des hauteurs  $h$  et des largeurs  $\omega$  des fils ainsi que la distance  $t$  entre plans mesurées par MET et obtenues par simulations.

pour les spectres  $A_1$  et  $A_2$ . Il y a toutefois une différence importante : contrairement au spectre  $A_2$ , les pics sont regroupés deux à deux dans le spectre  $A_1$ . Afin de comprendre ce comportement et d'identifier la période des interférences, il convient de s'assurer que le spectre  $A_2$  ne contient pas lui aussi ces doublets. L'origine détaillée de ces doublets sera abordée à la section 4.5. Nous avons ici artificiellement séparé dans les simulations les contributions au spectre des deux composantes contre-propagatives des modes acoustiques. On peut ainsi constater, pour le spectre  $A_1$ , que les deux contributions sont décalées en fréquence mais ont même période. La période du spectre total correspond donc à la séparation entre deux doublets consécutifs. Pour le spectre  $A_2$ , les deux contributions sont superposées ; il n'y a pas d'ambiguïté quand à la période des interférences. On peut en conclure que la période des pics a été divisée par deux entre les spectres  $A_1$  et  $A_2$ . Cette diminution de la période correspond à une augmentation par deux de la distance caractéristique. La maille du réseau de boîtes qui intervient dans la détermination de la période des oscillations passe donc en réalité d'une maille rectangle contenant deux plans à une maille rectangle face centré défini par trois plans. Le spectre  $A_2$  rend bien compte du spectre expérimental A. Cet exemple montre que les interférences Raman permettent de sonder l'ordre latéral et vertical.

Nous allons illustrer avec l'exemple suivant la possibilité de sonder des structures présentant des arrangements plus complexes. Lorsque les épaisseurs de barrière d'InAlAs sont inférieures à 10 nm, les fils d'InAs ne sont plus disposés en quinconce, comme décrit précédemment.[11] L'arrangement résulte de la modulation de composition dans les barrières, visualisée par les lignes claires dans la Fig. 4.12. Ces lignes ne se joignent pas pour des épaisseurs faibles de barrière ; il n'y a pas de site de nucléation privilégié : un fil peut se placer au-dessus de l'une des deux lignes. Ceci se traduit par un arrangement complexe comme le montre la Fig 4.15. Il se forme des domaines délimités par des dislocations dans le réseau de fils. Nous adoptons une vision simplifiée pour modéliser ce système. Dans un domaine, nous considérons que l'ensemble des îlots sont décalés en suivant la même ligne de modulation de

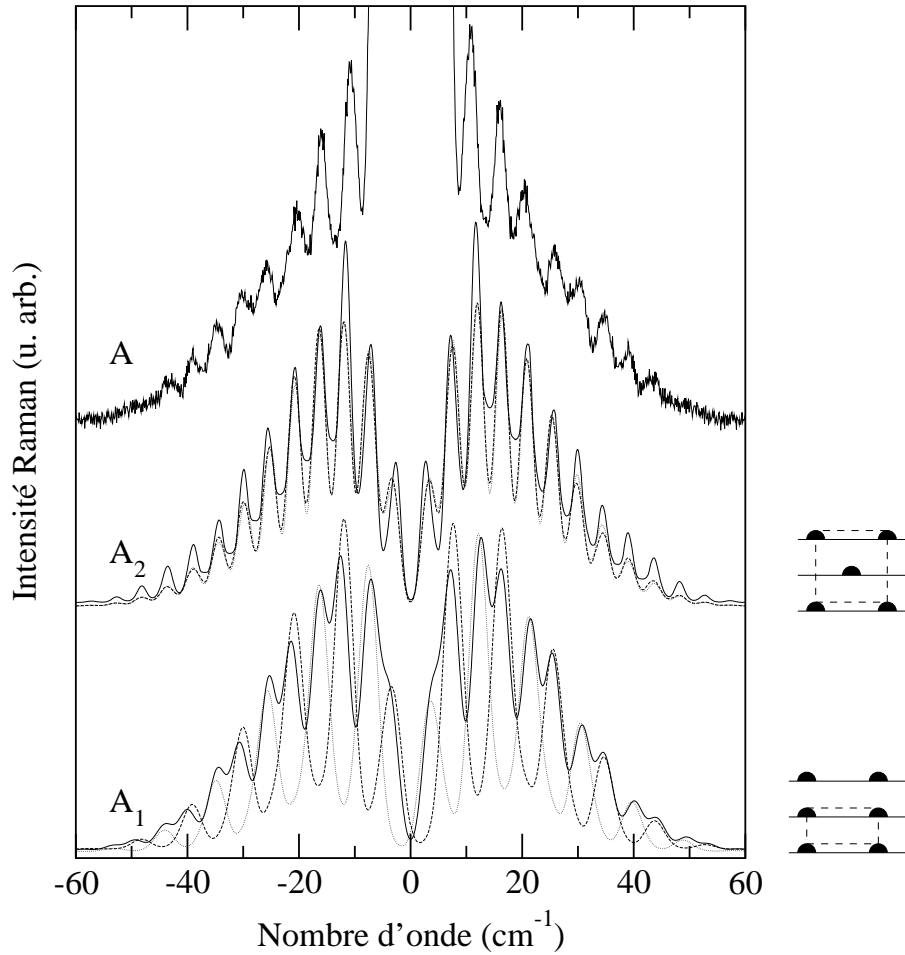


FIG. 4.13 – Spectre Raman de l'échantillon A contenant 5 plans de fils d'InAs/AlInAs distants de 15 nm. Le spectre  $A_1$  a été calculé à partir d'une distribution de fils corrélés verticalement, le spectre  $A_2$  avec une distribution en quinconce de fils (spectre en trait continu). Les spectres calculés en considérant séparément les deux composantes contre-propagatives de l'onde acoustique ont été inclus (traits interrompus).



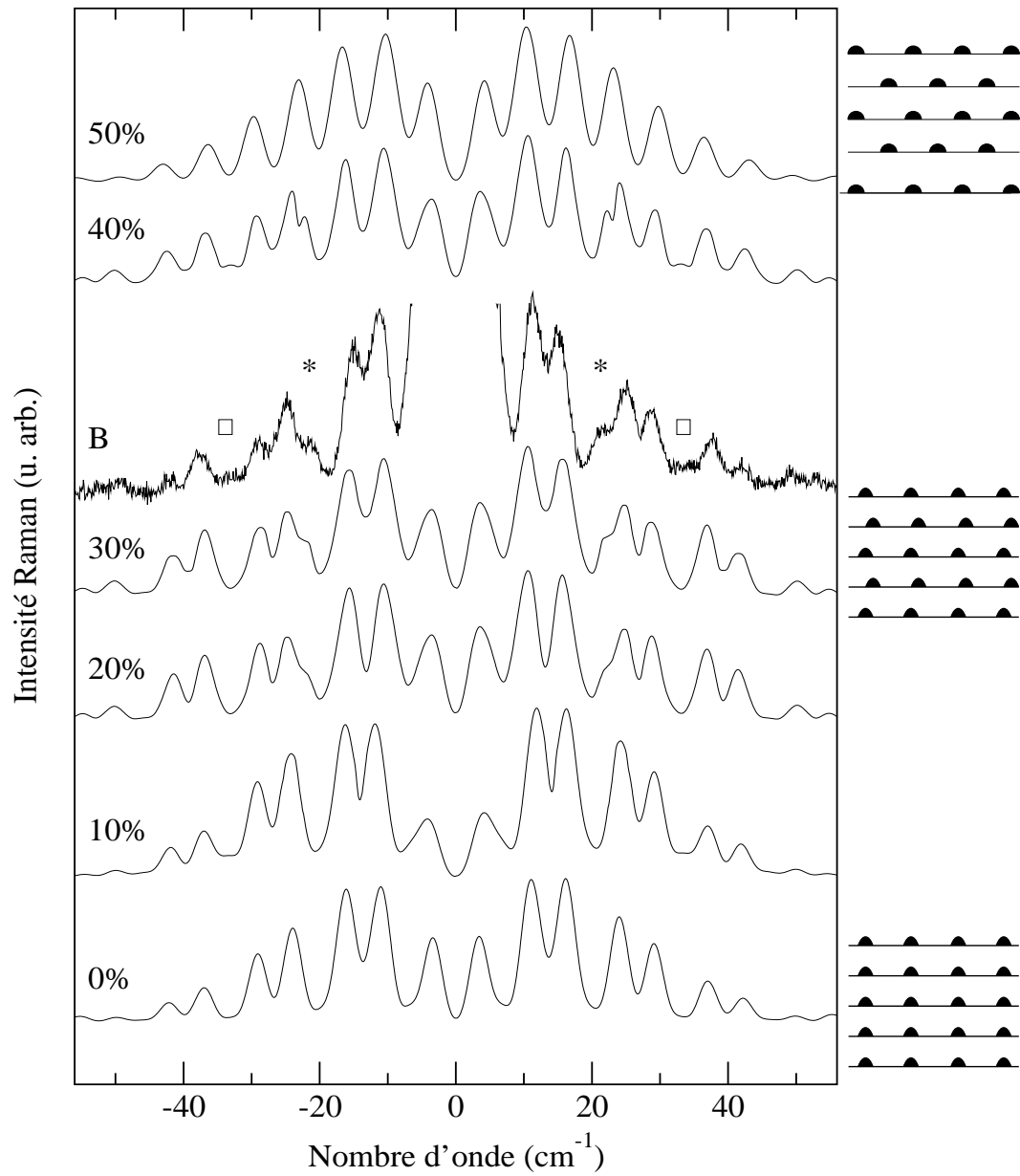


FIG. 4.14 – Spectre de l'échantillon B contenant 5 plans de fils d'InAs/AlInAs distants de 5 nm comparé aux spectres simulés en faisant varier ce décalage entre 0 et 50% avec un pas de 10%.

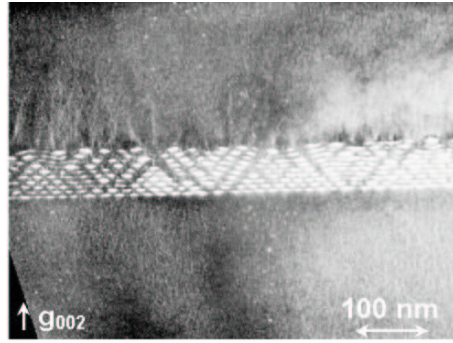


FIG. 4.15 – Image MET de l'échantillon B présentant un arrangement complexe des fils d'InAs/InAlAs faisant apparaître des dislocations délimitant des domaines.

composition. De plus, l'ensemble des domaines que nous prenons en compte possède le même arrangement spatial des fils. Ainsi, la situation décrite est intermédiaire entre la corrélation verticale et l'arrangement en quinconce (schémas de la Fig. 4.14).

Nous avons tenté de mettre en évidence une signature de ce décalage de réseau dans le spectre de l'échantillon B ( $t=5$  nm). La figure 4.14 montre les spectres simulés pour différents décalages, allant de la corrélation verticale (0%) à l'arrangement en quinconce (50%). A 0%, on retrouve les pics doublets et à 50% les pics espacés régulièrement. Les spectres se structurent progressivement en passant d'un extrême à l'autre. Le spectre expérimental présente des caractéristiques de spectres simulés avec des décalages de 30% et 40%. Notons en particulier un épaulement vers  $22\text{ cm}^{-1}$  (marqué par une étoile) et un creux large à  $30\text{ cm}^{-1}$  (signalé par un carré). Un décalage de 35% est tout à fait conforme avec celui déduit de simples considérations géométriques à partir de l'inclinaison des lignes de composition et des épaisseurs des barrières. Afin de réaliser une analyse plus poussée, il conviendrait de considérer l'arrangement plus complexe observé pour ce type d'échantillon (dislocations, arrangements multiples selon les domaines, ...). Néanmoins, cette première modélisation a permis d'évaluer le décalage dans le plan du réseau de boîtes quantiques.

*Ces mesures sur l'organisation montrent que les phonons acoustiques représentent une sonde interne du degré et de la nature de l'organisation pour les systèmes quantiques sur des échelles de quelques nanomètres à la centaine de nanomètres. Elles illustrent la capacité des interférences Raman à sonder l'arrangement de nanostructures quelque soit le type d'ordre de leur réseau (organisation verticale, quinconce, ...).*

## 4.5 De quelques plans au super-réseau

Jusqu'à présent, notre étude a porté sur un faible nombre de plans de boîtes quantiques. En augmentant le nombre de plans, on tend vers un super-réseau. Les super-réseaux de puits quantiques ont fait l'objet de nombreuses études dans le domaine des basses fréquences. Du fait de la super-période, la zone de Brillouin est repliée. On observe alors des pics doubles (appelés doublets) dans le spectre Raman basse fréquence. Le modèle de Rytov est communément employé pour rendre compte de leurs fréquences.

La première étude de super-réseau de boîtes quantiques fut réalisée par J. L. Liu et al.[47] Ils observèrent plusieurs pics dans la gamme des phonons acoustiques. L'origine de ces pics ne put cependant pas être établie. Ce travail suscita un commentaire de la part de P. Y. Yu.[48] Des hypothèses diverses furent envisagées (modes repliés, raies multi-phonons, modes confinés).[48, 49] On peut toutefois préciser que le signal était bruité, mal résolu et qu'il n'incluait pas la gamme basse fréquence inférieure à  $60 \text{ cm}^{-1}$  et qu'il souligne par la même la nécessité d'utiliser des spectromètres adaptés à l'observation des signaux aux basses fréquences.

Tenne et al. ont étudié des échantillons contenant seulement cinq plans de boîtes quantiques de GaAs et AlAs/InAs.[51] Ils observèrent des pics doubles semblables à ceux obtenus habituellement pour les super-réseaux de puits. Leurs fréquences coïncident avec celles prédites par le modèle de Rytov. En dépit du faible nombre de plans, ces pics ont été attribués à des modes repliés. A ces travaux s'ajoutent ceux de Milekhin et al. qui ont aussi observé ce qu'ils ont appelé des modes repliés dans des super-réseaux de boîtes Ge/Si (10 plans de boîtes) surimposés à une émission continue.[50]

On peut donc se demander dans quelle mesure le modèle de Rytov, qui est valable pour des systèmes infinis, est applicable à des structures de taille finie ne contenant que peu de plans. De plus, l'utilisation de ce modèle 2D pour rendre compte de systèmes contenant des nanostructures 3D semble à priori discutable.

Nous nous proposons de montrer que les interférences Raman lèvent ces contradictions apparentes. Elles permettent de rendre compte à la fois des fréquences et des intensités des spectres Raman pour des systèmes allant de quelques plans de boîtes quantiques au super-réseau.

### 4.5.1 Modèle de Rytov

L'approche de Rytov a largement été utilisée avec succès pour interpréter les spectres basses fréquences dans les super-réseaux. La figure 4.16 montre, à titre d'exemple, un spectre Raman de super-réseau de puits quantiques

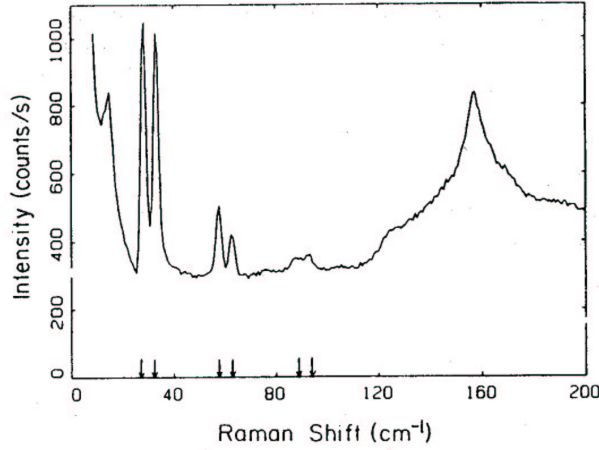


FIG. 4.16 – Spectre Raman d'un super-réseau de puits quantiques GaAs/AlGaAs. Les flèches indiquent la position des modes de phonons attendue dans le cadre d'un schéma de bandes repliées.[74]

GaAs/AlGaAs.[74] Elle fait apparaître côté Stokes des pics doubles appelés doublets. L'intensité de ces pics décroît avec  $\omega$ . Les fréquences de ces pics sont en accord avec celles calculées à partir du modèle de Rytov. A l'origine, Rytov a développé en 1956 un modèle pour rendre compte en géophysique de la propagation des ondes sismiques dans les différentes couches terrestres. Pour cela, il a modélisé la propagation d'une onde élastique dans un milieu en couches.[75] Lorsque les premiers super-réseaux de puits quantiques ont été réalisés, les études de la propagation des phonons acoustiques dans ces structures en couches se sont appuyées sur ce travail.[76] Le modèle de Rytov est intrinsèquement un modèle continu. En considérant la longueur d'onde des phonons acoustiques très supérieure à l'épaisseur des puits, l'approximation du système par un continuum élastique est valide. Il est alors possible de résoudre dans chaque couche l'équation d'onde de déplacement atomique  $\vec{v}_q$  dans la direction de croissance. L'application des conditions de continuités permet de lier les composantes obtenues pour chaque couche. Dans ce modèle, on considère un super-réseau c'est-à-dire un empilement périodique et infini. La super-période permet de définir un vecteur d'onde  $q_{SR}$  pour le super-réseau. L'utilisation du concept de vecteur d'onde n'est strictement valable que lorsque la périodicité est totale c'est-à-dire lorsque le nombre de puits tend vers l'infini. On aboutit alors à la relation de dispersion de Rytov :

$$\cos(q_{SR}d) = \cos\left(\frac{\omega d_1}{v_1}\right)\cos\left(\frac{\omega d_2}{v_2}\right) - \frac{\beta^2 + 1}{2\beta} \sin\left(\frac{\omega d_1}{v_1}\right)\sin\left(\frac{\omega d_2}{v_2}\right) \quad (4.14)$$

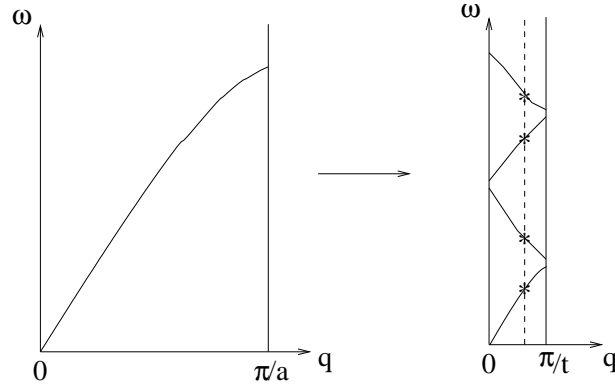


FIG. 4.17 – Schéma de repliement de la zone de Brillouin. L'intersection des branches repliées et de la composante lumière (trait en pointillé) donne la fréquence des doublets observés dans le spectre Raman.

avec

$$\beta = \frac{\rho_2 v_2}{\rho_1 v_1} \quad (4.15)$$

où  $q_{SR}$  et  $\omega$  sont le vecteur d'onde et la fréquence du phonon du super-réseau,  $d_1$  ( $d_2$ ),  $v_1$  ( $v_2$ ) et  $\rho_1$  ( $\rho_2$ ) sont les épaisseurs, les vitesses du son et les densités des deux couches composant le super-réseau. La théorie de Rytov prédit deux différences majeures entre les phonons acoustiques dans un super-réseau et les phonons dans un massif. Tout d'abord, la zone de Brillouin est repliée. Ce comportement est mis en lumière en négligeant la modulation des propriétés acoustiques dans l'équation (4.14) ( $\frac{\beta^2+1}{2\beta}$  négligeable) ce qui conduit à la forme simplifiée de l'équation de dispersion :

$$\omega(q) = v_{SR} \left[ \pm q_{SR} + \frac{2\pi m}{t} \right] \quad (4.16)$$

avec  $v_{SR}$  la vitesse du son du super-réseau

$$v_{SR} = t \left[ \frac{d_1^2}{v_1^2} + \frac{d_2^2}{v_2^2} + \left( \beta + \frac{1}{\beta} \right) \frac{d_1 d_2}{v_1 v_2} \right]^2 \quad (4.17)$$

Notons que cette équation linéaire est valable loin des bords de la zone de Brillouin. Prenons pour exemple, la branche des phonons acoustiques longitudinaux dans la direction  $[001]$  qui s'étend de  $q_{[001]} = 0$  à  $\pi/a$  dans un cristal massif ( $a$  est le paramètre de réseau) ; elle est alors repliée de  $q_{[001]} = 0$  à  $\pi/t$  (cf. Fig. 4.17). La théorie de Rytov prédit aussi l'ouverture de bandes interdites (gaps) en centre et en bord de la zone de Brillouin repliée.

La super-période qui assure l'invariance par translation entraîne la conservation du vecteur d'onde lors du processus de diffusion :  $q_{SR} = k_i - k_d = \Delta k$  (relation valable à un vecteur du réseau réciproque près). La figure 4.17 illustre cette conservation en montrant les modes qui interviennent dans la diffusion Raman.

Le modèle de Rytov donne accès aux fréquences des doublets pour des super-réseaux. D'un point de vue formel, son application est limitée à des systèmes périodiques possédant un nombre infini de puits. Notons que cette condition n'est pas expérimentalement réalisable. Le modèle de Rytov s'est avéré également utile pour des systèmes finis contenant peu de puits. En effet, les doublets persistent et dominent dans leurs spectres. Cependant, la description des structures fines qui apparaissent dans les spectres requiert une modélisation complète incluant la taille finie de l'empilement, le substrat et la surface.[77, 78]

Ainsi si les structures principales dans les spectres sont obtenues aisément à l'aide du modèle de Rytov, la modélisation ou la simulation des intensités est une tâche délicate. Seul le modèle photo-élastique, uniquement valable hors résonance, fut utilisé sans toutefois apporter des résultats satisfaisants (ce modèle sera traité dans la section 4.5.5). En particulier, les rapports d'intensités d'un doublet à l'autre semblent difficilement reproductibles.

## 4.5.2 Origine des doublets

Les spectres expérimentaux et simulés de systèmes finis ( $N=5$ ) déjà présentés à la section 4.3.2 contiennent également des doublets. Les simulations basées sur les interférences Raman permettent d'identifier simplement l'origine de ces doublets sans supposer l'existence d'une super-période.

La figure 4.18 présente le spectre expérimental C (extrait de la Fig. 4.4) enregistré sur des échantillons contenant cinq plans de boîtes. Les spectres  $C_1$  et  $C_2$  ont été calculés en considérant les deux composantes  $+q$  et  $-q$  de l'onde acoustique stationnaire. En effet, dans les simulations, nous avons pris en compte la continuité des déplacements et des déformations aux interfaces îlots-barrières ainsi que la présence de la surface. Le spectre  $C_1$  correspond au spectre  $C_2$  non convolué par la réponse de l'appareil. Les oscillations périodiques proviennent des interférences de diffusion Raman. Chaque maximum d'interférence est composé de deux pics. Ces derniers découlent de la présence simultanée des deux composantes  $+q$  et  $-q$ . En effet, il suffit artificiellement de ne considérer qu'une seule composante (cas du spectre  $C_3$ ) pour constater que les doublets disparaissent. La présence de ces doublets dans le spectre expérimental traduit donc clairement la stationnarité de l'onde acoustique dans la structure finie.

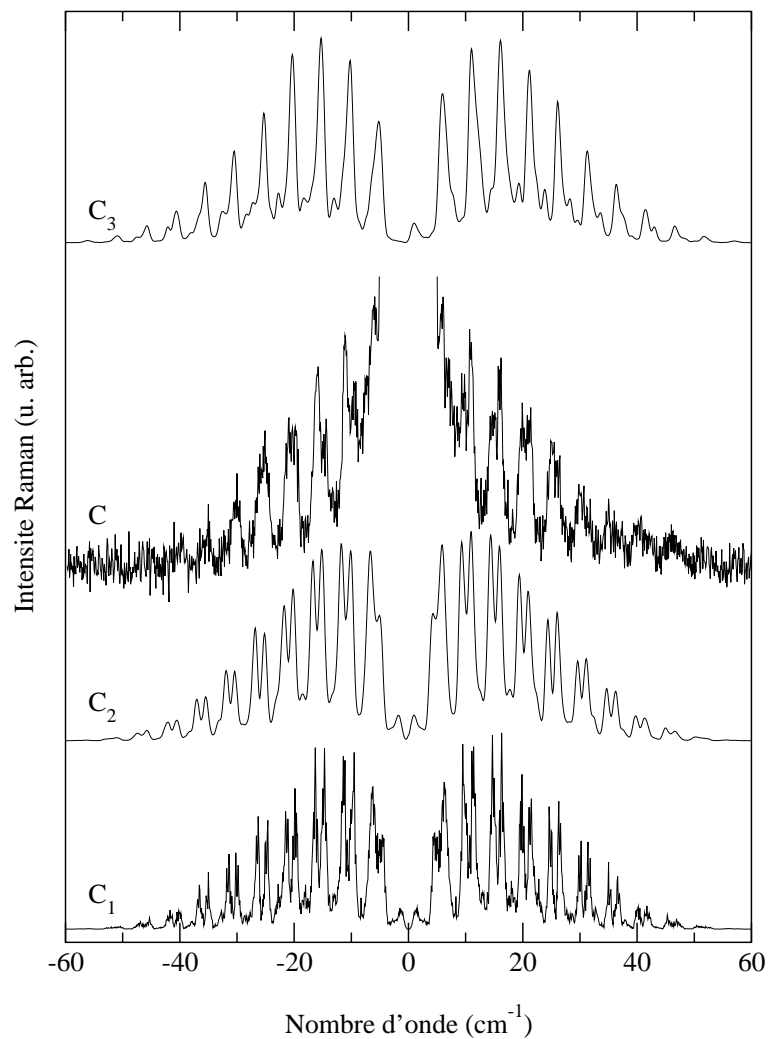


FIG. 4.18 – Le spectre expérimental C est extrait de la Fig. 4.4 (5 plans de boîtes quantiques Ge/Si ditants de 50 nm). Le spectre C<sub>1</sub> a été calculé en utilisant les conditions de continuité aux interfaces, le spectre C<sub>3</sub> sans application de ces conditions. Le spectre C<sub>2</sub> correspond au spectre C<sub>1</sub> convolué par la réponse de l'appareil de mesure.

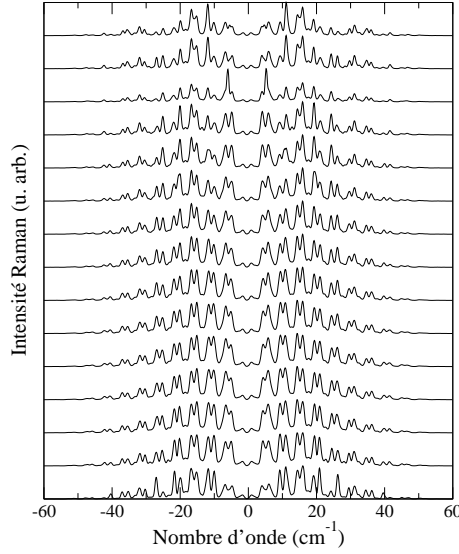


FIG. 4.19 – Spectres calculés à partir du spectre simulé noté C (5 plans de boîtes quantiques Ge/Si séparés de 50 nm) extrait de la Fig. 4.5 en faisant varier le rapport des impédances acoustiques entre les deux matériaux. Celui-ci varie de  $\eta=2.94$  à  $0.25$  ( $\eta = \frac{\rho_{Si} \cdot v_{Si}}{\rho_{Ge} \cdot v_{Ge}}$  avec  $\rho_{Si}$  et  $\rho_{Ge}$  les masses volumiques associées à Si et Ge).

Il est également possible d’illustrer le rôle des réflexions des ondes acoustiques en modifiant (artificiellement) les impédances acoustiques entre couches. La figure 4.19 montre que la structure des doublets dépend fortement des continuités acoustiques. Notons en particulier les variations d’intensité entre doublets ainsi qu’à l’intérieur des doublets.

Dès lors, ces réflexions apparaissent comme un facteur déterminant. Pour étudier comment les spectres dépendent du nombre de couches empilées, il convient donc de formaliser un facteur de structure incluant de manière explicite les composantes  $+q$  et  $-q$  des modes acoustiques (les deux composantes ayant toujours été prises en compte dans les simulations).

Nous nous intéresserons à des boîtes quantiques parfaitement corrélées verticalement afin d’étudier le facteur de structure suivant  $z$ . Tout d’abord, compte tenu du rapport entre la largeur et la hauteur des îlots, seuls les phonons acoustiques avec une faible composante dans le plan du vecteur d’onde vont contribuer de manière significative à la diffusion Raman. Ces derniers seront décrits par une vitesse effective. Nous allons en revanche prendre en compte les deux composantes contre propagatives  $+q_z$  et  $-q_z$  constituant l’onde stationnaire. L’onde acoustique a pour forme :  $v_q(z) = A_q e^{-iq_z z} + B_q e^{+iq_z z}$  (la réflexion à la surface entraîne que  $A_q = B_q$ ). Pour un



mode acoustique, le facteur de structure selon  $z$  pour un nombre  $N$  de plans de boîtes quantiques se met sous la forme :

$$S = \left| \sum_{p=1}^N (e^{i(\Delta k_z - q_z)z_p} + e^{+i(\Delta k_z + q_z)z_p}) \right|^2 \quad (4.18)$$

où  $\Delta k_z$  est la différence entre les vecteurs d'onde du photon incident et diffusé. En introduisant la distance  $z_1$  entre le premier plan sous la surface et la surface :

$$\begin{aligned} S &= \left| e^{-iq_z z_1} \frac{1 - e^{i\frac{Nt}{2}(\Delta k_z - q_z)}}{1 - e^{-i\frac{t}{2}(\Delta k_z - q_z)}} \right. \\ &\quad \left. - e^{iq_z z_1} \frac{1 - e^{i\frac{Nt}{2}(\Delta k_z + q_z)}}{1 - e^{-i\frac{t}{2}(\Delta k_z + q_z)}} \right|^2 \end{aligned} \quad (4.19)$$

ce qui s'écrit encore

$$\begin{aligned} S &= H^2(\Delta k_z + q_z) + H^2(\Delta k_z - q_z) - 2H(\Delta k_z + q_z) \\ &\quad \times H(\Delta k_z - q_z) \cos[q_z(2z_1 + (N-1)t)], \end{aligned} \quad (4.20)$$

Nous retrouvons la fonction  $H(Q)$  qui apparaît habituellement en optique ondulatoire lors de l'étude du réseau :

$$H(Q) = \frac{\sin(\frac{Nt}{2}Q)}{\sin(\frac{t}{2}Q)}. \quad (4.21)$$

Ses maxima principaux sont donnés par  $Qt/2 = \pi n$  (où  $n$  est un entier relatif). Pour un mode acoustique donné (à une fréquence  $\omega$  donnée), l'équation (4.20) contient trois contributions : la première correspond à la composante  $+q_z$  ; la seconde à la composante  $-q_z$  ; la troisième fait intervenir les deux composantes ainsi que l'épaisseur  $z_1$  de la couche finale d'encapsulation.

Intéressons nous tout d'abord aux deux premiers termes ; les effets de surface associés au dernier terme seront abordés à la section 4.6. Pour un mode donné la contribution des deux termes n'est pas identique. En effet, les conditions d'obtention d'un maximum diffèrent :

$$(\Delta k_z \pm q_z) \frac{t}{2} = \pi n, \quad (4.22)$$

Cette différence explique l'apparition des doublets dans les spectres lorsqu'on examine la contribution de différents modes. D'après l'équation (4.20), la séparation entre les deux pics d'un doublet est déterminée par  $2\Delta k_z$ . La position absolue des pics dépend aussi de  $\Delta k$ , la période des interférences (d'un doublet à l'autre) uniquement de  $t$ .

### 4.5.3 Simulations et confrontation avec le modèle de Rytov

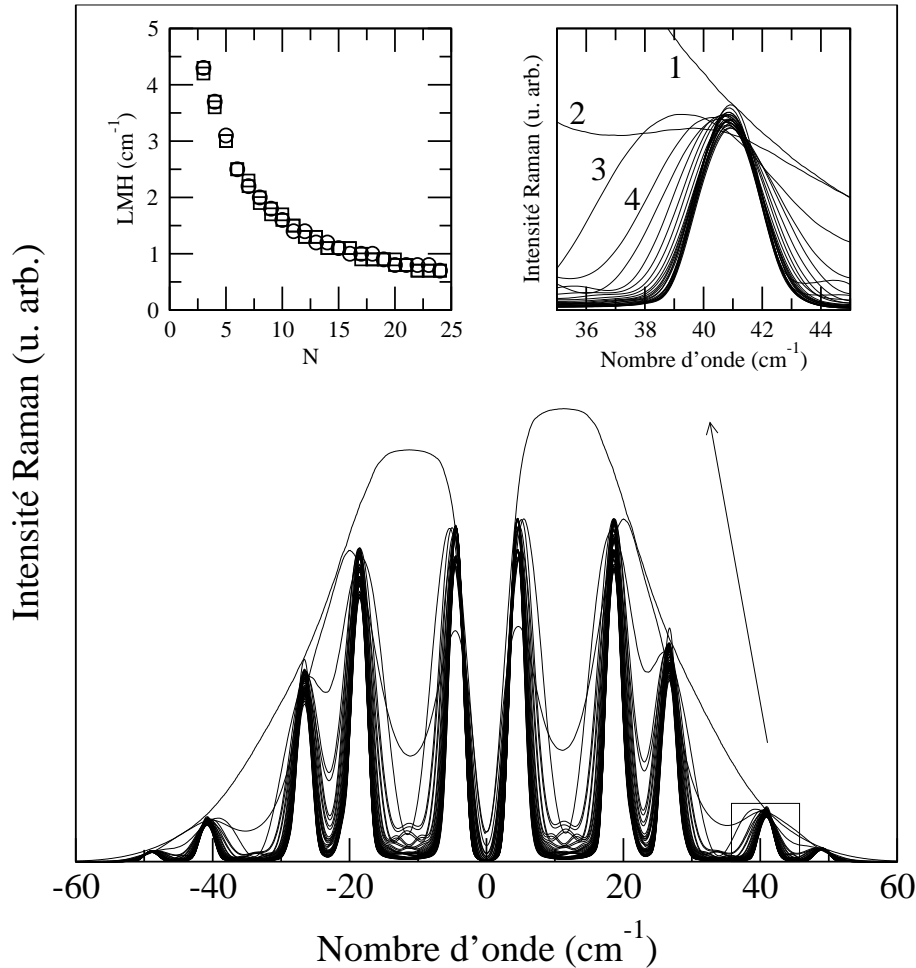


FIG. 4.20 – Spectres calculés avec le modèle 3D à partir d’îlots de 60 nm de hauteur lorsque le nombre de plans de boîtes varie de 1 à 25. La largeur à mi-hauteur (LMH) des pics diminue avec  $N$ . On observe, dans le zoom de droite, une variation des fréquences des pics avec l’augmentation du nombre  $N$  de plans ( $N=1, 2, 3, 4, \dots$ ).

La figure 4.20 montre les spectres Raman basses fréquences calculés pour une distance entre plans de 15 nm et pour un nombre de plans  $N$  variant de 1 à 25. La hauteur des îlots est égale à 6.5 nm pour un diamètre de 80 nm. L’épaisseur de la couche d’encapsulation  $z_1$  est prise à 1  $\mu\text{m}$  afin d’éliminer les effets dus à la surface [dernier terme dans l’Eq.(4.20)]. Pour  $N=1$ , le

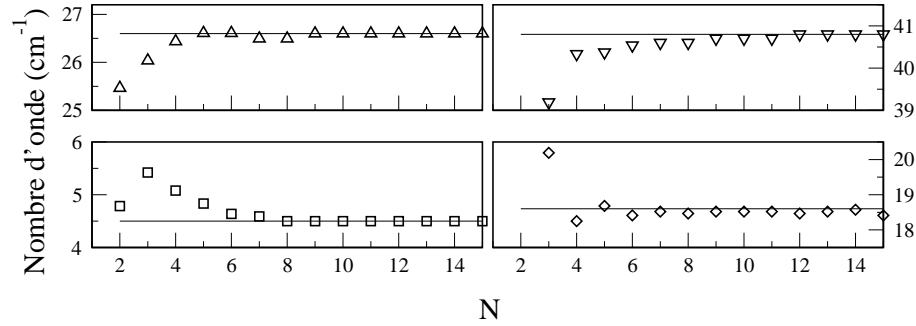


FIG. 4.21 – Variation de la position en nombre d'onde des pics d'interférences avec le nombre  $N$  de plans (données extraites de la Fig. 4.20). Les valeurs tendent vers celles obtenues à partir du modèle de Rytov (trait continu).

spectre Raman ne présente pas de pics d'interférences puisqu'il ne représente que la TF de la densité électronique. Lorsque  $N > 1$ , les pics d'interférences apparaissent comme l'établit l'équation (4.20) ; le spectre  $N=1$  représentant l'enveloppe. Le dédoublement de chaque pic ne survient que pour  $N > 2$ . En augmentant le nombre de plans, (i.e. le nombre d'interfaces) les conditions sur les phases qui donnent des interférences constructives sont plus sélectives. La largeur des pics diminue avec l'augmentation du nombre de plans (figure insérée de la Fig. 4.20 sur la variation de la largeur à mi-hauteur (LMH) des pics en fonction de  $N$ ). Comme le montre la Fig. 4.20, les fréquences des pics d'interférences varient avec le nombre  $N$  de plans. En particulier, la Fig. 4.21 illustre le fait que les fréquences des pics tendent vers les valeurs données par le modèle de Rytov et les atteignent pour environ 6 plans. Les fréquences déterminées par le modèle de Rytov sont obtenues à partir de l'équation (4.14). L'approche de Rytov est donc "utilisable" lorsque le nombre de plans est supérieur à 5 bien qu'elle ne soit pas strictement valable. Ces valeurs correspondent aux phonons de vecteur d'onde  $q_{SR} = \Delta k_z$  donnés par la loi de conservation du vecteur d'onde.

Dès lors que la notion de vitesse effective ou moyenne est valable (i.e. lorsque  $N$  est suffisamment grand), la conservation du vecteur d'onde dans le super-réseau [ $q_{SR} = \Delta k_z$  dans l'Eq. (4.14)] et la condition qui définit les maxima d'interférences [avec  $\omega = vq_z$  dans l'Eq. (4.22)] donnent les mêmes fréquences. Pour un faible nombre de plans, les simulations d'interférences Raman montrent des différences : la dimension finie de la structure doit être prise en compte.

La figure 4.22 permet d'illustrer cette correspondance entre les deux approches. Pour le super-réseau, la zone de Brillouin est repliée de par la super-période. Les fréquences des pics sont déterminées par la conservation

du vecteur d'onde et le repliement ( $\pi/t$ ) et sont repérées à l'aide d'indices entiers. Dans le modèle d'interférence, il n'y a pas de repliement (ni d'ouverture de gap) dans la courbe de dispersion initiale des phonons. Notons que la prise en compte des conditions de continuités aux interfaces dans notre modèle conduit à l'ouverture de gap pour un nombre suffisant de couches. Les fréquences des pics d'interférence sont données par  $\pi/t$  et  $\Delta k$  et apparaissent du fait de la non conservation du vecteur d'onde et repérées à l'aide d'indices entiers relatifs. Cette figure montre bien l'équivalence entre les deux méthodes lorsqu'on cherche à déterminer les fréquences. Soulignons que, contrairement au modèle de Rytov, le modèle des interférences ne présuppose pas l'existence d'une super-période. Il est en ce sens en adéquation avec les systèmes étudiés expérimentalement.

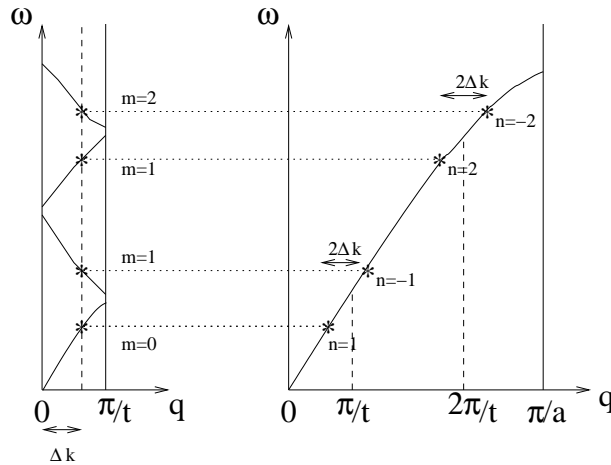


FIG. 4.22 – Correspondance entre le modèle de Rytov écrit pour un super-réseau et le modèle des interférences Raman.

La figure 4.23 montre comment, pour un nombre de plans égal à 20, les spectres dépendent de la distance  $t$  entre les plans. L'augmentation de la distance réduit la période des oscillations et modifie considérablement l'aspect des doublets. Ainsi des pics s'éloignent ou se rapprochent détruisant ou formant d'autres doublets. Compte tenu du grand nombre de plans, le modèle de Rytov et le repliement de zone (bien que non strictement valides) permettent de comprendre ce comportement. A la lumière de la Fig. 4.22, on peut comprendre comment les pics se décalent pour "passer" d'un doublet à l'autre. La variation de  $t$  à un  $\Delta k_z$  fixé revient à explorer la mini zone de Brillouin. En bord de la mini zone, l'écart entre les deux composantes d'un doublet disparaît. On constate un battement de cet écart quand  $t$  augmente. Notons que lorsque cet écart est comparable à la période des interférences

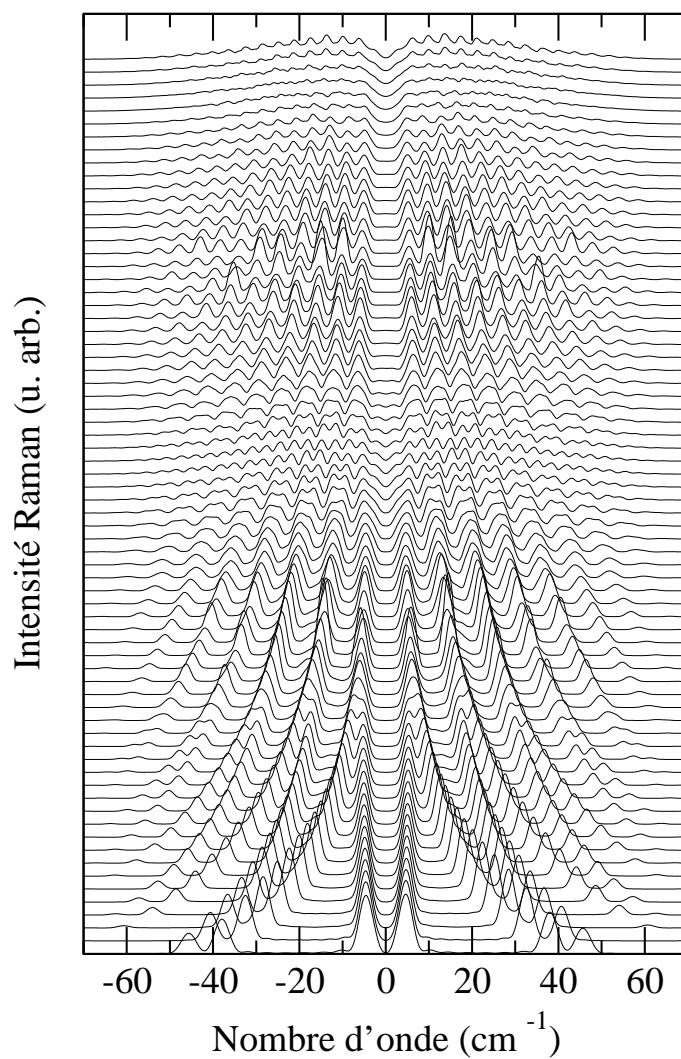


FIG. 4.23 – Spectres calculés pour un échantillon contenant 20 plans de boîtes quantiques Ge/Si de hauteur égale à 6 nm. La distance entre plans varie de 5 à 125 nm avec un pas de 2 nm.

(milieu de la Fig. 4.23) le contraste apparant est réduit, même si les boîtes quantiques sont corrélées verticalement.

#### 4.5.4 Simulations et confrontation avec l'expérience

Comparons nos résultats de calculs avec l'expérience. Les échantillons A, B et C contiennent respectivement 2, 5 et 20 plans de boîtes quantiques de Ge/Si réalisés par J. L. Bischoff du LPSE de Mulhouse. L'épaisseur de la barrière de Si est égale à 18.5 nm pour les échantillons A et B et à 20 nm pour l'échantillon C. Ces épaisseurs ont été choisies afin que les boîtes quantiques soient parfaitement corrélées verticalement. Les échantillons B et C ont été recouverts de 35 nm de Si, l'échantillon A par 65 nm. Les îlots ont une hauteur de 6 nm pour un diamètre de 80 nm. La concentration en germanium dans les îlots est évaluée à 70%. La figure 4.24 présente les spectres Raman enregistrés sur les échantillons A, B et C avec une raie laser de 488 nm en résonance sur la transition  $E_1$  des boîtes quantiques. Les simulations rendent bien compte des fréquences et de l'intensité de l'ensemble des pics. En accord avec les simulations, on observe des pics dédoublés lorsque  $N > 2$ , dont la largeur diminue avec l'augmentation de  $N$ .

La figure 4.25 montre les variations en fonction de  $t$  de la période des pics d'interférence et de l'écart entre les deux composantes des doublets. La période des oscillations d'interférence décroît comme attendu avec l'augmentation de  $t$  et ceci en bon accord avec l'expérience. La courbe simulée des dédoublements des pics présente des oscillations dont l'amplitude s'atténue avec  $t$ . Ce comportement est comparable à celui reporté à la Fig 4.23. Les points expérimentaux se répartissent en bon accord avec les données de simulations.

Les simulations et la comparaison avec l'expérience montrent que les spectres Raman résonants de multiplans de boîtes quantiques peuvent être interprétés en terme d'interférences Raman, qu'il s'agisse de quelques plans ou de super-réseaux. La structure finie est prise en compte ainsi que la nature 3D du confinement électronique.

Les oscillations d'intensité ne sont dues ni à du repliement de zone ni à des ouvertures de gaps (nécessité d'au moins 25 plans [79]) ou des accumulations dans la densité d'états de phonons. En effet, si on adopte momentanément le schéma de zone repliée, on constate que  $\frac{\Delta k_z}{\pi/t} \simeq 0.77$  : nous sommes éloignés des bords de la mini zone de Brillouin. Dans le cas où  $N$  devient très grand, les effets d'accumulation de la densité d'états se superposeraient aux effets d'interférences. Ils ne se feraient toutefois sentir que pour des valeurs de  $q$  très proche de  $\pi/t$ . En effet, même dans ce cas extrême du super-réseau, les gaps en bord de la mini zone de Brillouin sont très petits  $\simeq 0.2 \text{ cm}^{-1}$  de par

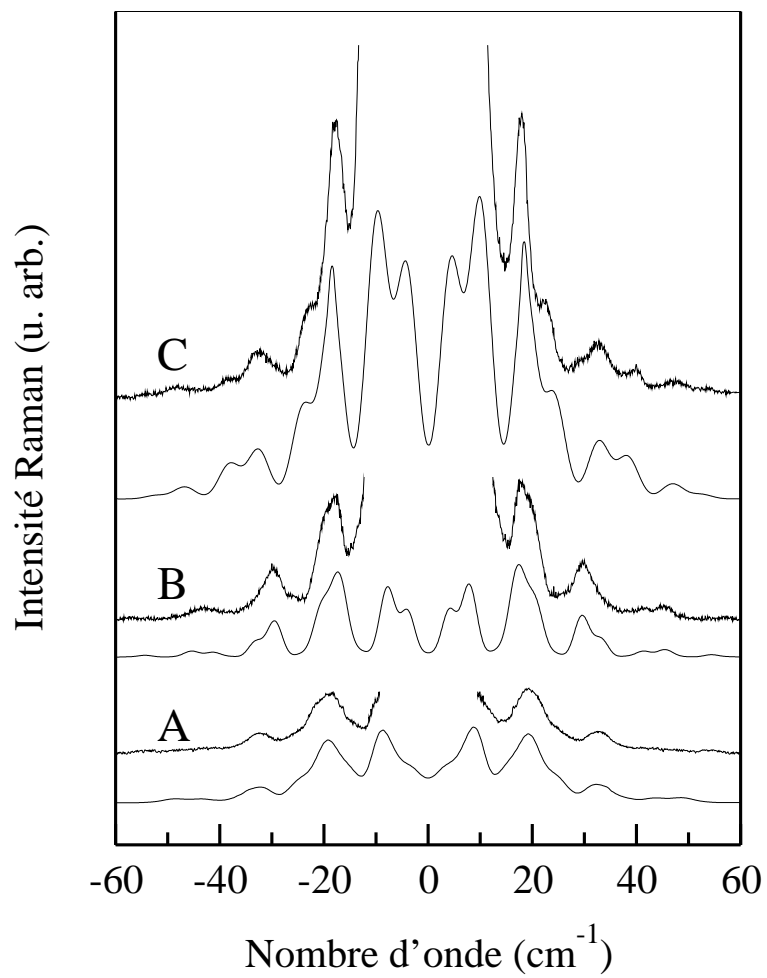


FIG. 4.24 – Spectres Raman enregistrés sur des échantillons A, B et C contenant 2, 5 et 20 plans de boîtes quantiques Ge/Si distants de 18.5 nm pour A et B, et 20 nm pour C.

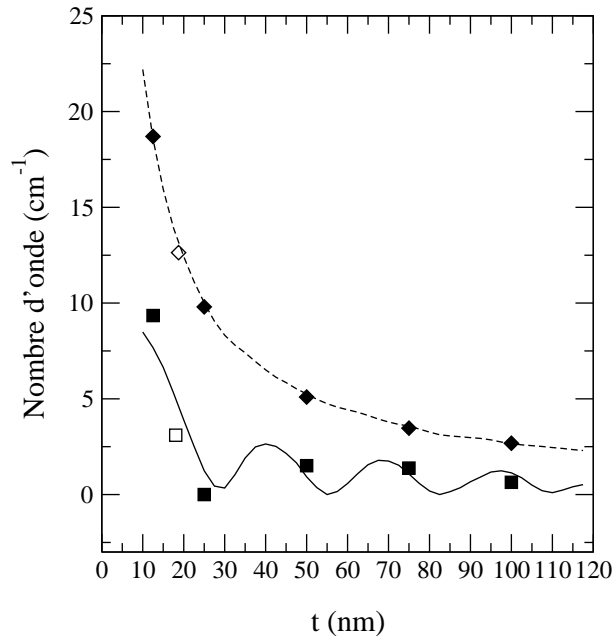


FIG. 4.25 – Période des oscillations (ligne en pointillés) et écart entre les composantes des doublets (ligne continue) en fonction de  $t$  (les autres paramètres sont identiques à ceux de l'échantillon B). Les symboles vides et pleins correspondent respectivement aux données expérimentales de l'échantillon B (5 plans de boîtes quantiques Ge/Si distants de 18.5 nm) et des multiplans présentés à la Fig. 4.4 (échantillons contenant 5 plans de boîtes quantiques distants de 12.5, 25, 50, 75 et 100 nm).

les caractéristiques acoustiques des matériaux.

Soulignons également que le modèle de Rytov ne prédit des pics dans le spectre Raman basse fréquence que lorsqu'il existe une différence acoustique entre les matériaux mis en jeu. Par contre, on obtiendra des pics d'interférences Raman même lorsque les matériaux ont des caractéristiques acoustiques identiques. C'est en effet la localisation et la répartition spatiale des états électroniques qui importent. Ceci a été illustré lors de l'étude de puits ultra minces GaAs/GaP.[45] Les puits de GaAs ne faisant que 2 à 3 monocouches atomiques, les simulations ont été réalisées en considérant la vitesse du son dans GaP. Elles produisent des interférences et ceci en bon accord avec les expériences.

A la lumière de ce qui précède, nous pouvons raisonnablement reconsidérer les résultats et analyses exposés dans la littérature.

L'étude des fréquences présentée explique pourquoi Tenne et al. ont pu



utiliser le modèle de Rytov pour calculer les fréquences des pics en dépit du faible nombre de plans ( $N=5$ ).

L'observation simultanée par Milekhin et al. de doublets et d'un fond continu qu'ils attribuent à des mécanismes différents (repliement pour les doublets et rupture partielle de la conservation du vecteur d'onde pour le fond continu) trouve également une explication dans le modèle d'interférence. Ils ne sont qu'un seul et même signal dans le cadre de notre modèle. Il s'agit probablement d'interférences avec un contraste réduit ou faible : réduit du fait des corrélations spatiales (Fig. 4.5) ou faible intrinsèquement de par la structure (effet de  $t$  à la Fig. 4.23).

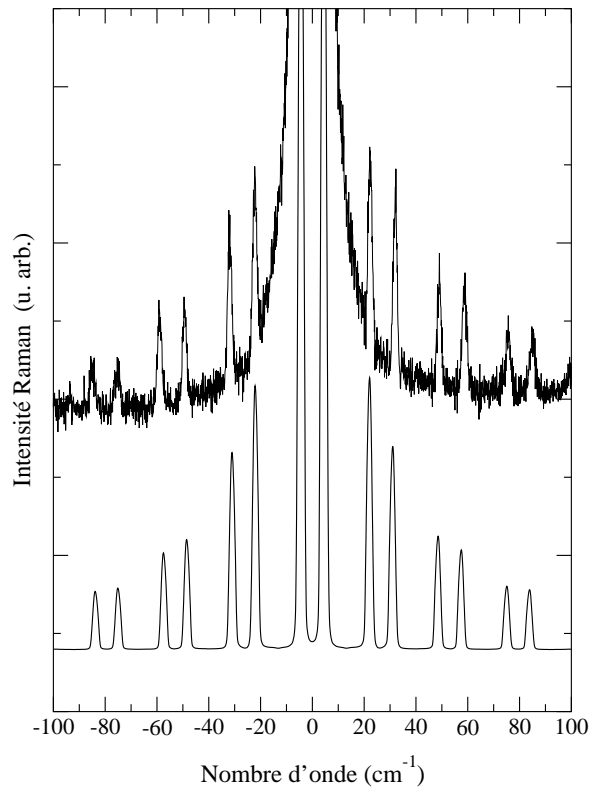


FIG. 4.26 – Spectre Raman d'un super-réseau de puits quantiques Ge/Si (50 plans) accompagné du spectre calculé avec un état électronique exponentiel décroissant de part et d'autre des barrières.

Dans ces travaux, l'aspect 3D des boîtes quantiques n'étaient pas pris en compte. Il n'intervient pas dans la fréquence des pics mais dans l'enveloppe des oscillations. Les variations d'intensité sont déterminées par le confinement électronique dans les boîtes quantiques.

Si notre modèle 3D s'applique aux super-réseaux de boîtes quantiques,

le modèle 2D devrait pouvoir rendre compte des doublets dans les spectres de super-réseaux de plans quantiques. La figure 4.26 présente un spectre Raman enregistré en résonance à 2.54eV sur un échantillon contenant 50 plans de puits quantiques de 2.4 monocouches d'épaisseur distants de 10 nm. La faible taille des puits nous a conduit à simuler le spectre Raman en utilisant une fonction exponentielle décroissante pour modéliser la fonction d'onde électronique associée à chaque puits. Cette fonction décroît dans les barrières. Son extension est de 1.5 nm. Nous retrouverons un tel cas au chapitre 5. Le spectre expérimental présente les doublets caractéristiques attendus pour un super-réseau. Le spectre simulé est en très bonne adéquation à la fois avec les fréquences des doublets mais également avec l'intensité de l'ensemble des pics. Ainsi le modèle des interférences Raman peut être étendu à l'interprétation des spectres Raman basses fréquences résonants pour des super-réseaux de puits quantiques.

*La prise en compte de l'interaction électron-phonon conduit au modèle des interférences Raman capable de rendre compte de manière complète des signaux basses fréquences pour des structures allant de quelques plans au super-réseau de boîtes quantiques, mais aussi de puits quantiques.*

#### 4.5.5 Hors résonance ?

Lorsque l'excitation se fait hors résonance, le rôle des électrons devient négligeable. Pour décrire les spectres de super-réseau de puits quantiques, on utilise alors l'approche macroscopique du modèle photo-élastique. La variation de la déformation associée à la propagation des phonons acoustiques induit une modulation photo-élastique du tenseur diélectrique. Le couplage photo-élastique des diffusions de chaque plan (ou couche) en permet une sommation cohérente. L'intensité de diffusion prend la forme [80, 77]

$$I(q_z)\alpha \sum_q \left| \sum_p P(z_p)V'_q(z_p)e^{iqz_p} \right|^2 \quad (4.23)$$

$P(z_p)$  et  $V'_q(z_p)$  sont les constantes photoélastiques et l'amplitude de la partie dérivée du vecteur propre associée à la couche  $p$  à la position  $z_p$  pour un mode  $q$ .  $V_q(z_p)$  correspond aux vecteurs propres solutions des équations du mouvement. Ils peuvent être obtenus par un modèle de chaîne linéaire qui a pour avantage de prendre en compte les effets de taille finis.[77] L'application du modèle photo-élastique porte néanmoins au questionnement.

Les variations du paramètre  $P(x_p)$  ont été utilisées pour adapter l'enveloppe des oscillations afin de rendre compte de l'intensité des modes repliés

en fonction de  $\omega$ . La littérature contient autant de valeurs des constantes photo-élastiques que d'articles publiés.[35]. La variation importante de ces paramètres sensés être constants ne plaide pas en faveur du modèle.

Pour être hors résonance il est nécessaire d'être en dessous du gap. Or il est difficile d'un point de vue expérimental d'obtenir un signal aux basses fréquences hors résonance. Ainsi la plupart des mesures ne sont pas réalisées strictement hors résonance mais en étant éloigné de la résonance.[78] Il n'est cependant pas aisé de savoir si l'écart en énergie est suffisant pour négliger le rôle des électrons. En effet, plusieurs travaux montrent, par exemple, que sur la transition  $E_1$  du système SiGe la résonance sur l'état électronique est très large.[54, 56] De plus, la détermination expérimentale de la largeur en énergie de la courbe de résonance n'est pas triviale.

Comme nous l'avons vu précédemment dans le cas d'une excitation en résonance, l'intensité des doublets est conditionnée par l'enveloppe i.e. par le confinement de l'état électronique. Lorsque l'on regarde l'équation (4.23) en détail, on s'aperçoit qu'elle est de forme identique à l'équation (3.19). Seul le facteur de forme  $M_{ba}(q_z)$  est remplacé par le coefficient photo-élastique  $P(x_p)$ . Le choix des valeurs de  $P$  très différentes pour les deux matériaux (par exemple  $P_{Si}=1$  et  $P_{Ge}=10$  [77]) revient à considérer une densité avec un profil en créneaux de hauteur 1 et 10. Ce profil revient, en première approximation à considérer des états localisés dans les couches de Ge.

La comparaison avec notre modèle montre qu'au travers des coefficients  $P(x_p)$ , les utilisations précédentes du modèle photo-élastique pour l'étude des super-réseaux se fait en réalité en tenant compte de l'aspect électronique. Cette constatation confirme que ces mesures de diffusion Raman qui n'ont pas été réalisées strictement hors résonance font intervenir les électrons de manière non négligeable. Il y a donc une importante contradiction entre le modèle photo-élastique, valable uniquement lorsque l'on néglige le rôle des électrons, et son application à des situations où ils jouent un rôle important. Il semble préférable d'utiliser les interférences Raman pour des études de spectres Raman aux basses fréquences lorsque l'on s'éloigne en énergie de la résonance et ceci au travers de l'analyse détaillée des coefficients de couplage électron-phonon.

*Le modèle photo-élastique n'est pas à remettre en cause pour des études hors résonances. Cependant, son application à l'interprétation de signaux aux basses fréquences peu suffisamment éloignés de la résonance nécessiterait d'être reconsidérée.*

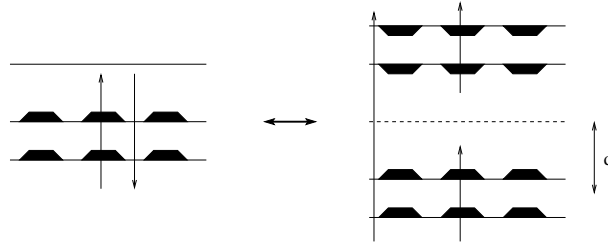


FIG. 4.27 – Equivalence entre les simulations réalisées et la description à l'aide de l'image acoustique par la surface (effet miroir).

## 4.6 Effets de surface

Pour des systèmes de taille finie, il est nécessaire de tenir compte de la totalité des caractéristiques de la structure et en particulier de la présence de la surface. Nous allons illustrer à l'aide d'un exemple comment l'effet de la surface se traduit dans le spectre Raman. Les effets que nous allons aborder sont contenus dans le troisième terme du facteur de structure établi dans la section 4.5.2 [Eq. (4.20)].

Ce terme produit une modulation supplémentaire ; la période de la partie en cosinus varie comme  $[2z_1 + (N - 1)t]^{-1}$  ;  $z_1$  est la distance du premier plan sous la surface et la surface et  $(N - 1)t$  l'épaisseur de l'empilement des  $N$  plans. La période est donc proportionnelle à  $1/2d$  où  $d = z_1 + \frac{N-1}{2}t$  est la distance entre la surface et le barycentre de l'empilement.

Cette modulation qui trouve son origine dans la réflexion des ondes acoustiques à la surface peut être interprétée comme les interférences de diffusion Raman entre l'empilement de boîtes quantiques et son image acoustique par la surface (Fig. 4.27). Dans cette description on retrouve la distance  $2d$ .

Illustrons les effets de surface pour un faible nombre de plans,  $N = 2$ . Les simulations de la Fig. 4.28 illustrent les changements dans les oscillations d'interférences avec la variation de l'épaisseur de la couche d'encapsulation. Elles ont été réalisées à partir d'un échantillon numérique aux caractéristiques structurales identiques à l'échantillon A, l'épaisseur de la couche d'encapsulation variant de 11 à 72.5 nm. La modulation apparaît clairement pour les faibles valeurs de  $z_1$  et finit par s'atténuer lorsque  $z_1$  augmente (elle est toujours présente mais nécessiterait une meilleure résolution). Notons que l'effet de surface modifie profondément l'aspect des spectres. On peut s'attendre en particulier à un spectre complexe lorsque  $d$  et  $t$  sont comparables.

Afin d'illustrer expérimentalement l'effet de la surface, J. L. Bischoff a fait croître un échantillon A' identique à l'échantillon A mais avec une couche d'encapsulation de seulement 35 nm (la procédure a consisté en

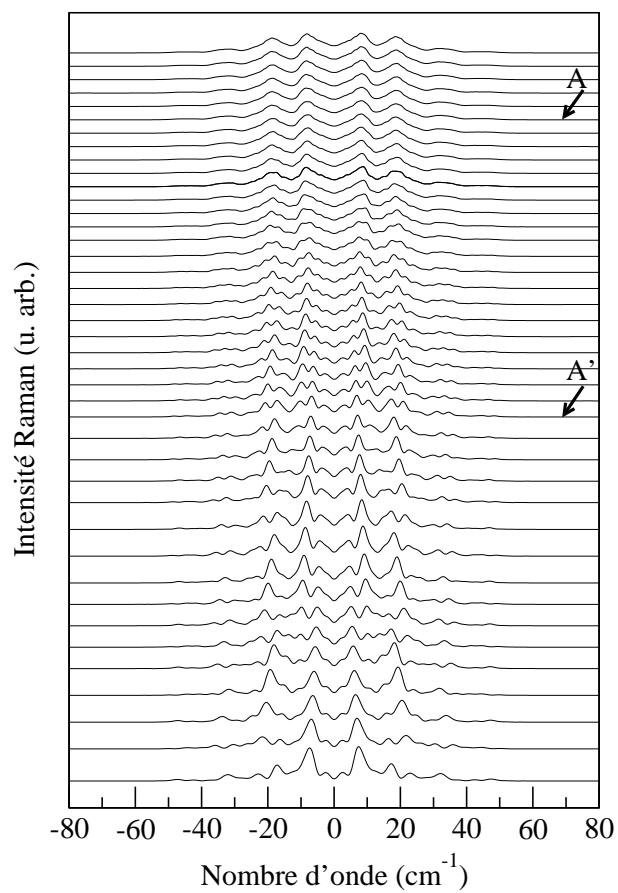


FIG. 4.28 – Spectres Raman simulés à partir des caractéristiques structurales des échantillons A et A' (2 plans de boîtes quantiques Ge/Si distants de 18.5 nm). Seul l'épaisseur de la couche d'encapsulation varie de 11 à 72.5 nm avec un pas de 1.5 nm.

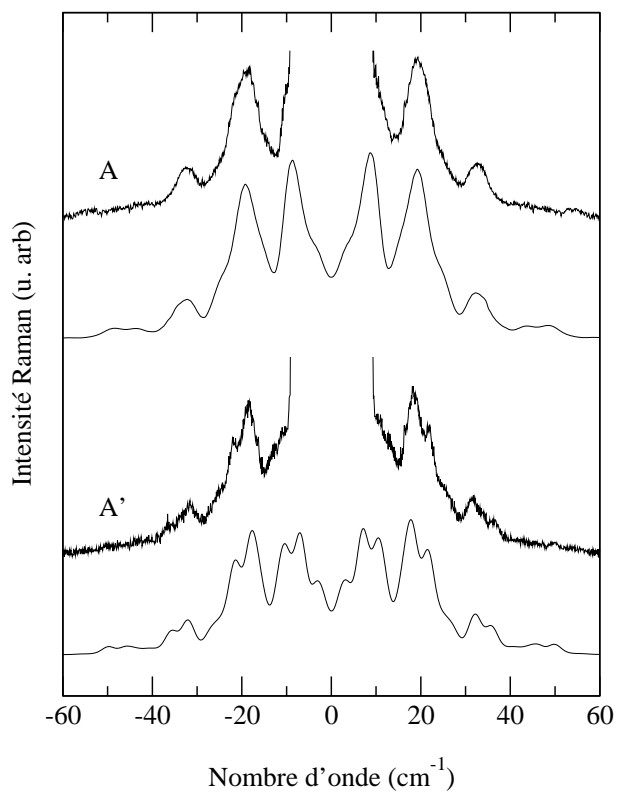


FIG. 4.29 – Les spectres A et A' proviennent du même échantillon (2 plans de boîtes quantiques Ge/Si distants de 18.5 nm) hormis l'épaisseur de la couche d'encapsulation qui est respectivement de 65 et 35 nm.

réalité à faire croître l'échantillon A' puis à l'encapsuler à nouveau pour obtenir l'échantillon A). Les spectres A et A' sont présentés à la Fig. 4.29. L'échantillon A' présente une modulation supplémentaire par rapport au spectre A. Il ne faut cependant pas confondre ces pics doubles avec les doublets traités précédemment. Ici, le dédoublement est relatif à la surface qui induit une modulation supplémentaire de la diffusion Raman. Leurs observations résultent d'un effet de taille fini de l'échantillon.

Pour illustrer l'effet du nombre de plans, nous pouvons comparer les échantillons A', B et C. Ils sont tous les trois recouverts de 35 nm de Si, avec un nombre de plans respectivement de 2, 5 et 20. Les spectres B et C de la Fig. 4.24 ne présentent pas de modulation supplémentaire.  $d$  augmente très vite avec  $N$  (respectivement 53, 71 et 215 nm) : un trop grand nombre de plans limite l'observation des effets de surface.

En revanche, pour un plan unique, nous nous attendons à observer des oscillations dans le spectre basse fréquence [Eq. (4.20)]. Leur période varie comme  $1/2Z_1$ . Ceci fut effectivement observé pour des plans uniques de boîtes quantiques InAs/InP. [45, 46]

L'étude des effets de surface montre l'importance de la prise en compte de la totalité de l'information spectrale à savoir les fréquences et les intensités pour interpréter les spectres Raman basses fréquences. La bonne adéquation entre expérience et simulation conforte également le modèle des interférences Raman.

*Les interférences Raman sont une sonde optique à l'échelle nanométrique de l'organisation spatiale (verticale et latérale) des boîtes quantiques. Ce phénomène d'interférence quantique, dont l'interaction électron-phonon est au coeur, permet une analyse spectrale complète (intensités et fréquences). Son domaine d'application s'étend des structures allant de quelques plans aux super-réseaux.*

# Chapitre 5

## Imagerie des états électroniques

L'enveloppe des oscillations d'interférence Raman est une fonction du confinement tridimensionnel et de la nature des états électroniques. Son analyse permet de mesurer l'extension spatiale des densités électroniques et l'identification de l'état électronique sur lequel a lieu la résonance.

### 5.1 Extension spatiale

#### 5.1.1 Confinement 3D

Dans les chapitres précédents, nous avons montré que l'enveloppe des interférences aux basses fréquences dépend de la transformée de Fourier de l'état électronique. Dans le cas d'une simulation tridimensionnelle, le confinement dans les trois directions de l'espace détermine la forme de l'enveloppe des spectres Raman. La variation de la largeur à mi-hauteur (LMH) de l'enveloppe en fonction du confinement selon  $z$  et dans le plan illustre ce propos (Fig. 5.1). Ces données proviennent de simulations réalisées pour un nombre de plans d'îlots fixé à cinq et sur des plages de variation du confinement typiquement rencontrées dans le cas de l'étude de boîtes quantiques. La diminution de l'extension spatiale de la fonction d'onde s'accompagne de l'augmentation de la largeur à mi-hauteur de l'enveloppe. L'extension de l'enveloppe varie plus rapidement avec le confinement dans la direction  $z$  dans la mesure où, dans les systèmes que nous avons étudiés, le confinement dans le plan est faible devant le confinement selon  $z$ .



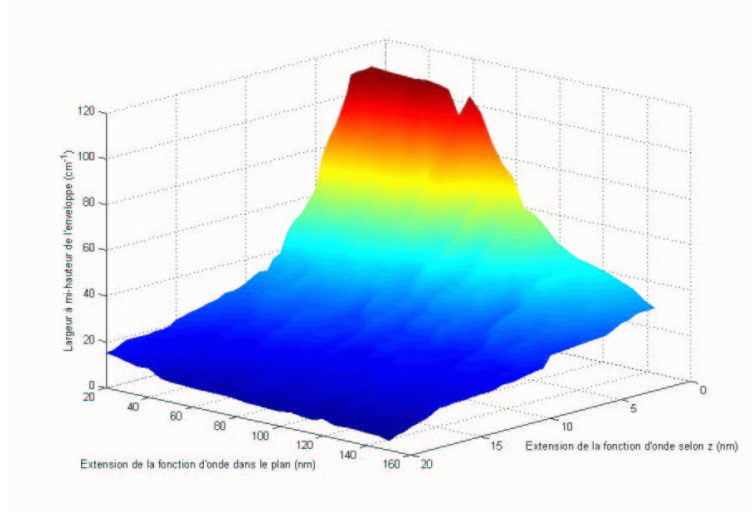


FIG. 5.1 – Largeur à mi-hauteur (LMH) de l’enveloppe en fonction du confinement selon  $z$  et dans le plan déterminés à partir de spectres Raman calculés.

### 5.1.2 Signature du confinement 3D

La figure 5.2 présente un spectre Raman enregistré sur un échantillon contenant trois plans d’îlots de Ge de petite taille ( $h=2$  nm). Pour illustrer un effet du confinement 3D, ce spectre expérimental est accompagné d’un spectre A calculé avec un modèle 2D (modélisation par des plans) et un spectre C simulé à partir du modèle 3D. Les enveloppes des spectres ont également été représentées. Lorsque  $\omega$  tend vers zéro sur le spectre expérimental, l’intensité du pic situé à  $\pm 20$   $\text{cm}^{-1}$  est plus faible en comparaison de l’intensité du pic suivant. Le spectre C (modèle 3D) possède une enveloppe qui décroît pour  $\omega \rightarrow 0$  pour atteindre une valeur nulle en 0. L’enveloppe du modèle 2D (spectre A) décroît mais dans une moindre proportion à une valeur non nulle en zéro. Le comportement de l’enveloppe lorsque  $\omega \rightarrow 0$  illustre le caractère 3D du confinement dans les boîtes quantiques. En effet, l’enveloppe est très influencée lorsque  $\omega \rightarrow 0$  par le facteur de Bose-Einstein et la densité d’états de phonon. Le facteur de Bose-Einstein prend en compte la population thermodynamique des modes. Pour de faibles énergies, il diverge comme  $k_B T / \hbar \omega$  soit un comportement en  $1/q$ .

Un modèle bidimensionnel électronique conduit à considérer l’activation d’une densité de phonon unidimensionnelle : celle-ci est constante. A partir de l’équation (4.8), on obtient une valeur finie et non nulle de l’enveloppe lorsque  $\omega=0$ . En revanche, pour des états électroniques 3D, on active une densité de phonon 3D; celle-ci varie comme  $q^2$ . L’enveloppe s’annule alors

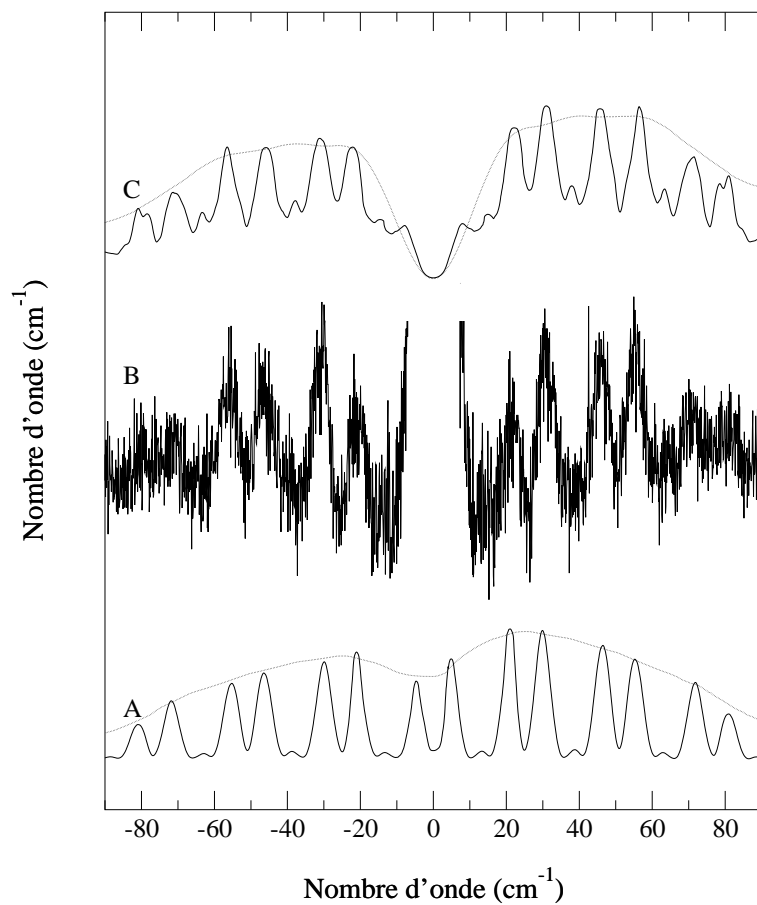


FIG. 5.2 – Le spectre B a été enregistré avec une longueur d'onde de 488 nm (2.54 eV) sur un échantillon contenant trois plans de boîtes quantiques Ge/Si. Le spectre A a été obtenu par simulation à partir du modèle 2D, le spectre C à partir du modèle 3D. Les enveloppes des spectres A et C ont été incluses.

en zéro. La décroissance des intensités en est la manifestation. Le bon accord entre la variation d'intensité des pics d'interférences lorsque  $\omega \rightarrow 0$  entre le spectre expérimental et le spectre modélisé C montre que le confinement est tridimensionnel dans les boîtes quantiques. Limité par la réjection expérimentale de l'appareil, notons que pour observer ce comportement, il est nécessaire d'étudier des îlots de petite taille. L'enveloppe du spectre Raman sera alors assez étendue pour que la décroissance de l'enveloppe lorsque  $\omega \rightarrow 0$  soit visible sur l'intensité des pics.

### 5.1.3 Extension spatiale des états

L'enveloppe des interférences Raman est l'image dans l'espace réciproque de l'extension spatiale de la densité électronique. L'utilisation de la transformée de Fourier inverse permet d'imager cette dernière.

Pour étudier des boîtes quantiques de tailles variables, nous avons été amenés à nous intéresser à des échantillons de nature très différente. Les échantillons A, B, C et D contiennent des boîtes quantiques Ge/Si. Les îlots de l'échantillon A ont été crûs après épitaxie d'une couche préalable de carbone. Cette dernière permet d'obtenir des îlots de Ge de petite taille ( $h=2$  nm,  $w=20$  nm).[6] L'échantillon B contient des "hut clusters" de 3 nm de hauteur pour un diamètre de 25 nm.[10] Les échantillons C et D ont des îlots en forme de lentille plano-convexe ( $h=2$  et 8 nm,  $w=80$  et 100 nm, respectivement).[81] Ces échantillons ont été crûs par U. Denker et O. G. Schmidt du Max-Planck Institut de Stuttgart. La figure 5.3a présente les spectres Raman enregistrés sur ces échantillons en résonance sur le niveau  $E_1$  des boîtes quantiques. Plus la hauteur des îlots augmente et plus l'extension de l'enveloppe des interférences diminue. Chaque spectre expérimental est accompagné des spectres calculés ainsi que de leurs enveloppes associées. Dans les simulations, nous utilisons une extension selon  $z$  des états électroniques égale à la hauteur des îlots. L'extension dans le plan est respectivement de 16, 20, 60 et 70 nm pour les échantillons A, B, C et D. La hauteur des îlots influence la période des oscillations d'interférence Raman. Dans la mesure où l'état électronique est confiné selon  $z$  sur la hauteur des îlots, en connaissant par MET la distance entre plans de boîtes quantiques, on détermine de manière simple l'extension spatiale selon  $z$  de l'état. Par la suite, le diamètre dans le plan de l'état électronique s'obtient en ajustant l'enveloppe des interférences Raman calculée à l'enveloppe expérimentale.

La forme des îlots, les gradients de concentration et les contraintes au sein de l'îlot modifient le confinement de la fonction d'onde et permettent d'expliquer pourquoi l'utilisation d'une fonction cosinus comme fonction électronique donne de bons résultats en comparaison d'une fonction rectangle. La com-

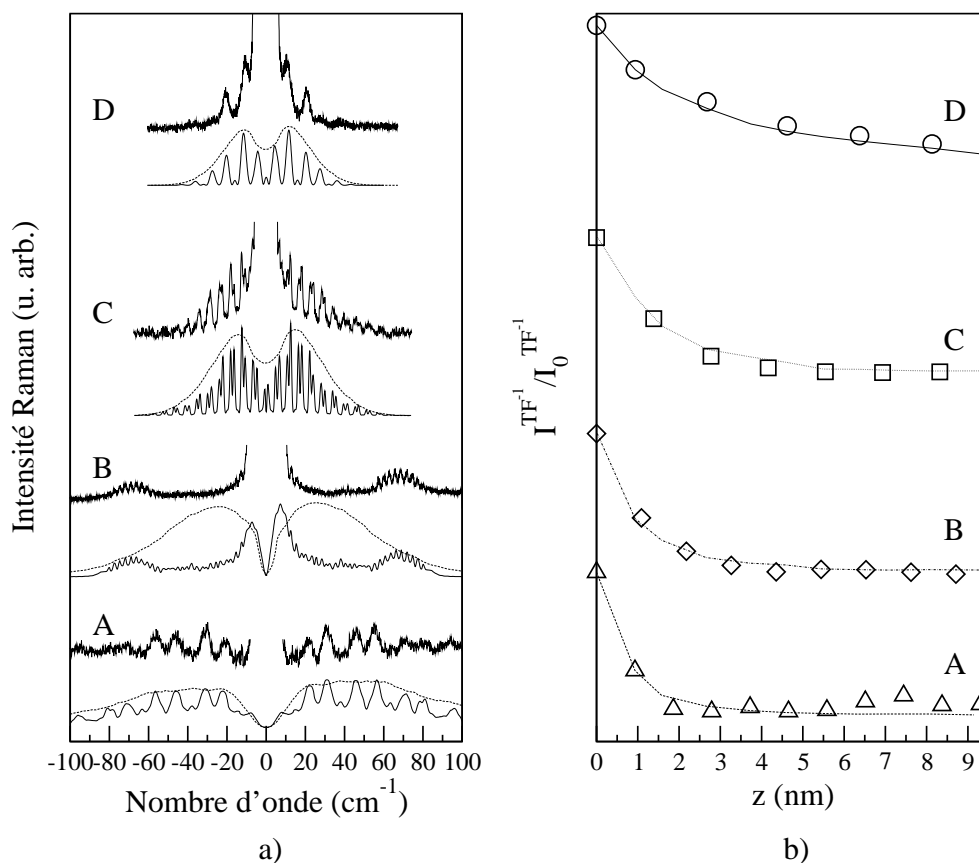


FIG. 5.3 – a) Les spectres A, B, C, et D ont été mesurés sur des boîtes quantiques Ge/Si ayant pour hauteur 2, 3, 6 et 8 nm. Les spectres calculés à partir du modèle 3D et l'enveloppe des interférences Raman (en pointillés) ont été inclus. b) Transformée de Fourier inverse des spectres expérimentaux (symboles) et simulés (courbes) montrant la demi fonction d'auto-corrélation de la densité électronique des plans de boîtes quantiques avec eux mêmes.

paraison entre la diamètre des boîtes quantiques et l'extension spatiale dans la plan de la densité électronique montre que cette dernière est confinée au coeur de l'îlot. Là encore, la forme pincée des îlots au niveau des bords, la relaxation des contraintes dans le coeur permettent de comprendre le confinement de l'état électronique au centre de la boîte quantique.

Le confinement de la fonction d'onde électronique est plus important selon  $z$  que dans le plan. Ainsi la diffusion Raman fera intervenir majoritairement des phonons ayant une composante  $q_{\parallel}$  du vecteur d'onde faible. Ceci justifie l'utilisation de la  $TF^{-1}$  à une dimension pour "imager" le confinement selon  $z$ . La figure 5.3b montre pour les quatres spectres la variation comparée entre calcul et expérience de leur transformée de Fourier inverse. Les deux sont en bonne adéquation. La diminution du confinement se traduit par l'augmentation de l'extension de la fonction d'auto-corrélation de la densité électronique dans l'espace réel. La largeur à mi-hauteur (LMH) de la fonction d'auto-corrélation de  $\rho(z)$  est reliée à la LMH de  $\rho(z)$  par un facteur qui dépend de la nature de la fonction. Par exemple, une fonction gaussienne sera reliée à sa fonction d'auto-corrélation par un facteur  $\sqrt{2}$  tandis qu'une fonction exponentielle par un facteur 2. La mesure quantitative de l'extension de la densité électronique directement à partir du spectre Raman nécessite donc la connaissance préalable de la nature de la fonction  $\rho$ . La forme de l'enveloppe du spectre Raman renseigne de façon claire sur la nature de  $\rho$  (cf. section 5.2.2). Pour déterminer la localisation de l'état électronique il convient d'examiner simultanément le spectre et sa TF.

Dans le cas présent, la fonction d'onde est proche d'une fonction cosinus. L'application du facteur correctif correspondant ( $4/\pi$ ) permet de déterminer la distance de décroissance de la densité électronique. Cette dernière passe de 2 à 8 nm respectivement pour les spectres A et D. On peut ainsi évaluer l'extension spatiale de la densité électronique selon  $z$ . Notons que si au travers de la  $TF^{-1}$  il est possible de visualiser les changements d'enveloppe, la précision de la mesure de l'extension spatiale de l'état électronique est bien plus grande (de l'ordre de 0.2 nm) à la comparaison entre spectres expérimentaux et simulés.

L'exemple précédent illustre la variation de l'extension spatiale des états électroniques sur une large plage et pour des échantillons contenant des boîtes quantiques différentes par leur forme et leur méthode de croissance. Or il est possible également de mesurer plus finement des variations de la dimension des états. En effet, pour les échantillons (contenant 5 plans de boîtes quantiques) pour lesquels nous avons mis en évidence la corrélation verticale des îlots à la section 4.3, nous avons mesuré l'enveloppe des interférences Raman et en avons déduit une variation de l'extension selon  $z$  de l'état électronique. La figure 5.4 montre la diminution de l'extension spatiale de l'état selon  $z$

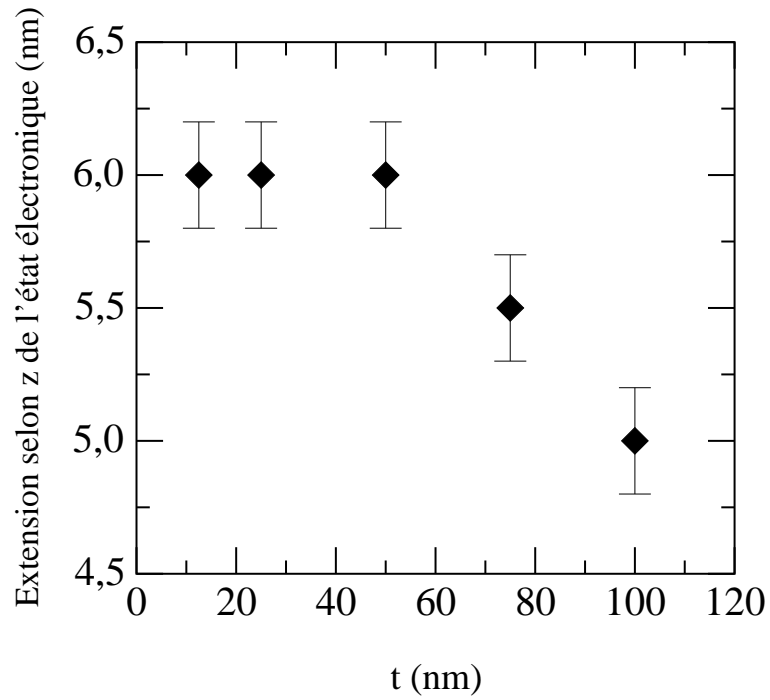


FIG. 5.4 – Variations de la taille des états électroniques selon  $z$  en fonction de la distance  $t$  entre plans de boîtes quantiques. Les données ont été obtenues à partir des changements de l'enveloppe des spectres de la Fig. 4.4 (échantillons de 5 plans de boîtes quantiques Ge/Si respectivement distants de 12.5, 20, 50, 75 et 100 nm).

avec l'augmentation de la distance entre les plans  $t$ . L'augmentation de la localisation de l'état est l'image de l'évolution structurale des boîtes quantiques. Pour des distances faibles entre plans, l'empilement de plans de boîtes quantiques s'accompagne d'une augmentation progressive de la taille des îlots d'une couche à l'autre (augmentation de la hauteur accompagnée d'une très faible variation du diamètre).[82] Les déformations responsables de l'alignement vertical des îlots correspondent à une diminution locale de paramètre de maille au niveau de la surface de la couche barrière conduisant à l'augmentation de la hauteur des îlots. Cet effet s'arrête avec l'empilement de quelques plans (saturation des contraintes dans la couche barrière). L'influence du champ de contraintes sur les îlots de la couche supérieure disparaît aussi pour des valeurs importantes de  $t$ . Ainsi la taille moyenne des îlots sera plus grande lorsque  $t$  sera faible influençant alors directement la taille moyenne de l'état électronique que nous mesurons.

## 5.2 Nature des états

L'extension spatiale de la densité électronique est accessible au travers du facteur de forme; ce dernier dépend également de la nature de l'état électronique. Grâce aux simulations et à un exemple expérimental nous allons illustrer cette dépendance.

### 5.2.1 Etats excités

Comme nous l'avons vu à la section 3.2.3, la résonance sur le niveau  $E_1$  correspond à l'excitation d'un continuum d'états. Cependant, on peut envisager d'exciter des boîtes quantiques en résonance sur la transition  $E_0$  et ainsi sonder les sous-niveaux électroniques. Les états électroniques que nous utiliserons ne reflètent pas la complexité des états réels.[83, 84, 85, 86] Cependant, ils vont nous permettre de montrer simplement qu'il est possible, au travers de l'enveloppe d'interférences, de distinguer des états différents. La figure 5.5 présente les spectres d'interférences calculés pour les six premiers états électroniques confinés. La composante dans le plan de la fonction électronique reste la première fonction de Bessel; seule la fonction selon  $z$  décrit les premiers états électroniques de la forme :

$$\phi(z) = \sqrt{\frac{2}{h}} \sin\left(\frac{m\pi z}{h}\right) \quad \text{avec} \quad m = 1..6 \quad (5.1)$$

où  $h$  est la dimension de l'état selon  $z$ . Le paramètre  $h$  a été choisi pour observer les changements inhérents à la nature de l'état électronique. Avec

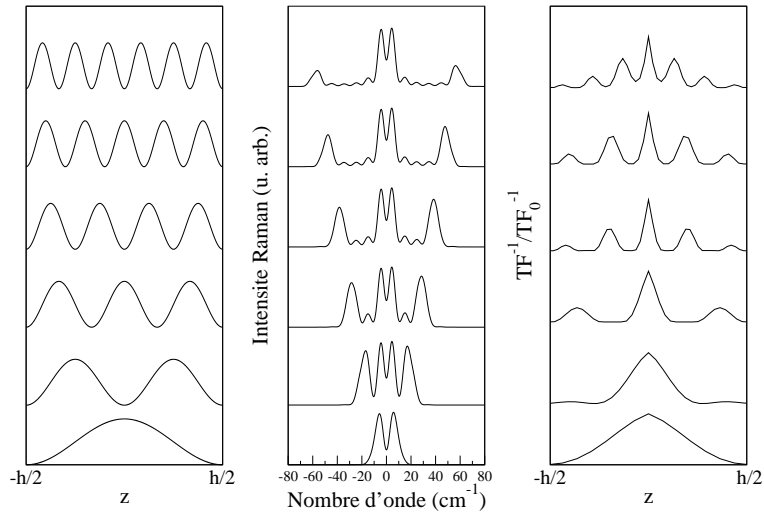


FIG. 5.5 – Les spectres Raman sont calculés à partir des six premiers états confinés.

l'ordre de l'état excité, on augmente le nombre et l'extension des structures dans le spectre Raman. Ces changements sont corrélés à ceux de la fonction électronique dans l'espace réel ; celle-ci est composée d'un plus grand nombre d'oscillations quand on augmente dans l'ordre des états.

La figure 5.6 illustre les changements dans le spectre Raman lorsque l'on utilise les trois premières fonctions de Bessel pour décrire la composante dans le plan de la fonction électronique.

Ces deux exemples montrent que les interférences Raman donnent accès à la nature de l'état électronique.

### 5.2.2 Boîtes quantiques et couche de mouillage

La résonance est un outil puissant pour distinguer et sélectionner les états électroniques. Cette différenciation est indispensable pour l'attribution des processus relevant de chacun d'eux. Par exemple, l'étude du facteur de forme a permis de différencier les processus de diffusion par des trous lourds ou des trous légers dans des puits quantiques ultraminces GaAs/GaP.[45] Dans ce travail, nous allons en particulier étudier comment les interférences Raman permettent de distinguer les transitions électroniques de la couche de mouillage et des boîtes quantiques dans le système InAs/InP sur des échantillons réalisés par N. Bertru du Laboratoire de Physique des Solides de l'INSA de Rennes.[87].

L'échantillon A contient trois plans de boîtes quantiques d'InAs séparées



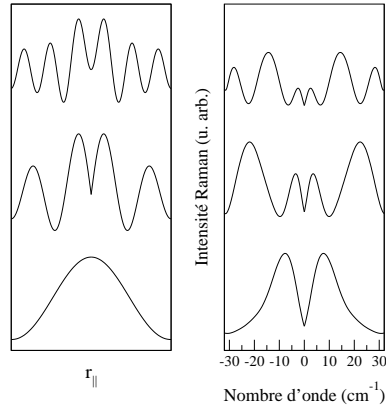


FIG. 5.6 – Changements dans l’enveloppe des spectres Raman basses fréquences lorsque les trois premières fonctions de Bessel décrivent la nature de l’état électronique dans le plan.

par 7 nm d’InP, l’échantillon B contient un seul plan de boîtes. Les deux échantillons ont été encapsulés sous 40 nm d’InP. Les îlots ont une hauteur de 3 nm. La figure 5.7 présente les spectres Raman enregistrés sur l’échantillon A pour des énergies d’excitation de 2.41, 2.47, 2.54, 2.6 et 2.7 eV. Avec l’augmentation de l’énergie d’excitation de 2.41 à 2.7 eV, l’enveloppe des interférences à basses fréquences entre  $-70$  et  $+70$   $\text{cm}^{-1}$  s’étend dans l’espace des nombres d’onde. On observe aussi du signal entre  $+70$  et  $+175$   $\text{cm}^{-1}$  qui semble se déplacer vers les grands nombres d’ondes avec l’augmentation de l’énergie. Le pic présent à  $175$   $\text{cm}^{-1}$  (très visible sur le spectre à 2.6 eV) correspond au mode LA au point X (bord de zone) d’InAs et marque la fin de la partie acoustique d’InAs dans le spectre Raman.[88] Cette évolution de l’enveloppe met en évidence un changement de résonance sur un état dont la localisation spatiale augmente avec l’énergie. La partie optique du spectre Raman (au delà de  $175$   $\text{cm}^{-1}$ ) est riche en informations sur la nature des modes d’interfaces et des modes confinés activés par la résonance.[89, 90] L’analyse de la partie acoustique et optique du spectre Raman nous conduit à considérer deux zones distinctes et en particulier les deux cas extrêmes : à 2.41 eV où l’état électronique est le plus étendu et à 2.7 eV où l’état est le plus localisé. Les études de la résonance sur un système bidimensionnel (servant de référence pour la couche de mouillage), l’analyse des symétries et des fréquences des spectres Raman ont conduit à attribuer la transition à basse énergie à la couche de mouillage et celle à plus haute énergie aux boîtes quantiques.[91] Les interférences Raman vont déterminer sans ambiguïté la nature des états électroniques concernés.

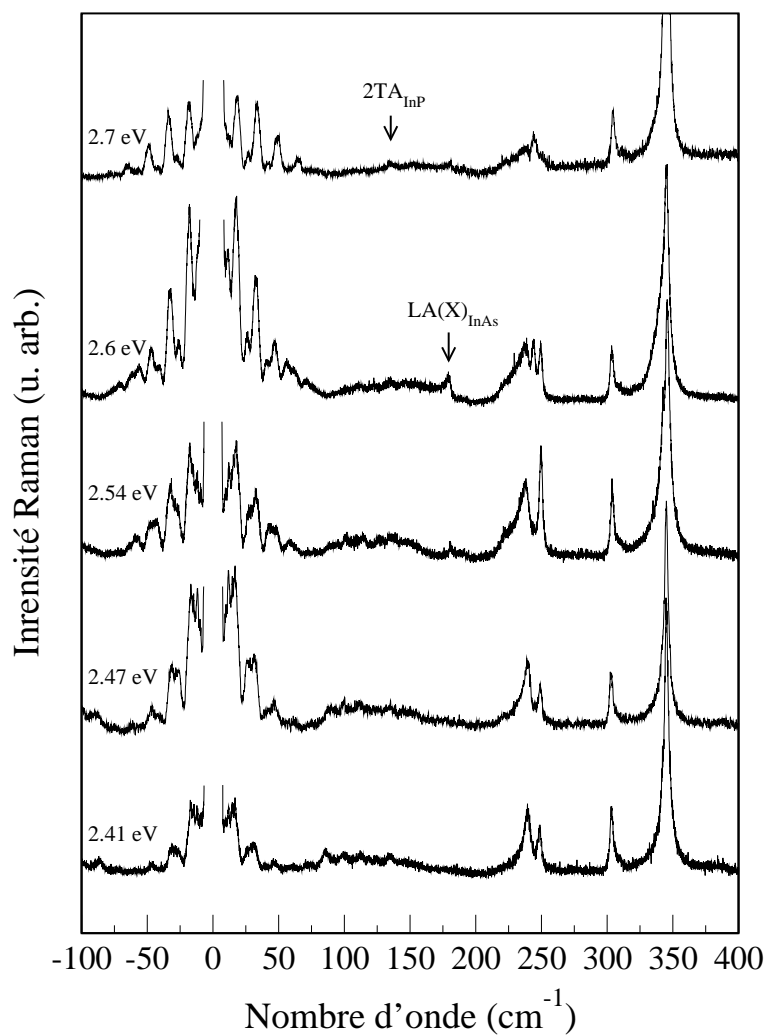


FIG. 5.7 – Spectres Raman de l'échantillon A contenant trois plans de boîtes quantiques d'InAs/InP distants de 7 nm enregistrés avec des énergies de 2.41, 2.47, 2.54, 2.6 et 2.7 eV.

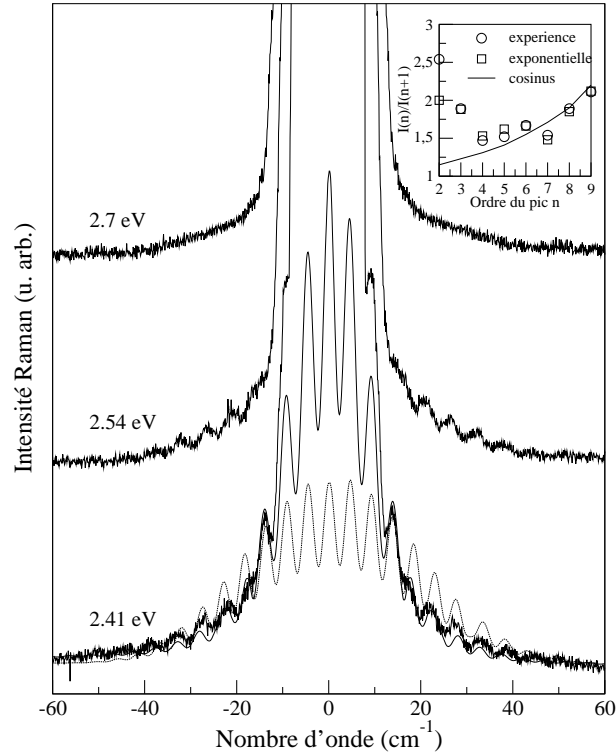


FIG. 5.8 – Les spectres Raman sont obtenus sur un échantillon contenant un plan de 2 monocouches d’InAs dans InP enregistrés avec une énergie de 2.41, 2.54 et 2.7 eV. Le spectre en traits continus est calculé avec un modèle 2D pour une fonction cosinus, le spectre en pointillés avec une fonction exponentielle décroissante. L’insert compare la variation de l’intensité des pics en fonction de l’ordre des pics entre l’expérience et les deux simulations.

### 5.2.2.1 Plan bidimensionnel

Le premier échantillon soumis à cette étude contient une couche de 2 monocouches d’épaisseur d’InAs enterré sous 25 nm d’InP. Ce puits est très proche d’un échantillon ne contenant qu’une couche de mouillage. Les conditions de croissance ont été adaptées afin d’empêcher la formation d’îlots et ainsi obtenir une couche bidimensionnelle de l’épaisseur d’une couche de mouillage. La figure 5.8 contient les spectres Raman de cet échantillon enregistrés avec une énergie d’excitation de 2.41, 2.54 et 2.7 eV. Ces spectres ont été normés à un spectre de référence. Le spectre enregistré à 2.41 eV présente des oscillations d’interférence dont l’amplitude s’atténue dans le spectre suivant (2.54 eV) pour disparaître à une énergie de 2.7 eV. Bien qu’un seul plan soit présent dans la structure, les interférences Raman ont lieu entre ce plan et

son image acoustique par la surface (cf. section 4.6). Pour connaître la nature de l'état résonant à 2.41 eV, nous avons calculé avec le modèle bidimensionnel les spectres Raman en utilisant deux fonctions électroniques différentes confinées selon  $z$ . Le spectre en pointillé a été simulé avec une fonction cosinus. Le spectre en trait continu utilise une fonction exponentielle décroissante d'une largeur de 3 nm qui s'étend de part et d'autre de la couche d'InAs dans InP. La comparaison visuelle de ces spectres semble indiquer que le spectre faisant intervenir une fonction exponentielle est en meilleure adéquation avec l'expérience. Cette observation se confirme lorsque l'on compare les rapports d'intensité des pics d'interférences (insert dans la Fig. 5.8). Alors que les intensités se correspondent pour des ordres de pics élevés (nombre d'onde grand), le désaccord entre l'expérience et le spectre généré à partir de la fonction cosinus s'amplifie lorsque le nombre d'onde tend vers zéro. A ce stade, il faut faire marque de prudence au voisinage de zéro. La diffusion Rayleigh malgré la soustraction d'un spectre de référence s'ajoute au signal Raman entraînant une augmentation artificielle de l'intensité des pics. L'utilisation de la transformée de Fourier inverse apporte une réponse probante au problème. La figure 5.9 représente la  $TF^{-1}$  du spectre expérimental. Le pic de corrélation localisé à 50 nm correspond à la distance entre le plan et son image acoustique soit deux fois la distance plan-surface démontrant ainsi l'origine des oscillations d'interférences. L'inset de la Fig. 5.9 compare la  $TF^{-1}$  lorsque  $z \rightarrow 0$  du spectre expérimental enregistré à 2.41 eV et calculés de la Fig. 5.8. Leur comparaison montre que la fonction d'onde sur laquelle à lieu expérimentalement la résonance est une fonction exponentielle décroissante. Ainsi à une énergie de 2.41 eV, nous sommes en résonance sur la transition électronique de la couche d'InAs bidimensionnelle ultramince associée à une fonction d'onde qui s'étend dans la barrière d'InP.

### 5.2.2.2 Signature Raman des états

A partir de cette étude, nous pouvons associer aux changements d'enveloppe mis en évidence à la Fig. 5.7 un changement de résonance entre la couche de mouillage (2.41 eV) et les boîtes quantiques (2.7 eV). Afin de confirmer cette attribution de la résonance, nous avons étudié l'échantillon B présenté ci-dessus. La figure 5.10 décrit la structure élaborée pour modéliser le système. On considère une fonction électronique en cosinus confinée dans l'îlot et une fonction de forme exponentielle décroissante au niveau de la couche de mouillage qui s'étend dans les barrières. Afin de rendre compte de la période des oscillations ainsi que de la variation en intensité des pics d'interférences, nous avons été amené à introduire une couche d'InAsP d'une épaisseur de 2 nm localisée au-dessus des îlots et étendue entre les îlots. Cette

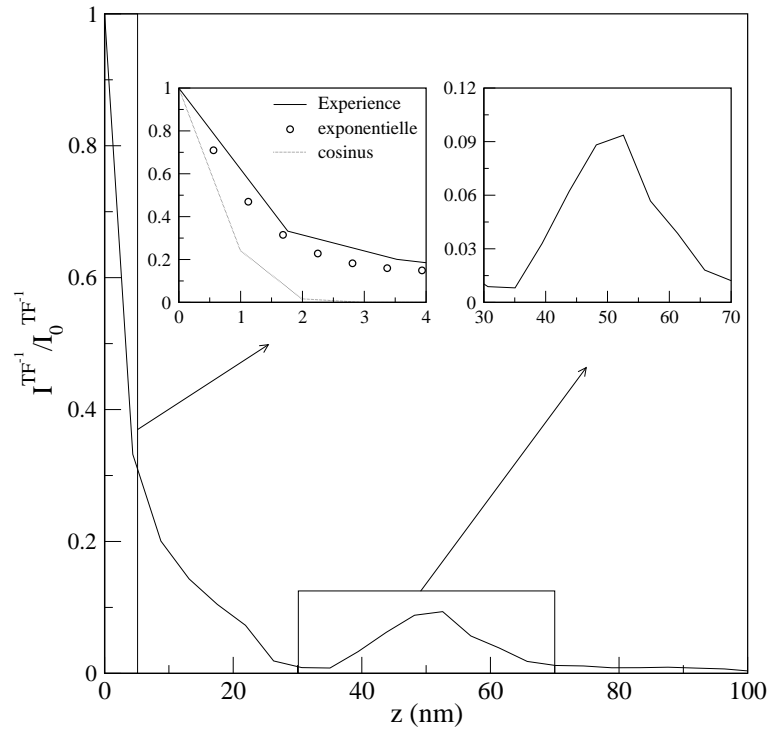


FIG. 5.9 – Transformée de Fourier inverse du spectre enregistré à 2.41 eV sur l'échantillon contenant un plan d'InAs encapsulé sous 25 nm d'InP extrait de la Fig. 5.8. L'insert compare les  $TF^{-1}$  du spectre expérimental, de la simulation utilisant une fonction exponentielle et cosinus.

hypothèse trouve une explication dans les modalités de croissance employées. Afin d'homogénéiser la taille des îlots, une fois recouverts par une couche d'InP, les îlots de grande taille dont le sommet dépasse de la couche d'InP sont érasés par attaque sous excès de phosphore.[87] On peut alors penser que la diffusion d'atomes P est suffisante pour former une couche d'InAsP. Nous avons également considéré la présence d'un oxyde d'une épaisseur de 3 nm. L'oxyde de surface et la couche d'InAsP représentent des cavités acoustiques qui modifient les propriétés de l'onde acoustique. L'effet de cavité acoustique a préalablement été mis en évidence pour la couche d'oxyde.[45]

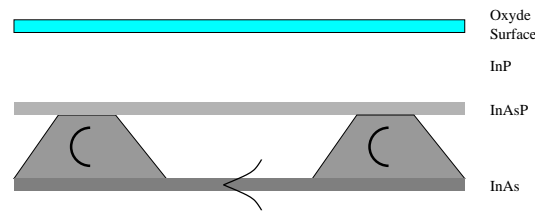


FIG. 5.10 – La structure utilisée pour modéliser le système contient une couche de mouillage d'InAs dont l'état électronique est une fonction exponentielle décroissante qui s'étend dans les barrières; des îlots d'InAs avec une fonction d'onde électronique confiné à l'intérieur; une couche d'InAsP au-dessus des îlots et d'une couche d'oxyde au-dessus de la couche d'InP d'encapsulation.

La figure 5.11 présente les spectres mesurés sur l'échantillon B avec une énergie d'excitation de 2.41, 2.54 et 2.7 eV. On observe sur ces spectres le même comportement de l'enveloppe en fonction de l'énergie que celui mentionné pour l'échantillon A. Les spectres  $B_1$  et  $B_4$  sont calculés en utilisant une fonction électronique exponentielle décroissante étendue sur 4 nm et une fonction cosinus confinée dans les îlots sur une hauteur de 2.7 nm. La fonction de Bessel pour la prise en compte du confinement électronique dans le plan s'étend sur 26 nm. La couche de mouillage et l'îlot sont considérés comme purs en InAs. Les simulations sont en bon accord avec les spectres expérimentaux. La figure 5.12 compare les  $TF^{-1}$  des spectres expérimentaux et calculés. Les vitesses du son utilisées ont été adaptées aux couches étudiées ( $v_{InAs}=4000 \text{ m.s}^{-1}$ ;  $v_{InP}=4500 \text{ m.s}^{-1}$ ). Elle confirme la différence au niveau de l'extension spatiale de la fonction d'auto-corrélation de  $\rho(z)$  pour la résonance à 2.41 et 2.7 eV. L'état électronique est plus étendu aux basses énergies à cause de l'extension de la fonction exponentielle dans les barrières en comparaison de l'état confiné dans les boîtes que l'on met en évidence à plus haute énergie. Lorsque l'on calcule l'énergie de l'état électronique de la couche de mouillage en le considérant localisé sur les deux monocouches,

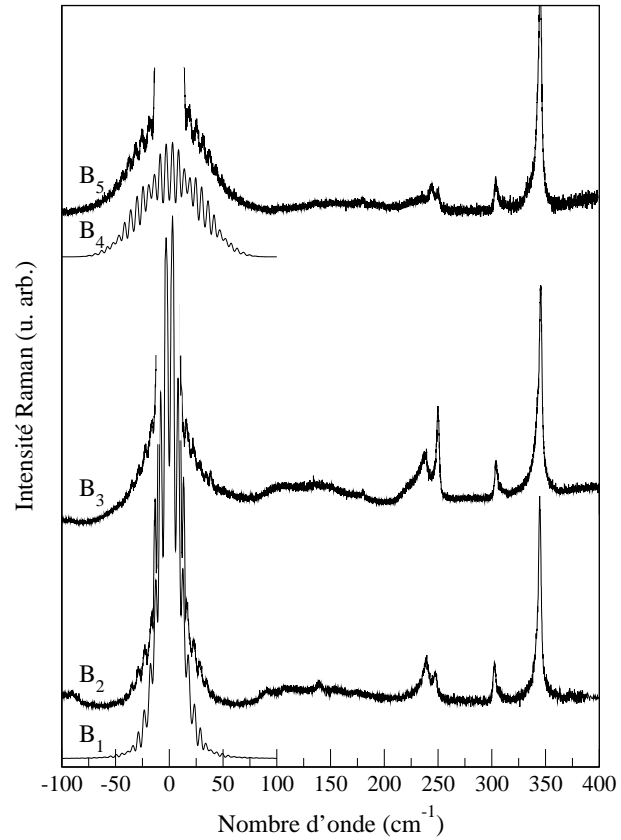


FIG. 5.11 – Spectres Raman mesurés sur l'échantillon B contenant un seul plan de boîtes d'InAs/InP pour une énergie d'excitation de 2.41, 2.54 et 2.71 eV (respectivement pour les spectres B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub> et B<sub>5</sub>). Le spectre B<sub>1</sub> a été calculé pour un état de couche de mouillage, le spectre B<sub>4</sub> pour un état confiné de boîte quantique.

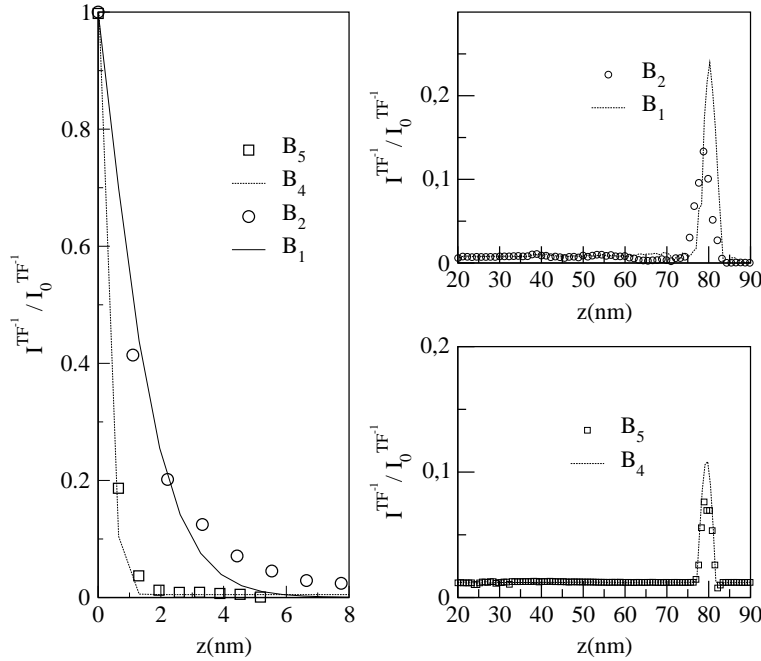


FIG. 5.12 – Transformée de Fourier inverse des spectres  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $B_4$  et  $B_5$  de la Fig. 5.11 lorsque  $z \rightarrow 0$  et pour  $z > 0$ .

on obtient une énergie de transition de la couche de mouillage supérieure à celle des boîtes quantiques.[92] Les interférences Raman montrent que l'état s'étend en réalité dans les barrières soulignant la nécessité de recalculer l'énergie de la transition électronique de la couche de mouillage.

L'analyse des distances au travers de la  $TF^{-1}$  est source d'enseignements. En effet, le pic localisé à 80 nm représente le double de la distance entre la structure enterrée et la surface. Il souligne l'existence d'interférences entre les diffusions Raman des boîtes (ou la couche de mouillage) et de leurs images acoustiques par la surface.

Pour terminer l'étude de ce cas, nous avons reporté à la Fig. 5.13 les spectres mesurés sur l'échantillon A (Fig. 5.7) et les spectres calculés sur l'ensemble du spectre Raman résultant de la diffusion par les phonons acoustiques ( $0$  à  $175 \text{ cm}^{-1}$ ). Hormis le nombre de plans de boîtes quantiques, tous les paramètres sont identiques à ceux utilisés pour les simulations concernant l'échantillon B. Dans le calcul nous avons pris en compte la courbure de la relation de dispersion des phonons acoustiques pour le calcul des vecteurs d'onde mais négligé les effets en bord de zone dus à la densité d'états; absence par exemple dans le spectre simulé du mode  $LA(X)$ . Dans ce dernier cas, le système devient très complexe à la fois d'un point de vue structural et



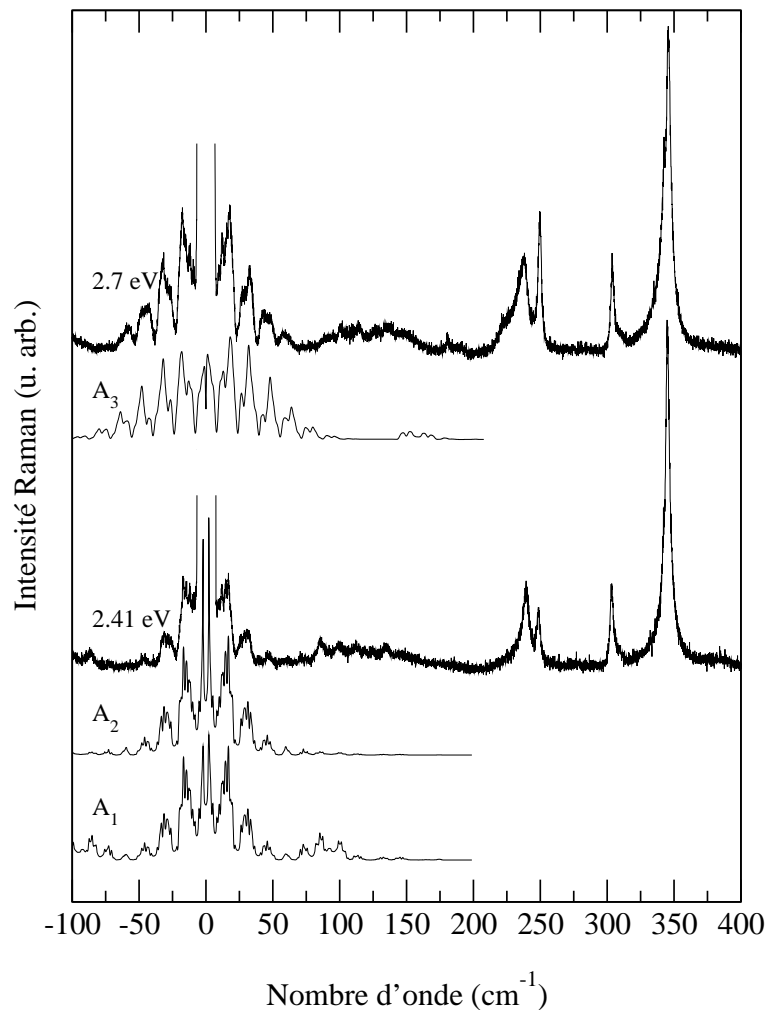


FIG. 5.13 – Spectres mesurés sur l'échantillon A (3 plans de boîtes quantiques InAs/InP séparés de 7 nm) accompagnés des spectres A<sub>2</sub> et A<sub>3</sub> modélisés pour une résonance sur la couche de mouillage à 2.41 eV et sur les boîtes quantiques à 2.7 eV. Le spectre A<sub>1</sub> a été calculé en ajoutant à la fonction exponentielle décroissante un confinement dans le plan de même dimension que la distance moyenne entre boîtes quantiques.

électronique ce qui se traduit également par une forte complexité du spectre Raman.

A partir de la distinction couche de mouillage-boîtes quantiques, le spectre calculé  $A_2$  permet de rendre compte du signal Raman entre  $-50$  et  $+50 \text{ cm}^{-1}$ ; le spectre  $A_3$  présente quant à lui un accord satisfaisant. Cependant le spectre  $A_2$ , en particulier, n'explique pas l'origine du signal entre  $70$  et  $175 \text{ cm}^{-1}$ . Ce signal pourrait correspondre au second lobe de la transformée de Fourier de la densité électronique. Or dans le cas de la description de la fonction d'onde électronique dans la couche de mouillage par une simple fonction exponentielle décroissante, ce second lobe n'existe pas. Nous avons donc été amenés à introduire un confinement dans le plan. Ce confinement de  $40 \text{ nm}$  est voisin de la distance moyenne entre boîtes quantiques. Il est donc envisageable que la présence de boîtes quantiques créent une localisation latérale des électrons au sein de la couche de mouillage. Le spectre  $A_1$  a ainsi été obtenu en introduisant cette localisation latérale. On constate que l'on améliore considérablement l'accord entre la simulation et l'expérience. En effet, ce second lobe entraîne une augmentation du signal d'interférence Raman et à mesure que l'enveloppe des interférences s'élargit ce second lobe se décale vers les hautes fréquences. On en vient donc à rendre compte du décalage expérimental du signal entre  $70$  et  $175 \text{ cm}^{-1}$  lorsque l'on augmente l'énergie d'excitation.

Néanmoins, à  $2.41$  et  $2.7 \text{ eV}$ , l'intensité du second lobe n'est pas suffisante à elle seule pour expliquer l'augmentation du signal. Le fait que le pic  $LA(X)$  de bord de zone soit activé à  $2.6 \text{ eV}$  met en évidence une situation complexe. La prise en compte de la densité d'états de phonon permettrait de faire apparaître ce pic fin de bord de zone. En revanche, d'autres contributions doivent être envisagées pour expliquer la large bande structurée entre  $70$  et  $175 \text{ cm}^{-1}$ . Lorsque la couche atteint deux monocouches d'épaisseur, comme cela est le cas pour la couche de mouillage, la description des états dans un simple schéma de zone de Brillouin devient problématique. Un mélange d'états provenant de différents points de la zone de Brillouin est envisageable. De tels effets ont récemment été mis en évidence sur le système  $\text{GaAsN}$ . [93] L'activation des densités d'états pourrait être alors en partie à l'origine de l'augmentation du signal entre  $70$  et  $175 \text{ cm}^{-1}$ .

*L'enveloppe des interférences Raman donne accès à l'extension spatiale ainsi qu'à la nature des états électroniques. Les interférences Raman représentent une sonde interne de la matière capable de produire une image spatiale de la densité de probabilité des électrons dans les boîtes quantiques selon l'axe de croissance. Elles offrent également la possibilité d'imager les états électroniques quelque soit la nature de la localisation (confinement structural, désordre*

*chimique, ...).*

## 6 Conclusion

Cette contribution s'est proposée de montrer que l'interférométrie Raman représente une nouvelle technique d'imagerie des propriétés structurales et électroniques à l'échelle nanométrique. L'interaction électron-phonon, au coeur de ce processus de diffusion, est une sonde privilégiée pour étudier les propriétés électroniques et vibrationnelles des systèmes. Le phonon acoustique module les états électroniques confinés dans les boîtes quantiques créant une cohérence quantique entre les diffusions Raman de chaque boîte. La grande longueur de cohérence spatiale des phonons acoustiques nous a permis de sonder l'ordre spatial de boîtes quantiques, sur des distances allant de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres. En particulier, le degré d'organisation vertical dans des multiplans de boîtes quantiques Ge/Si a pu être confronté avec succès à des mesures MET et par diffraction X. Les interférences Raman étant une image dans l'espace réciproque des propriétés structurales et électroniques des nanostructures, la transformée de Fourier est un outil intéressant pour les obtenir dans l'espace direct. La taille des boîtes quantiques, la distance entre plans ou encore la composition chimique dans les boîtes quantiques sont autant de paramètres structuraux qui sont désormais accessibles par cette technique optique non destructive. La diffusion Raman est trop souvent restreinte à l'analyse de fréquences c'est-à-dire des propriétés vibrationnelles. Les interférences Raman ouvrent de nouvelles possibilités en proposant une imagerie des états électroniques. Elles représentent un moyen puissant pour mesurer l'extension spatiale de la densité électronique et accéder à la nature même de l'état. C'est ainsi que nous avons pu mettre en évidence la transition électronique entre couche de mouillage et boîtes quantiques dans le système InAs/InP. Les travaux réalisés au LPST sur les puits et les boîtes quantiques posent les bases de l'interférométrie Raman et ouvrent des perspectives intéressantes.

Comme nous l'avons vu, la résonance sur le niveau  $E_1$  est non sélective sur les états électroniques confinés. On peut en tirer profit puisque ceci ap-

paraît comme une condition nécessaire pour sonder l'ensemble des boîtes quantiques et pouvoir quantifier l'ordre spatial. Cependant, l'intérêt de la communauté scientifique se porte principalement sur l'étude du niveau fondamental  $E_0$  et l'analyse de la structure fine des états électroniques associés. Au travers des simulations, nous avons montré que les interférences Raman sont sensibles aux détails de la structure électronique. Ainsi, les premières études non présentées dans ce travail montrent qu'il est possible, par exemple, d'étudier l'extension spatiale de l'état électronique en résonance sur le niveau  $E_0$  de boîtes quantiques de CdTe/ZnTe (CEA-CNRS, Grenoble). Au travers de la sélectivité en résonance et d'une sélection spatiale améliorée, on peut envisager l'étude d'un très faible nombre de boîtes quantiques.

Notre approche peut être étendue à des systèmes très variés quelque soit la nature de la localisation des états électroniques (confinement structural, désordre, effets chimiques, ...). Par exemple, le système GaAsN dans lequel on incorpore quelques atomes d'azote déconcerte par la nature de ses états électroniques. Les interférences Raman ont d'ores et déjà permis de sélectionner différents états et de montrer qu'ils résultent d'un mélange d'états de Bloch. La longueur de localisation de ces états a été mesurée et ceci en bon accord avec de précédents calculs.

Enfin, les interférences Raman qui sont un phénomène quantique cohérent à l'échelle nanométrique devraient permettre de sonder les longueurs de cohérence des modes de vibration. L'étude des longueurs de cohérence en fonction du désordre ou de leur interaction avec les électrons doit conduire à la mesure quantitative de cette longueur si peu connue.

# Bibliographie

- [1] I. N. Stranski and L. Krastanow. *Akad. Wiss. Wien Math.-Naturwiss. Kl IIB*, 146 :797, 1939.
- [2] G. Medeiros-Ribeiro, A. M. Bratkovski, T. I. Kamins, D. A. A Ohlberg, and R. S. Williams. *Science*, 279 :353, 1998.
- [3] J. H. Zhu, K. Brunner, G. Abstreiter, O. Kienzle, F. Ernst, and M. Rühle. *Phys. Rev. B*, 60 :10935, 1999.
- [4] V. Holy, G. Springholz, M. Pinczalits, and G. Bauer. *Phys. Rev. Lett.*, 83 :356, 1999.
- [5] G. Springholz, M. Pinczolits, P. Mayer, V. Holy, G. Bauer, H. H. Kang, and L. Salamanca-Riba. *Phys. Rev. Lett.*, 84 :4669, 2000.
- [6] O. G. Schmidt, C. Lange, and K. Eberl. *Appl. Phys. Lett.*, 75 :1905, 1999.
- [7] M. Cazayous, J. Groenen, F. Demangeot, R. Sirvin, M. Caumont, T. Remmele, M. Albrecht, S. Christiansen, M. Becker, H. P. Strunk, and W. Wawra. *J. Appl. Phys.*, 91 :6772, 2002.
- [8] J. Tersoff, C. Teichert, and M. G. Lagally. *Phys. Rev. Lett.*, 76 :1675, 1996.
- [9] V. Le Thanh, V. Yam, P. Boucaud, F. Fortuna, C. Ulysse, D. Bouchier, L. Vervoort, and J.-M. Lourtioz. *Phys. Rev. B*, 60 :5851, 1999.
- [10] O. G. Schmidt, O. Kienzle, Y. Hao, K. Eberl, and F. Ernst. *Appl. Phys. Lett.*, 74 :1272, 1999.
- [11] J. Brault. *Croissance auto-organisée de fils et boîtes quantiques d'InAs/InP(001) pour composants optoélectroniques*. Doctorat, Ecole Centrale, Lyon, 2000.
- [12] P. Sutter and M. G. Lagally. *Phys. Rev. Lett.*, 81 :3471, 1998.
- [13] E. Mateeva, P. Sutter, and M. G. Lagally. *Appl. Phys. Lett.*, 74 :567, 1999.

- [14] Z. Kovats, M. Rouscher, H. Metzger, J. Peisl, R. Paniago, H. D. Pfannes, J. Schulze, I. Eisele, F. Boscherini, and S. Ferrer. *Phys. Rev. B*, 62 :8223, 2000.
- [15] I. Kegel, T. H. Metzger, A. Lorke, J. Peisl, J. Stangl, G. Bauer, K. Nordlund, W. V. Schoenfeld, and P. M. Petroff. *Phys. Rev. B*, 63 :035318, 2001.
- [16] J. Stangl, A. Daniel, V. Holy, T. Roch, G. Bauer, K. Kegel, T. H. Metzger, Th. Wiebach, O. G. Schmidt, and K. Eberl. *Appl. Phys. Lett.*, 79 :1474, 2001.
- [17] J. C. Gonzalez, R. Magalhaes-Paniago, W. N. Rodrigues, A. Malachias, M. V. B. Moreira, A. G. de Oliveira, I. Mazzaro, C. Cusatis, T. H. Metzger, and J. Peisl. *Appl. Phys. Lett.*, 78 :1056, 2001.
- [18] M. Schmidbauer, Th. Wiebach, H. Raidt, M. Hanke, R. Köhler, and W. Wawra. *Phys. Rev. B*, 58 :10523, 1998.
- [19] V. Holy, T. Roch, J. Stangl, A. Daniel, G. Bauer, T. H. Metzger, Y. H. Zhu, K. Brunner, and G. Abstreiter. *Phys. Rev. B*, 63 :205318, 2001.
- [20] J. Stangl, V. Holy, T. Roch, A. Daniel, G. Bauer, J. Zhu, K. Brunner, and G. Abstreiter. *Phys. Rev. B*, 62 :7229, 2000.
- [21] M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler. *Science*, 262 :218, 1993.
- [22] S. H. Pan, E. W. Hudson, K. M. Lang, H. Eisaki, S. Uchida, and J. C. Davis. *Nature*, 403 :746, 2000.
- [23] N. B. Zhitenev, T. A. Fulton, A. Yacoby, H. F. Hess, L. N. Pfeiffer, and K. W. West. *Nature*, 404 :473, 2000.
- [24] E. E. Vdovin, A. Levin, A. Patane, L. Eaves, P. C. Main, Y. N. Khanin, Y. V. Dubrovskii, M. Henini, and G. Hill. *Science*, 290 :122, 2000.
- [25] A. Patane, R. J. A. Hill, L. Eaves, P. C. Main, M. Henini, M. L. Zambrano, A. Levin, N. Mori, C. Hamaguchi, Y. V. Dubrovskii, E. E. Vdovin, D. G. Austing, and S. Tarucha. *Phys. Rev. B*, 65 :165308, 2002.
- [26] O. Stier, D. Bimberg, and M. Grundmann. *Phys. Rev. B*, 59 :5688, 1999.
- [27] C. Pryor. *Phys. Rev. B*, 57 :7190, 1998.
- [28] W. Yang, H. Lee, T. J. Johnson, P. C. Sercel, and A. G. Norman. *Phys. Rev. B*, 61 :2784, 2000.
- [29] L. W. Wang, J. Kin, and A. Zunger. *Phys. Rev. B*, 59 :5678, 1999.
- [30] D. Bimberg, M. Grundmann, and N. N. Ledentsov. *Quantum dot heterostructures*. Wiley, New York, 1999.

- [31] L. W. Wang and A. Zunger. *Phys. Rev. B*, 59 :15806, 1999.
- [32] P. Y. Yu and M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors*. Springer-Verlag, Berlin, 1999.
- [33] G. Nilsson and G. Nelin. *Phys. Rev. B*, 6 :3777, 1972.
- [34] W. Weber. *Phys. Rev. B*, 15 :4789, 1977.
- [35] M. Cardona and G. Güntherodt. *Light Scattering in Solids V : Superlattices and other microstructures*. Springer, Berlin, 1989.
- [36] R. Shuker and R. Gamon. *Phys. Rev. Lett.*, 25 :222, 1970.
- [37] R. Zeyher. *Phys. Rev. B*, 9 :4439, 1974.
- [38] R. S. Berg and P. Y. Yu. *Phys. Rev. B*, 35 :2205, 1987.
- [39] V. F. Sapega, V. I. Belitsky, T. Ruf, H. D. Fuchs, M. Cardona, and K. Ploog. *Phys. Rev. B*, 46 :16005, 1992.
- [40] T. Ruf, J. Spitzer, V. F. Sapega, V. I. Belitsky, M. Cardona, and K. Ploog. *Phys. Rev. B*, 50 :1792, 1994.
- [41] T. Ruf. *Phonon Raman Scattering in Semiconductors, Quantum Wells and Superlattices*. Springer-Verlag, Berlin, 1998.
- [42] T. Ruf, V. I. Belitsky, J. Spitzer, V. F. Sapega, M. Cardona, and K. Ploog. *Phys. Rev. Lett.*, 71 :3035, 1993.
- [43] V. I. Belitsky, T. Ruf, J. Spitzer, and M. Cardona. *Phys. Rev. B*, 49 :8263, 1994.
- [44] A. Mlayah, A. Sayari, R. Grac, A. Zwick, R. Carles, and R. Planel. *Phys. Rev. B*, 56 :1486, 1997.
- [45] J. R. Huntzinger. *Interactions électrons-phonons dans les puits et boîtes quantiques de semiconducteurs : une étude par spectrométries optiques*. Doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2000.
- [46] J. R. Huntzinger, J. Groenen, M. Cazayous, A. Mlayah, N. Bertru, C. Paranthoen, O. Dehaese, H. Carrere, E. Bedel, and G. Armelles. *Phys. Rev. B*, 61 :R10547, 2000.
- [47] J. L. Liu, G. Jin, Y. S. Tang, Y. H. Luo, K. L. Wang, and D. P. Yu. *Appl. Phys. Lett.*, 76 :586, 2000.
- [48] P. Yu. *Appl. Phys. Lett.*, 78 :1160, 2001.
- [49] J. L. Liu, G. Jin, Y. S. Tang, Y. H. Luo, K. L. Wang, and D. P. Yu. *Appl. Phys. Lett.*, 78 :1162, 2001.
- [50] A. G. Milekhin, A. I. Nikiforov, O. P. Pchelyakov, S. Schulze, and D. R. T. Zahn. *Nanotechnology*, 13 :55, 2002.



- [51] D. A. Tenne, V. A. Haisler, A. I. Toropov, A. K. Bukarov, A. K. Gutakovsky, D. R. T. Zahn, and A. P. Shelanin. *Phys. Rev. B*, 61 :13785, 2000.
- [52] O. G. Schmidt and K. Eberl. *Phys. Rev. B*, 61 :13721, 2000.
- [53] J. Groenen, R. Carles, S. Christiansen, M. Albrecht, W. Dorsch, H. P. Strunk, H. Wawra, and G. Wagner. *Appl. Phys. Lett.*, 71 :3856, 1997.
- [54] M. Renucci, J. B. Renucci, and M. Cardona. *Solid State Comm.*, 9 :1235, 1971.
- [55] S. H. Kwok, P. Y. Yu, C. H. Tung, Y. H. Zhang, M. F. Li, C. S. Peng, and J. M. Zhou. *Phys. Rev. B*, 59 :4980, 1999.
- [56] P. D. Persans, P. W. Deelman, K. L. Stokes, L. J. Schewalter, A. Byrne, and T. Thundat. *Appl. Phys. Lett.*, 70 :472, 1997.
- [57] B. K. Ridley. *Quantum Processes in Semiconductors*. Oxford University Press, New York, 1993.
- [58] C. Herring and E. Vogt. *Phys. Rev.*, 101 :944, 1956.
- [59] D. Polder. *Physica*, 19 :255, 1953.
- [60] H. T. C. Meyer. *Phys. Rev.*, 112 :298, 1958.
- [61] H. Frohlich. *Proc. Roy. Soc. A*, 160 :230, 1937.
- [62] O. Madelung, H. Schulz, and H. Weiss. *Landolt-Börstein Tables Vol III 17a*. Springer, Berlin, 1982.
- [63] J. R. Sandercock. *Phys. Rev. Lett.*, 28 :237, 1972.
- [64] J. Kulda, D. Strauch, P. Pavone, and Y. Ishii. *Phys. Rev. B*, 50 :13347, 1994.
- [65] G. Nilsson and G. Nelin. *Phys. Rev. B*, 6 :3777, 1972.
- [66] A. Mlayah, R. Grac, G. Armelles, R. Carles, A. Zwick, and F. Briones. *Phys. Rev. Lett.*, 78 :4119, 1997.
- [67] H. Poulet and J. P. Mathieu. *Spectres de vibration et symétrie des cristaux*. Gordon Breach, 1970.
- [68] A. G. Every. *Phys. Rev. B*, 22 :1746, 1980.
- [69] A. G. Every. *Phys. Rev. Lett.*, 42 :1065, 1979.
- [70] O. Kienzle, F. Ernst, M. Rühle, O. G. Schmidt, and K. Eberl. *Appl. Phys. Lett.*, 74 :269, 1999.
- [71] J. Stangl, T. Roch, G. Bauer, I. Kegel, T. H. Metzger, O. G. Schmidt, K. Eberl, O. Kienzle, and F. Ernst. *Appl. Phys. Lett.*, 77 :3953, 2000.
- [72] R. G. Newton. *Scattering theory of waves and particles*. Mc. Graw-Hill, New York, 1966.

- [73] E. Péronne, T. Polack, J. F. Lampin, F. Fossard, F. Julien, J. Brault, M. Gendry, O. Marty, and A. Alexandrou. *Phys. Rev. B*, 63 :081307, 2001.
- [74] C. Colvard, T. A. Gant, M. V. Klein, R. Merlin, R. Fischer, H. Morkoc, and A. C. Gossard. *Phys. Rev. B*, 31 :2080, 1985.
- [75] S. M. Rytov. *Akoust. Zh.*, 2 :71, 1956.
- [76] C. Colvard, R. Merlin, M. V. Klein, and A. C. Gossard. *Phys. Rev. Lett.*, 45 :298, 1980.
- [77] M. W. C. Dharma-wardana, P. X. Zhang, and D. J. Lockwood. *Phys. Rev. B*, 48 :11960, 1993.
- [78] M. W. C. Dharma-wardana, G. C. Aers, D. J. Lockwood, and J.-M. Baribeau. *Phys. Rev. B*, 41 :5319, 1990.
- [79] O. Pilla, V. Lemos, and M. Montagna. *Phys. Rev. B*, 50 :11845, 1994.
- [80] C. Colvard, T. A. Gant, M. V. Klein, R. Merlin, R. Fischer, H. Morkoc, and A. C. Gossard. *Phys. Rev. B*, 31 :2080, 1985.
- [81] O. Schmidt, S. Schieker, K. Eberl, O. Kienzle, and F. Ernst. *Appl. Phys. Lett.*, 73 :659, 1998.
- [82] O. G. Schmidt and K. Eberl. *Phys. Rev. B*, 61 :13721, 2000.
- [83] C. Pryor, M. E. Pistol, and L. Samuelson. *Phys. Rev. B*, 56 :10404, 1997.
- [84] M. Grundmann, O. Stier, and D. Bimberg. *Phys. Rev. B*, 52 :11969, 1995.
- [85] A. J. Williamson, L. W. Wang, and A. Zunger. *Phys. Rev. B*, 62 :12963, 2000.
- [86] H. Fu and A. Zunger. *Phys. Rev. B*, 56 :1496, 1997.
- [87] C. Paranthoen, N. Bertu, O. Dehaese, A. Le Corre, S. Loualiche, B. Lambert, and G. Patriarche. *Appl. Phys. Lett.*, 78 :1751, 2001.
- [88] R. Carles, N. Saint-Cricq, M. A. Renucci J. B. Renucci, and A. Zwick. *Phys. Rev. B*, 22 :4804, 1980.
- [89] C. A. Tran, J. L. Brebner, R. Leonelli, M. Jouanne, and R. A. Masut. *Phys. Rev. B*, 49 :11268, 1994.
- [90] L. G. Quagliano, B. Jusserand, and D. Orani. *Phys. Rev. B*, 56 :4919, 1997.
- [91] J. Groenen, A. Mlayah, R. Carles, A. Ponchet, and A. Le Corre ans S. Salaun. *Appl. Phys. Lett.*, 69 :943, 1996.

- [92] J. A. Prieto, G. Armelles, J. Groenen, and R. Carles. *Appl. Phys. Lett.*, 74 :99, 1999.
- [93] G. Bachelier, A. Mlayah, R. Carles, A. Zwick, M. Cazayous, J. Groenen, P. Puech, H. Carrère, A. Arnoult, and E. Bedel. *26th International Conference on the Physics of Semiconductors, Edinburgh*, 2002.
- [94] E. Corcoran and G. Zorpette. *Sci. Am. Special Issue*, 8 :25, 1997.
- [95] M. A. Grinfeld. *Sov. Phys. Semicond.*, 31 :831, 1986.
- [96] V. A. Shchukin, N. N. Ledentsov, P. S. Kop'ev, and D. Bimberg. *Phys. Rev. Lett.*, 75 :2968, 1995.
- [97] T. P. Pearsall, F. H. Pollak, J. C. Bean, and R. Hall. *Phys. Rev. B*, 33 :6821, 1986.
- [98] V. F. Sapega, V. I. Belitsky, A. J. Shields, T. Ruf, M. Cardona, and K. Ploog. *Solid State Comm.*, 84 :1039, 1992.
- [99] M. W. C. Dharma-wardana, D. J. Lockwood, J.-M. Baribeau, and D. C. Houghton. *Phys. Rev. B*, 34 :3034, 1986.
- [100] J. He, J. Sapriel, J. Chavignon, R. Azoulay, L. Dugrand, F. Mollot, B. Djafari-Rouhani, and R. Vacher. *J. Phys.*, 48-C5 :573, 1987.
- [101] B. Jusserand, D. Paquet, F. Mollot, F. Alexandre, and G. Le Roux. *Phys. Rev. B*, 35 :2808, 1987.

# Annexe A

## Liste des publications

Dans ce mémoire, nous n'avons pas abordé les travaux sur la détermination des concentrations et des contraintes dans les nanostructures ainsi que ceux développés au LENS (Italie) sur la mesure en champ proche de la diffusion de la lumière dans un milieu désordonné. Le label européen fait suite au séjour passé au LENS.

*Resonant Raman scattering by acoustic phonons in self-assembled quantum dot multilayers : from a few layers to superlattices.*

**M. Cazayous**, J. Groenen, A. Zwick, A. Mlayah, R. Carles, J.L. Bischoff and D. Dentel.

Phys. Rev. B, *accepté*.

*Near Field measurement of short range correlation in optical waves transmitted through Random Media.*

V. Emiliani, F. Intonti, D. Wiersma, M. Colocci, **M. Cazayous**, A. Lagendijk and F. Aliev.

NFO Rochester 2002, J. Microsc. *à paraître*.

*Probing ordering in self-assembled nanostructures by Raman scattering interferometry.*

**M. Cazayous**, J. Groenen, J. Brault, M. Gendry, U. Denker and O. G. Schmidt.

ICSNN Toulouse 2002, Physica E, *à paraître*.

*Strain and composition in self-assembled SiGe islands by Raman spectroscopy.*

**M. Cazayous**, J. Groenen, F. Demangeot, R. Sirvin, M. Caumont, T. Remele, M. Albrecht, S. Christiansen, M. Becker, H. P. Strunk, and H. Wawra.

J. Appl. Phys. 91, 6772 (2002).

*A new tool for measuring island dimensions and spatial correlations in quantum dot multilayers : Raman scattering interferences.*

**M. Cazayous**, J. Groenen, J. R. Huntzinger, A. Mlayah, O. G. Schmidt and K. Eberl.

EMRS Strasbourg 2001, Materials Science Engineering B. 88, 63 (2002).

*Spatial correlations and Raman scattering interferences in self-assembled quantum dot multilayers.*

**M. Cazayous**, J. Groenen, J. R. Huntzinger, A. Mlayah and O. G. Schmidt. Phys. Rev. B 64, 33306 (2001).

*Resonant Raman scattering by acoustical phonons in Ge/Si self-assembled quantum dots : interferences and ordering effects.*

**M. Cazayous**, J. R. Huntzinger, J. Groenen and A. Mlayah, S. Christianesen, H. P. Strunk, O. G. Schmidt and K. Eberl.

Phys. Rev. B 62, 7243 (2000).

*Acoustic-phonon Raman scattering in InAs/InP self-assembled quantum dots.*

R. Huntzinger, J. Groenen, **M. Cazayous**, A. Mlayah, N. Bertru, C. Paranthoen, O. Dehaese, H. Carrère, E. Bedel and G. Armelles.

Phys. Rev. B 61, R10547 (2000).