

THÈSE

en vue de l'obtention du diplôme de

Docteur de l'Université Joseph Fourier – Grenoble 1

Discipline: Physique

Présentée et soutenue publiquement le 14 janvier 2010

par

Olivier DEMICHEL

**Propriétés Électroniques de Nanofils
de Silicium obtenus par Croissance
Catalysée**

Composition du jury

Rapporteurs: Georges BREMOND
Christophe DELERUE

Éxamineurs: Anna FONTCUBERTA I MORRAL
Henri MARIETTE
Jean-Christophe HARMAND

Directeur de thèse: Noël MAGNEA

Encadrant de thèse: Vincent CALVO

Table des matières

1	Introduction générale	1
1.1	Le silicium	1
1.1.1	Le cristal de silicium	1
1.1.2	Applications	2
1.2	Quelle place pour les nanofils ?	3
1.3	Méthodes d'obtention de nanofils de silicium	4
1.3.1	L'approche top-down	5
1.3.2	Approche bottom-up	6
1.4	Objectifs	9
2	Photoluminescence dans le silicium	11
2.1	Définition	11
2.2	La photoluminescence du silicium	11
2.2.1	Le silicium : un semiconducteur à gap indirect	11
2.2.2	Les recombinaisons radiatives : aspects théoriques	12
2.2.3	L'exciton libre	15
2.2.4	Le plasma d'électron-trou	16
2.2.5	Forme des raies de luminescence	19
2.2.6	Spectres de luminescence	20
2.3	Dispositifs expérimentaux	22
2.3.1	Acquisition en continu	23
2.3.2	Photoluminescence résolue en temps	24
3	Luminescence de nanofils de silicium obtenus par croissance CVD	27
3.1	Introduction	27
3.2	La croissance CVD	27
3.2.1	Obtention du catalyseur	27
3.2.2	Les différents paramètres influant la croissance	28
3.3	Photoluminescence de nanofils sans traitement de surface	31
3.3.1	Photoluminescence	31
3.3.2	Origine de la luminescence à basse énergie	33
3.4	Passivation des états de surface	36
3.4.1	Procédés de passivation	36
3.4.2	Photoluminescence de nanofils passivés	37
3.5	Présence d'un système de porteurs libres	41
3.5.1	Introduction	41
3.5.2	Effet de la température	42
3.5.3	Effet de la puissance d'excitation	43
3.5.4	Conclusion	45
3.6	Nature du système électronique libre	45
3.6.1	Comparaison avec du silicium cristallin	45
3.6.2	Paramètres des phases denses	46
3.6.3	Conclusion et discussion	47
3.7	Condensation du système électronique dans des nanofils de silicium	47
3.7.1	Déclin de luminescence	48
3.7.2	Analyse temporelle du profil de raie	50
3.8	Conclusion	53

4	Recombinaison de surface	55
4.1	Introduction	55
4.2	Recombinaison de volume : le silicium massif	55
4.3	Recombinaisons de surface	58
4.3.1	Influence de la surface sur le taux de recombinaison	58
4.3.2	Recombinaison de surface pour une couche de silicium de 100 nm d'épaisseur	58
4.3.3	Recombinaison de surface pour des nanofils de silicium	60
4.3.4	Discussion	64
4.3.5	Influence des différents paramètres de passivation	65
4.4	Conclusion	67
5	Vers le confinement quantique dans les nanofils de silicium	69
5.1	Introduction	69
5.2	Méthode expérimentale	69
5.3	Confinement quantique des porteurs d'un nanofil de silicium	70
5.4	Résultats expérimentaux	72
5.5	Simulation du diagramme de bandes d'un cristal déformé	77
5.5.1	Modèle	77
5.5.2	Résultats	80
5.5.3	Validité du modèle	81
5.5.4	Conclusion	82
5.6	Vers le confinement quantique	83
5.6.1	Origine du décalage vers les hautes énergies	83
5.6.2	Estimation du décalage associé aux effets quantiques	84
5.6.3	Discussion	87
	Appendices	94
A	Passivation : Effet de la température du recuit forming-gas et de l'épaisseur d'oxyde	95
A.1	Température du recuit Forming-gas	95
A.2	Épaisseur d'oxyde	95
B	Caractérisation structurales des nanofils par diffraction	99
B.1	Introduction	99
B.2	Principe de diffraction	99
B.3	Diffraction par un faisceau nanométrique d'électrons	100
B.4	Diffraction de rayons X	103
B.5	Conclusion	104

Chapitre 1

Introduction générale

1.1 Le silicium

1.1.1 Le cristal de silicium

Le silicium est l'élément chimique le plus abondant de la croûte terrestre après l'oxygène en représentant 25.7% de sa masse. Faisant partie de la quatorzième colonne du tableau périodique de Mendeleïev, le silicium est un élément dit cristallin : il existe une forme cristalline du silicium. En effet, le silicium, de même que le germanium cristallise en une structure de type "diamant" : la maille élémentaire (représentée en figure 1.1) est cubique à faces centrées avec la moitié des sites tétraédriques occupés. Le paramètre de maille du cristal de silicium est de 5.431 Å [1,2] pour des conditions normales de pression et de température.

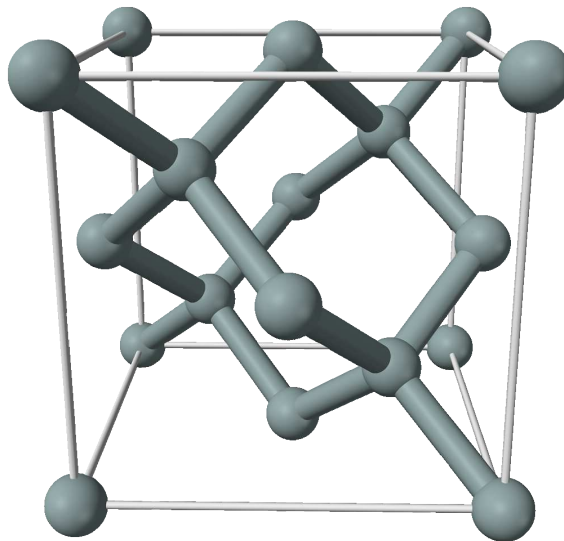


FIG. 1.1 – Maille élémentaire du cristal de silicium : cubique à faces centrées dont la moitié des sites tétraédriques est occupée.

En 1916, Czochralski développe une nouvelle méthode pour mesurer le taux de cristallisation des métaux [3, 4]. W. von Wartenberg fut le premier à voir dans le procédé de Czochralski une méthode d'obtention de monocristaux [5], permettant ainsi l'obtention de large volume de monocristaux métalliques. Ce n'est qu'après la seconde guerre mondiale, que l'augmentation de la demande en matériaux semiconducteurs a mené les chercheurs du laboratoire Bell à étendre la méthode Czochralski

aux semiconducteurs et la production de germanium commença en 1948 [6, 7] rapidement suivie par celle du silicium. Le développement de cette méthode appliquée aux semiconducteurs a permis la fabrication de cristaux de semiconducteurs ultra purs.

1.1.2 Applications

L'ensemble des propriétés électroniques du silicium ainsi que son abondance quasi-illimitée lui confèrent une position particulière d'un point de vue applicatif. Cependant, ce n'est que grâce au procédé Czochralski permettant l'obtention de silicium ultra pur et à la possibilité d'ajuster le comportement électronique du silicium via l'incorporation (dopage) d'autres éléments comme le bore ou le phosphore dans le cristal que la porte à de nombreuses applications s'est ouverte.

La plus importante application du silicium reste sans conteste le transistor, brique de base de toute la micro-électronique actuelle. En 1947, le premier transistor (cf figure 1.2) fut réalisé à partir de germanium (brevet publié en 1950 [8]). Cependant, l'énergie du gap du germanium est relativement faible (de 0.661 eV à 25 C), et les variations de températures peuvent modifier fortement le fonctionnement du transistor. Avec son gap de 1.13 eV à 25 C et grâce à son abondance sur le globe, le silicium a rapidement été positionné comme matériau favori de la micro-électronique et le premier transistor de silicium fut réalisé en 1954 au sein des laboratoires Texas Instrument suivi par le premier circuit intégré en 1958, ouvrant l'ère de la micro-électronique que l'on connaît. De nos jours, la quasi totalité des transistors commercialisés sont toujours à base de silicium.

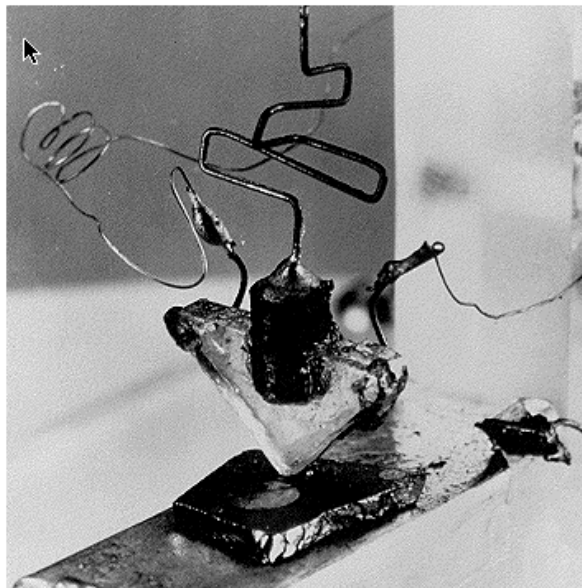


FIG. 1.2 – Photo du premier transistor à base de germanium réalisé au sein des laboratoires Bell en 1947.

Le silicium se retrouve également comme élément de base des premières générations de cellules photovoltaïques qui permettent de générer un courant à partir d'un rayonnement lumineux. Les premiers panneaux solaires utilisés dans l'aérospatiale sur le "US satellite Vanguard 1" lancé en mars 1958 étaient basés sur une technologie silicium tout comme les panneaux solaires encore commercialisés de nos jours.

Le silicium est également utilisé dans de nombreux dispositifs photoniques (cristaux photoniques [9], guides d'onde [10] et autres cavités à photons [11]), en tant que détecteurs (photo-détecteurs [12], détecteurs de particules) et dans beaucoup d'autres dispositifs à base de semi-conducteurs utilisés en électronique et autres applications high-tech.

1.2 Quelle place pour les nanofils ?

Si le silicium est déjà largement utilisé dans nombre de domaines, la recherche de dispositifs plus performants et à plus faible coût nécessite une diminution des dimensions des objets.

Dans le domaine du photovoltaïque, les cellules solaires dites de troisième génération basées sur des nanostructures de silicium [13], devraient être théoriquement à la fois plus performantes et moins coûteuses [14].

Concernant le phénomène thermoélectrique grâce auquel une différence de température entre deux conducteurs engendre un courant électrique, s'il a été découvert en 1821 par J. Seebeck [15], son application n'avait jusqu'à présent pas été envisagée à large échelle car son coût était considéré comme trop élevé. Le développement de nouveaux matériaux et la nanostructuration permettent aujourd'hui d'espérer pouvoir en faire usage d'ici quelques années. En effet, le rendement thermoélectrique d'un dispositif est lié aux conductivités thermique et électrique. L'utilisation de nano-objets et en particulier de nanofils permet de diminuer la conductivité thermique [16], via une diffusion de phonons en surface, sans affecter significativement la conductivité électrique, améliorant ainsi le rendement thermoélectrique. L'équipe de Peidong Yang a récemment montré cet effet encourageant sur un dispositif à base de nanofils de silicium [17].

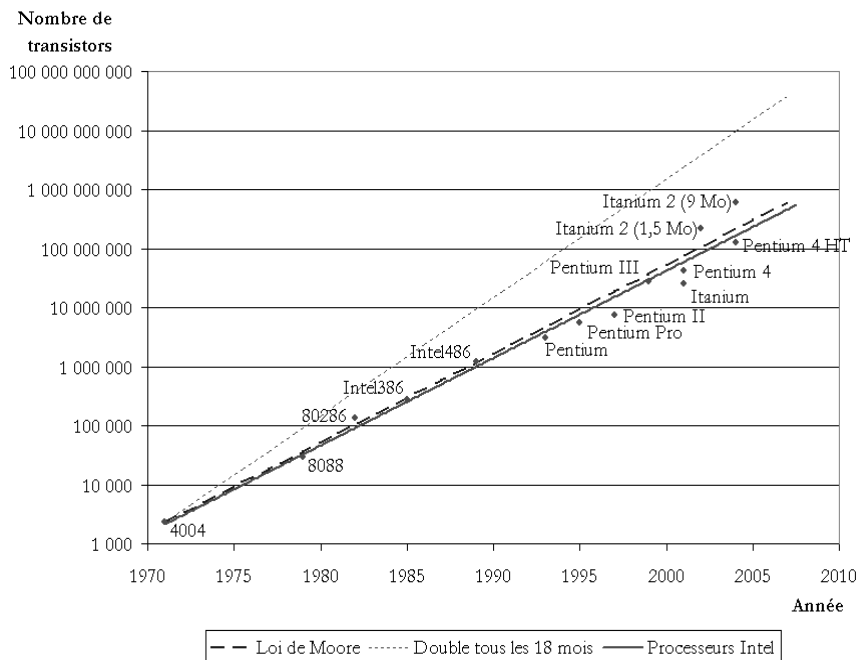


FIG. 1.3 – Comparaison entre la loi empirique de Moore et l'évolution du nombre de transistors dans les microprocesseurs Intel.

Dans le domaine de l'informatique et plus généralement de la micro-électronique, la performance d'un dispositif est généralement directement liée à la densité de tran-

sistors dont l'augmentation passe nécessairement par une réduction des dimensions. La loi empirique de Moore qui prédit que la densité de transistors accessible doit doubler tous les deux ans fut étonnamment vérifiée entre 1971 et 2004 (cf figure 1.3). Cependant, l'apparition de problèmes thermiques liés à la réduction des dimensions des transistors a engendré un ralentissement de cette conjecture. D'autres limitations sont également à prévoir pour de plus petites dimensions : effets quantiques, sensibilité au rayonnement alpha. Les nanofils s'offrent comme une voie permettant de contourner ces problèmes. En effet, la méthode d'élaboration de nanofils verticaux (cf Section 1.3.2) permet d'envisager des dispositifs qui ne seraient plus limités au plan, mais qui pourraient utiliser la troisième dimension de l'espace via un empilement vertical de transistor et augmenter artificiellement la quantité de transistors par unité de surface de substrat.

Enfin, les nanofils du fait de leur faible dimension radiale possèdent un fort ratio *surface/volume* ce qui les rend sensibles aux effets de surface [18], et donc à leur environnement. Le greffage de molécules sur leur surface pourrait ainsi permettre de rendre leur comportement électronique sensible à la présence d'espèces chimiques spécifiques dans leur environnement, le nanofil peut servir de détecteur de molécules, d'autant plus efficace que la surface active est importante.

Les enjeux économique-politiques liés à ces applications ajoutés à la curiosité qu'apportent ces nouveaux objets unidimensionnels ont provoqué l'intérêt exponentiel que l'on connaît pour les nanofils de semiconducteurs (aux vues de l'évolution de la quantité de publications sur la thématique : cf figure 1.4). C'est dans ce cadre que s'inscrit mon travail concernant plus particulièrement les nanofils de silicium.

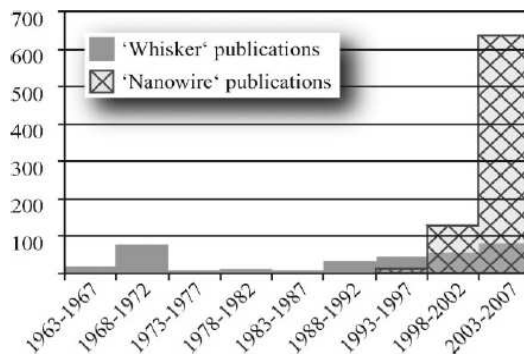


FIG. 1.4 – Histogramme du nombre de publications parues sur les piliers et les nanofils de silicium en fonction de l'année de publication [19]

1.3 Méthodes d'obtention de nanofils de silicium

Deux approches peuvent être envisagées pour l'obtention de nanofils de silicium cristallin : l'approche top-down classique qui consiste à graver directement dans un massif de silicium le nanofil désiré, c'est la méthode actuellement utilisée par l'industrie de la micro-électronique. A contrario, une approche bottom-up originale permet la croissance d'un nanofil sur un substrat et rend accessible le demi-espace disponible au dessus du substrat.

1.3.1 L'approche top-down

Cette approche consiste à graver le nanofil en partant directement d'un échantillon de silicium cristallin. Les fils obtenus peuvent être verticaux grâce à une gravure directe d'un massif de silicium. La longueur est alors limitée par la qualité de gravure : les flancs de gravure ne peuvent être considérés verticaux que sur des distances inférieures à $2\text{-}3\ \mu\text{m}$. Des nanofils horizontaux peuvent être obtenus à partir de couches 2D de SOI ('silicon on insulator', cf figure 1.5). Les diamètres accessibles par ces méthodes sont limités par la maîtrise des procédés de lithographie électronique. L'industrie de la micro-électronique commercialise des microprocesseurs dont les transistors ont des dimensions de l'ordre de $45\ \text{nm}$, il s'agit de l'état de l'art (2009).

La première étape de cette méthode de fabrication consiste à déposer sur l'échantillon une résine dont la structure peut être modifiée par le balayage d'un faisceau d'électron (lithographie e-beam). L'étape de balayage électronique de zones prédéfinies de l'échantillon est l'étape d'insolation. Une étape de développement de la résine permet d'éliminer la résine insolée, ou au contraire d'éliminer la partie non-insolée selon la nature de la résine choisie. Une gravure plasma ou chimique permet finalement de creuser le silicium qui n'est plus protégé par la résine.

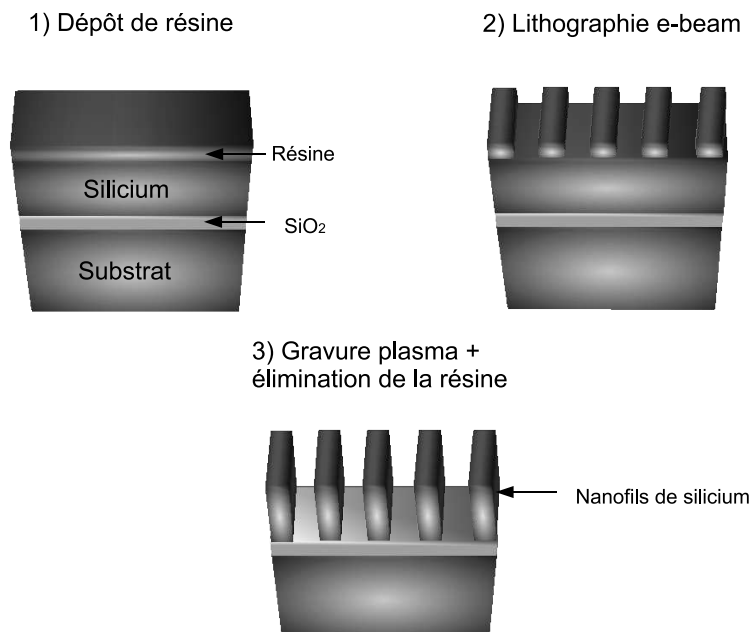


FIG. 1.5 – Schéma de la méthode de fabrication de nanofils horizontaux par une approche top-down.

L'avantage de cette méthode est d'obtenir des nano-objets dont les propriétés sont celles d'un cristal de silicium de grande qualité puisque la qualité du cristal initial n'est pas influencée par ces traitements. Les nanofils obtenus sont à section rectangulaire : la largeur est gouvernée par la lithographie e-beam et l'épaisseur est celle de la couche de silicium initiale (cf figure 1.6(a)).

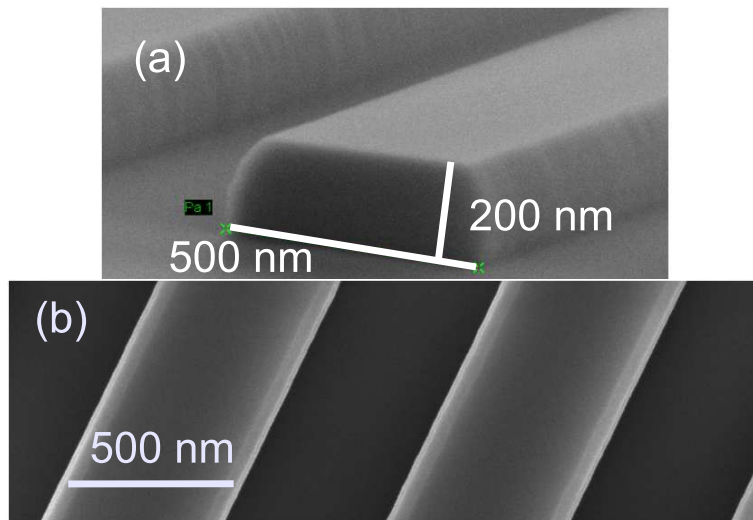


FIG. 1.6 – Images MEB de nanofils de silicium horizontaux obtenus à partir d'une couche de 200 nm d'épaisseur. (a) Vue en coupe. (b) Vue de dessus d'un réseau de nanofils.

1.3.2 Approche bottom-up

Historiquement, les premières observations de croissance de fils de silicium remontent aux années 1964 où Wagner et Ellis remarquèrent que l'apport de silicium gazeux sur un substrat pollué par des dépôts métalliques pouvait induire la croissance de colonnes de silicium cristallin sous les particules de métal [20, 21]. Ce phénomène était utilisé dans le but de détecter la présence de pollutions métalliques sur les échantillons. Ce n'est qu'en 1998 que l'équipe de Charles Lieber [22] utilisa le fait que le diamètre des colonnes est contrôlé par la taille de l'impureté métallique pour fabriquer volontairement des fils de silicium de diamètre nanométrique. Dès lors l'activité "nanofils" émergea, et à partir de 2000 [23, 24] la croissance et l'étude de nanofils ont connu une envolée exponentielle.

Le modèle décrivant la fabrication de ces colonnes peut se diviser en 3 étapes (cf figure 1.7) :

- le dépôt d'un catalyseur métallique sur un substrat,
- un gaz (SiH_4 , Si_2H_6 , SiCl_4 , etc...) est envoyé dans un réacteur chauffé, et sous l'action de la température le gaz se décompose au niveau de la goutte d'alliage Si-métal et des atomes de silicium s'incorporent dans celle-ci jusqu'à la saturer,
- l'apport continue de silicium induit une sursaturation de l'alliage, et des plans de silicium cristallisent et s'épitaxient sur le substrat, formant progressivement le nanofil de silicium.

La technique générique décrite ici est le dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour chemical vapor deposition), et le mécanisme de croissance peut être VLS (vapeur-liquid-solid) ou VSS (vapeur-solid-solid) en fonction de la phase liquide ou solide dans laquelle se trouve l'alliage Si-métal dans les conditions de température et pression de croissance. L'intérêt de ce type de croissance réside dans le contrôle

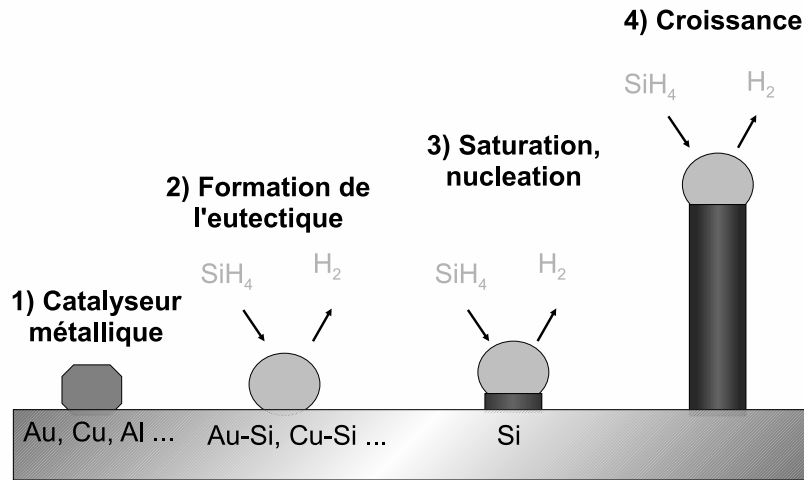


FIG. 1.7 – Schéma du mécanisme de croissance de nanofils de silicium par CVD avec un mode VLS.

du diamètre du nanofils par la dimension du catalyseur comme le montre la figure 1.8. Le métal le plus généralement utilisé comme catalyseur est l'or [25,26], mais de nombreux autres métaux comme le cuivre [27,28], l'indium [29], l'aluminium, (etc...) permettent également la catalyse de la croissance, et très récemment (Janvier 2009), la croissance de nanofils de silicium sans catalyseur a été démontrée [30].

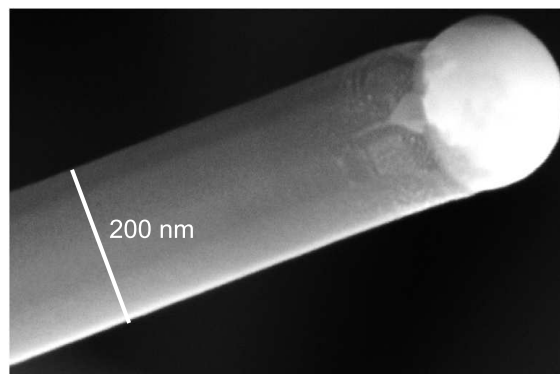
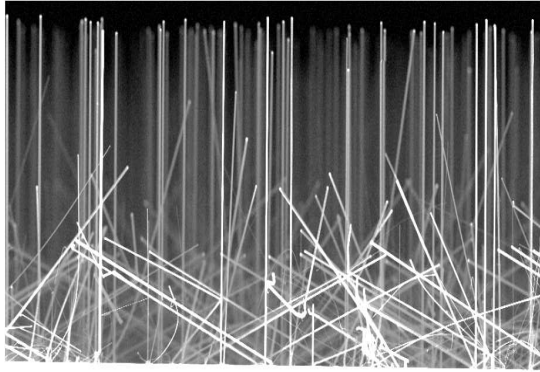


FIG. 1.8 – Image MEB d'un nanofil capuchonné par le catalyseur (ici de l'or). Le diamètre du nanofil est contrôlé par la dimension du catalyseur.

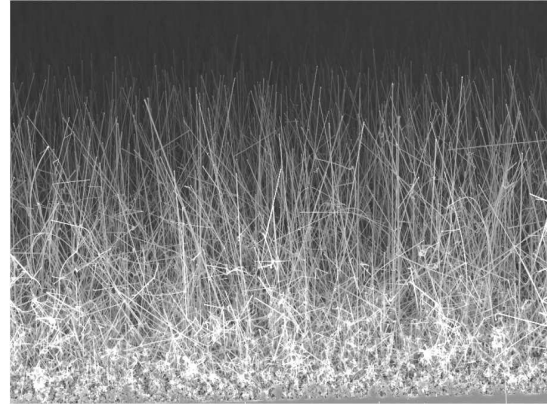
Deux méthodes qui diffèrent par la façon dont le silicium est apporté jusqu'au catalyseur coexistent dans le cadre d'une approche bottom-up. La méthode décrite sur la figure 1.7 utilise une source gazeuse de silicium. Le silicium peut également être apporté de façon atomique lors d'une épitaxie par jet moléculaire (EJM). Dans cette seconde méthode, les atomes sont projetés sur l'ensemble de l'échantillon, et leur diffusion sur l'échantillon jusqu'au catalyseur permet de le saturer. Elle est de fait plus lente que lorsque la molécule (de silane par exemple) se décompose préférentiellement sur le site catalytique (CVD). Ainsi, le rapport entre la vitesse de

croissance du nanofils et d'une couche plane est généralement plus important pour une technique de type CVD qui reste par ailleurs moins coûteuse que la technique d'EJM qui nécessite notamment une technologie ultra-vide.

Les figures 1.9 et 1.10 montrent des images MEB de nanofils obtenus par CVD et EJM. L'image MEB de la figure 1.9(a) montre des nanofils épitaxiés sur un substrat (111). L'orientation des fils indique que l'axe de croissance des nanofils est majoritairement 111, et que les nanofils poussent bien en épitaxie sur le substrat.



(a) Les nanofils ont été catalysés par des colloïdes d'or de 200 nm, leur longueur est d'environ 24 μm .



(b) Les nanofils ont été catalysés par une couche de cuivre démouillée, leur longueur est d'environ 80 μm .

FIG. 1.9 – Images MEB de nanofils obtenus par croissance VLS/CVD.

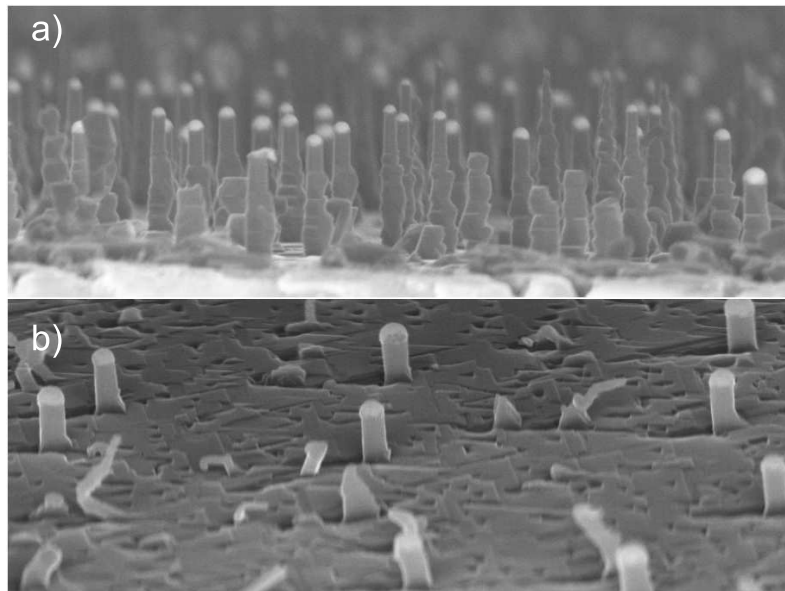


FIG. 1.10 – Images MEB de nanofils obtenus par croissance VLS/EJM. a) Les nanofils ont été catalysés par une couche d'or démouillée, leur longueur est d'environ 300 nm pour un diamètre d'environ 150 nm. b) Les nanofils ont été catalysés par une couche d'or démouillée, leur longueur est d'environ 500 nm pour un diamètre d'environ 100 nm.

L'utilisation de l'approche bottom-up permet d'une part la réalisation de structure tridimensionnelle avec des fils verticaux dont la longueur peut atteindre plusieurs microns (cf figure 1.10), ce qui est extrêmement compliqué dans le cadre d'une approche top-down. D'autre part des hétérostructures axiales et surtout radiales peuvent être développées par cette approche par un changement des gaz réactifs

et des conditions de températures et/ou pression du réacteur. Dans ce contexte, l'approche bottom-up semble prometteuse et offre de nouvelles perspectives d'applications.

Ce mode de croissance nous mène cependant à nous interroger quant aux propriétés électroniques des nanofils obtenus. En effet, qu'en est-il de leur qualité cristalline ? De l'incorporation éventuelle de particules métalliques ? Autant de questions dont les réponses gouverneront la réalisation des applications futures auxquelles sont vouées ces nano-objets.

1.4 Objectifs

La croissance de nanofils par des mécanismes catalysés de type VLS est désormais maîtrisée et de nombreux groupes revendiquent le contrôle de la position, de l'orientation et des dimensions (longueur et diamètre) des nanofils. Plus récemment, les premiers résultats de dopage de nanofils ont été présentés [31,32]. Cependant, la maîtrise du taux de dopage ainsi que la compréhension de la distribution spatiale des éléments dopants dans la section du fil reste des questions d'actualité.

L'étude et la compréhension des propriétés électroniques des nanofils restent fondamentales pour la réalisation des applications auxquelles ils sont voués. Par son aspect catalytique ce mode de croissance apporte son lot d'interrogations sur les propriétés cristallines et électroniques des nanofils : l'éventuelle incorporation d'atomes métalliques provenant du catalyseur, ainsi que la présence d'éventuels défauts cristallins sont autant d'interrogations fondamentales dont les réponses mettent en jeu l'avenir des nanofils obtenus par une approche bottom-up.

Si les images haute résolution de microscopie électronique par transmission montrent souvent une bonne qualité cristalline, elles montrent également la présence de changement d'orientation de la direction de croissance du nanofil (kinks), et de macles, laissant penser que ce mode de croissance peut être instable et peut engendrer d'autres défauts cristallins à l'intérieur des fils (lacunes, atomes interstitiels, etc...). Autant d'éléments pouvant perturber les propriétés électroniques d'un cristal de silicium.

Cependant, les études microscopiques ne permettent pas de conclure quant au devenir du catalyseur lors de la croissance : des particules s'incorporent-elles dans le nanofil ? Quel est alors leur densité ? Comment l'incorporation éventuelle dépend des conditions de croissance ? etc... La réponse à ces questions est d'autant plus importante que le catalyseur pour lequel les paramètres de croissance sont les mieux maîtrisés est aussi celui qui détériore le plus fortement les propriétés électroniques du silicium. En effet, l'or est le catalyseur majoritairement utilisé pour la croissance de nanofils de silicium, et est bien connu pour agir comme un piège profond pour les porteurs d'un silicium contaminé.

D'autre part, la réduction des dimensions des objets provoque naturellement une augmentation du rapport *surface/volume*. Le rôle de la surface devient de moins en moins négligeable et peut également modifier les propriétés électroniques. En effet, la surface en tant que rupture du réseau périodique apparaît comme un défaut pour le cristal et, est à l'origine de nouveaux états dans la structure de bandes électroniques des nanofils modifiant ainsi leur propriétés électroniques.

Les propriétés des dispositifs à base de semiconducteurs concernent des porteurs proches des bords de bandes. L'existence de nouveaux états électroniques (de surface, dus au catalyseur, etc...) va directement modifier le comportement électronique de ces nanostructures. La connaissance et la maîtrise de la qualité électronique du

nanofil sont primordiales pour la réalisation de dispositifs de haute performance.

Dans ce mémoire, nous allons tenter d'apporter des éléments de réponses à l'ensemble de ces questions par des études spectroscopiques basées sur des expériences de photoluminescence. Ainsi, après avoir rappelé quelques notions de photoluminescence appliquées au cas particulier du silicium, nous verrons que la neutralisation des effets de surface permet l'observation d'un système de porteurs libres dans les nanofils. Les propriétés de ce système électronique seront utilisées pour distinguer les effets de surface des effets de volume. Finalement, l'énergie du gap des nanofils lors de la réduction de leurs dimensions jusqu'à des tailles quantiques sera étudiée et discutée.

Chapitre 2

Photoluminescence dans le silicium

2.1 Définition

"La photoluminescence (PL) est une méthode de spectroscopie avec laquelle il est possible d'analyser des matériaux semi-conducteurs ou isolants. Le principe est d'exciter des électrons de la bande de valence de telle sorte qu'ils se retrouvent dans la bande de conduction. Après un certain temps, l'électron se recombine et retourne dans la bande de valence avec émission d'un phonon, d'un photon ou dans certains cas d'un électron Auger. La PL s'intéresse au cas d'un photon émis" (Wikipédia). Cette définition doit être complétée par la condition que les électrons doivent être excités optiquement.

La photoluminescence est l'étude des interactions électron-photon qui relie l'annihilation d'un électron excité à la génération d'un photon dont l'énergie est directement liée à la structure de bande électronique du matériau. La photoluminescence permet ainsi d'avoir accès aux états électroniques fondamentaux.

2.2 La photoluminescence du silicium

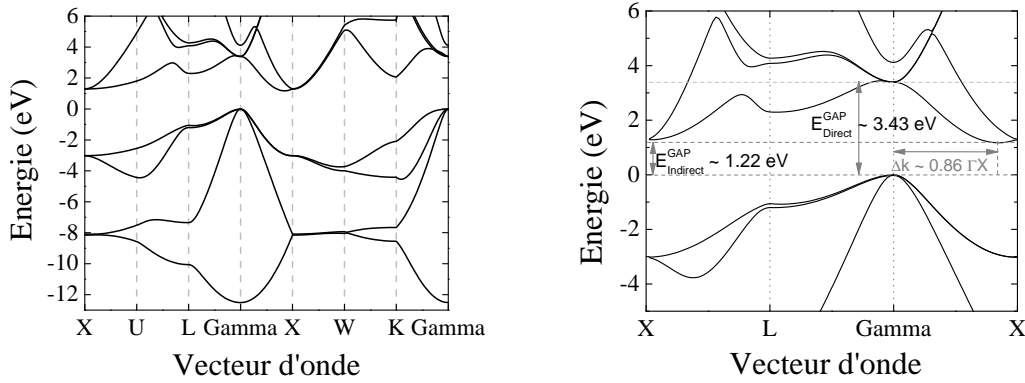
2.2.1 Le silicium : un semiconducteur à gap indirect

La plupart des propriétés électroniques d'un cristal peuvent être déterminées par une analyse du diagramme de bandes électroniques qui définit les états d'énergies accessibles aux électrons du cristal en fonction du vecteur d'onde \mathbf{k} de leur fonction d'onde électronique. Le diagramme de bandes peut être calculé en première approximation en résolvant l'Hamiltonien à un électron :

$$H = p^2/2m + V(\vec{r}) \quad (2.1)$$

où $V(\vec{r})$ est le potentiel d'interaction entre l'électron et le réseau périodique. En utilisant le pseudo-potentiel local empirique défini par J.R. Chelikowsky [33], nous avons calculé la structure de bandes représentée sur la figure 2.1 et la densité d'états de la figure 2.2(b) qui s'obtient en dénombrant, pour chaque énergie, l'ensemble des états accessibles dans la première zone de Brillouin du cristal de silicium représentée sur la figure 2.2(a).

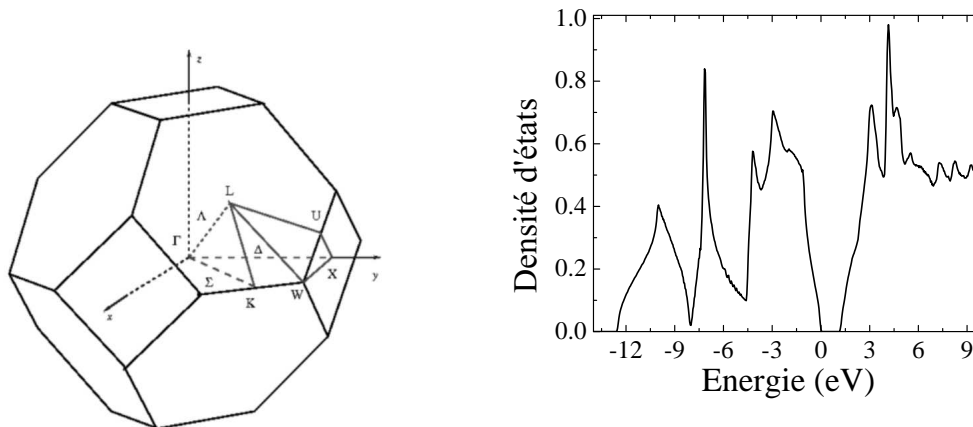
Dans le silicium, à l'état fondamental (à 0 K), les bandes d'énergie négative sont remplies d'électrons, ce sont les bandes de valence, les autres, vides, sont appelées bandes de conduction. Le fait que la densité d'état soit nulle entre la bande de valence et la bande de conduction (cf figure 2.2(b)) signifie qu'aucun électron ne peut avoir une énergie intermédiaire à ces bandes. La présence de cette bande interdite



(a) Diagramme de bandes électroniques du silicium calculé sur les bords de la première zone de Brillouin réduite. L'algorithme utilise le pseudo-potential empirique défini par J.R. Chelikowsky [33]. Pour une structure diamant, la matrice 30×30 utilisée est réelle.

(b) Diagramme de bande électronique centré sur la zone à partir de laquelle les principales propriétés électroniques peuvent être déterminées.

FIG. 2.1 – Diagramme de bandes électroniques du silicium.



(a) Première zone de Brillouin de la maille cubique face centrée avec les points de haute symétries.

(b) Densité d'états théorique du silicium.

FIG. 2.2 – Première zone de Brillouin du cristal de silicium et densité d'états du silicium calculés pour le pseudo-potential empirique défini par J.R. Chelikowsky [33].

place le silicium dans la catégorie des semiconducteurs. De plus, le maximum de la bande de valence n'est pas aligné (dans l'espace des \mathbf{k}) avec le minimum d'énergie de la bande de conduction (cf figure 2.1(b)), le silicium est un semiconducteur à gap indirect. La valeur calculée du gap indirect (1.22 eV) est légèrement supérieure à la valeur expérimentale qui est de l'ordre de 1.17 eV lorsque la température est proche de 0 K.

Ce modèle sera détaillé et utilisé au chapitre 5 pour estimer l'énergie du gap d'un cristal déformé.

2.2.2 Les recombinaisons radiatives : aspects théoriques

L'origine de la photoluminescence d'un matériau provient de l'existence d'interactions électron-photon qui permettent notamment de coupler des transitions

électroniques à l'émission de photons. Ces transitions sont soumises à la règle d'or de Fermi (Eq. 2.2) qui donne le taux de probabilité de la transition d'un électron d'un état initial ϕ_i d'énergie E_i vers un état final ϕ_f d'énergie E_f accompagnée de l'émission d'un photon d'énergie $\hbar\omega$:

$$\Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \phi_f | H_{int} | \phi_i \rangle|^2 \rho(E_f) \delta(E_i - E_f - \hbar\omega) \quad (2.2)$$

où $\langle \phi_f | H_{int} | \phi_i \rangle$ est l'élément de matrice de l'interaction électron-photon, $\rho(E_f)$ est la densité d'état finale et $\delta(E_i - E_f - \hbar\omega)$ assure la conservation de l'énergie. L'hamiltonien de l'interaction électron-photon H_{int} peut s'écrire en première approximation :

$$H_{int}^{e-\hbar\omega} = \frac{q}{m\omega} \sin(\omega t) \vec{\epsilon} \cdot \vec{p}, \quad (2.3)$$

ce qui permet d'écrire l'élément de matrice d'interaction :

$$\langle \phi_f | H_{int} | \phi_i \rangle = iq \frac{\omega f_i}{\omega} \sin(\omega t) \vec{\epsilon} \cdot \langle \phi_f | \vec{r} | \phi_i \rangle. \quad (2.4)$$

De plus, les états initiaux et finaux peuvent respectivement s'écrire : $\phi_i \sim \exp(-i\vec{k}_i \vec{r})$ et $\phi_f \sim \exp(-i\vec{k}_f \vec{r})$. Le calcul de l'élément de matrice d'interaction donne alors :

$$\langle \phi_f | \vec{r} | \phi_i \rangle \sim \int \exp(-i(\vec{k}_i - \vec{k}_f) \cdot \vec{r}) d\mathbf{r} \sim \delta(\vec{k}_i - \vec{k}_f). \quad (2.5)$$

Dans la base des ondes sphériques, seuls les éléments diagonaux de la matrice d'interaction sont non-nuls. Ce résultat - valable pour l'absorption et l'émission de photon - signifie que seules les transitions électroniques verticales dans l'espace des \vec{k} sont possibles : la quantité de mouvement doit être conservée au cours de la transition. Dans le cadre de ce modèle, les transitions électroniques "croisées" ne sont pas envisageables, et en première approximation, l'absorption du silicium est nulle pour une énergie inférieure à celle du gap direct $E_{GAP} \sim 3.43$ eV (cf figure 2.3), c'est l'énergie minimale à fournir pour exciter un électron depuis la bande de valence du silicium vers la bande de conduction.

Dans le silicium, une fois excité, l'électron thermalise en quelques picosecondes [34] par émission de phonons vers le minimum de la bande de conduction (étape (2) de la figure 2.3), et possède alors un vecteur d'onde de $0.86 \Gamma X$. Par conséquent, $\vec{k}_i \neq \vec{k}_f$ (cf figure 2.3), et la probabilité de transition radiative est nulle d'après l'équation 2.5, la transition radiative n'est pas autorisée. Au contraire, pour un semiconducteur à gap direct, après excitation, le minimum de la bande de conduction est aligné avec le maximum de la bande de valence, $\vec{k}_i = \vec{k}_f$, et la transition radiative est permise.

Nous venons de montrer ici que les transitions radiatives "croisées" ne sont pas permises dans le cadre d'une interaction électron-photon car la quantité de mouvement n'est pas conservée. Cette conservation peut cependant être obtenue via l'interaction électron-phonon dont l'hamiltonien s'écrit :

$$H_{int}^{e-ph} = \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\vec{r}} M_{\vec{q}} A_{\vec{q}} \quad (2.6)$$

où $M_{\vec{q}}$ est l'élément de matrice de l'interaction électron-phonon, et $A_{\vec{q}}$ est l'opérateur permettant la création et/ou l'annihilation de phonons de vecteur d'onde \vec{q} . La conservation de la quantité de mouvement est assurée si $\vec{k}_i = \vec{k}_f + \vec{q}$. Ainsi, dans le silicium, $\vec{q} \sim 0.86X$, et la structure de bandes phononiques du silicium permet de connaître le type et l'énergie des phonons assurant la conservation du moment au cours d'une transition radiative (cf figure 2.4).

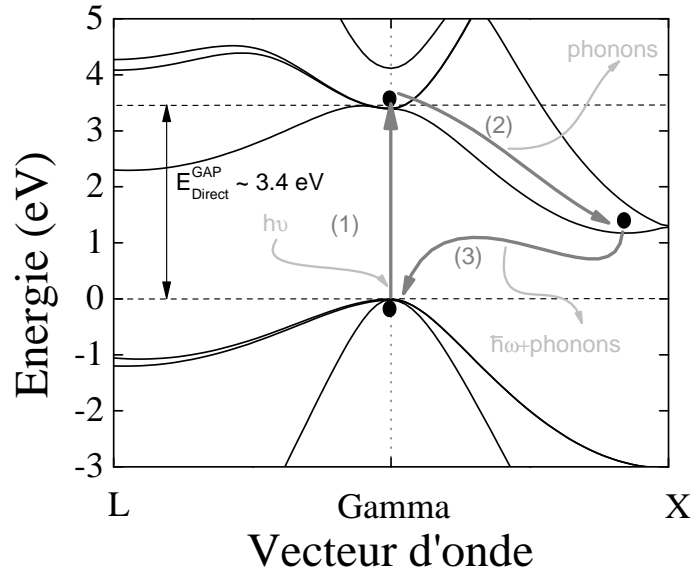


FIG. 2.3 – Représentation d’une expérience de photoluminescence d’un point de vue électronique : (1) un électron de la bande de valence est excité optiquement ($h\nu > 3.43$ eV) vers la bande de conduction, (2) l’électron se désexcite par émission de phonons jusqu’au bord de la bande de conduction (en quelques picosecondes [34]), (3) enfin il retourne vers son état fondamental dans la bande de valence avec une émission radiative assistée par l’intervention de phonons.

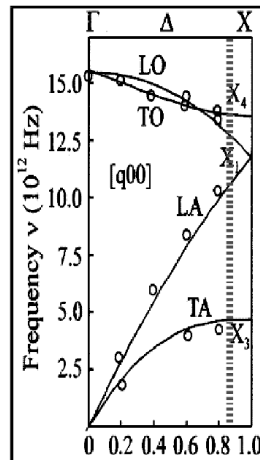


FIG. 2.4 – Partie du diagramme de bandes de phonons de vecteurs d’onde dirigés selon ΓX . Les énergies des phonons pouvant participer aux recombinaisons radiatives sont : $E_{TA} \sim 4.6 \cdot 10^{12}$ Hz ~ 18.9 meV, $E_{LA} \sim 11.2 \cdot 10^{12}$ Hz soit ~ 46.1 meV, $E_{LO} \sim 13.3 \cdot 10^{12}$ Hz ~ 54.8 meV et $E_{TO} \sim 14.8 \cdot 10^{12}$ Hz soit ~ 61 meV.

Finalement, la recombinaison radiative d’une paire électron–trou dans le silicium (et dans tout semiconducteur à gap indirect) nécessite un second type d’interaction pour garantir la conservation de la quantité de mouvement : les interactions électron–phonon. Autrement dit, les transitions radiatives nécessitent l’émission (ou l’absorption) d’un phonon (étape (3) de la figure 2.3). La conservation de l’énergie devient :

$$E_i - E_f = \hbar\omega + E_{phonon}. \quad (2.7)$$

Cette propriété des semiconducteurs à gap indirects induit un rendement radiatif

relativement faible par rapport aux semiconducteurs à gap direct (de plusieurs ordre de grandeur inférieur) car la probabilité de transition est fortement réduite. Ainsi, les porteurs excités ont une durée de vie extrêmement longue : le temps de recombinaison associé aux mécanismes radiatifs des excitons dans le silicium est de quelques dizaines de milliseconde [35]. Expérimentalement l'observation de telles durées de vie est difficile car d'autres mécanismes de recombinaison non radiatifs plus rapides l'emportent : effet Auger, recombinaison sur des pièges profonds, etc... Ces mécanismes gouvernent généralement la dynamique de recombinaison des porteurs dans les semiconducteurs à gap indirect.

2.2.3 L'exciton libre

L'excitation élémentaire du silicium conduit à la présence d'un électron dans la bande de conduction et d'un trou laissé dans la bande de valence par le départ de l'électron. Ces deux particules chargées sont soumises à l'interaction coulombienne, et se retrouvent liées pour former une paire $e-h$ avec une énergie de liaison $E_{exc} \sim 14.7$ meV. Lorsque cette nouvelle particule, nommée "exciton", est libre de se déplacer dans le réseau cristallin, on parle d'exciton libre (FE pour free exciton). L'énergie des raies de recombinaison radiative d'un système d'excitons libres sont donc définies par la relation :

$$\hbar\omega = E_{GAP} - E_{exc} - E_{phonon} \quad (2.8)$$

Les phonons correspondant aux différentes composantes du spectre de photoluminescence du silicium peuvent ainsi être déterminés. La figure 2.5 représente le spectre de photoluminescence du silicium massif à 10 K. A cette température, l'énergie de gap est égale à 1.17 eV. Sur la figure, trois raies de luminescence sont visibles, et les phonons intervenant dans chacune de ces recombinaisons sont indiqués : la raie de plus haute énergie correspond à la recombinaison via l'émission d'un phonon TA,

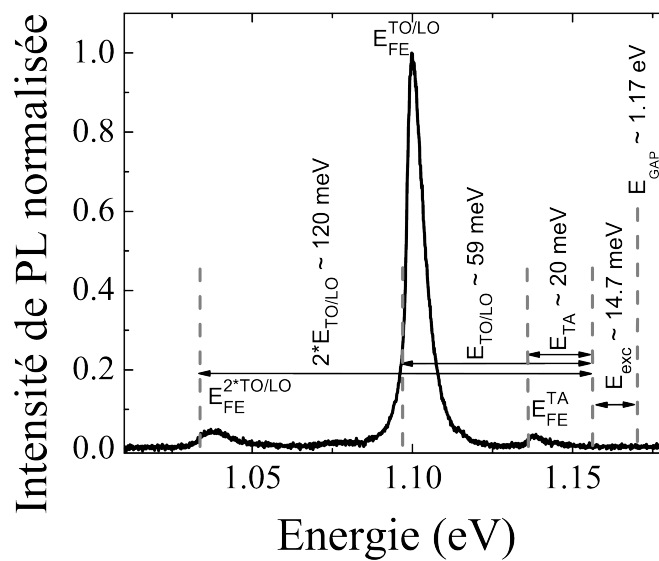


FIG. 2.5 – Spectre de photoluminescence expérimental d'un massif de silicium obtenu à 10 K sous faible excitation optique. Le spectre montre les recombinaisons radiatives d'excitons libres assistées par différents phonons.

celle de plus forte intensité à l'émission de phonons TO et LO, et celle de plus basse énergie à l'émission de deux phonons TO et LO.

Les excitons dans le silicium ont une durée de vie très longue (comparée aux gaps directs) pouvant aller jusqu'à la milliseconde. Le système électronique formé d'excitons est généralement assimilé à un gaz de particules sans interactions, et les excitons sont libres de migrer à travers le cristal. Ce gaz d'excitons a longtemps été la seule phase électronique observée dans le silicium.

2.2.4 Le plasma d'électron-trou

En 1966, J. R. Haynes [36] observait une nouvelle raie de luminescence dans le silicium à basse température et sous forte excitation (cf figure 2.6 : raie M2). En

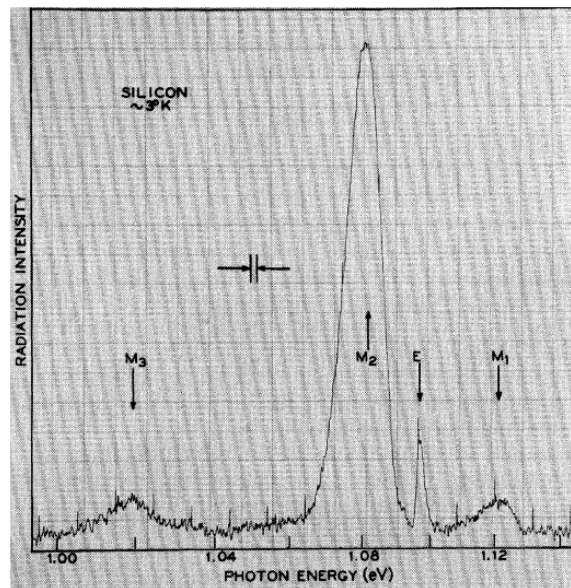


FIG. 2.6 – Première observation de la recombinaison radiative d'une phase condensée par J. R. Haynes [36].

1968, L. Keldysh [37] spéculait que cette raie correspondait à la recombinaison radiative de porteurs condensés en une phase métallique dense. Cette nouvelle phase excitonique a été ensuite largement étudiée dans le silicium et le germanium aussi bien théoriquement qu'expérimentalement [38]. Lorsque la densité de porteurs augmente, une transition de phase apparaît entre le gaz d'excitons libres et une phase dense métallique appelée plasma d'électron-trou ($e-h$).

De plus, les études menées par M. Tajima et al [39] puis par N. Pauc et al [40–43] sur le plasma $e-h$ dans de fines couches planes de silicium ont montré que le confinement spatial des porteurs au sein de nanostructures favorisent la condensation du système électronique, et la réponse du gaz d'exciton libre n'est alors que très rarement observée.

Cette phase ayant déjà largement été étudiée, seuls les principaux résultats nécessaires à l'étude et l'analyse de mes résultats expérimentaux sont présentés ici, sans entrer dans la lourde description thermodynamique, par ailleurs très bien décrite par les références [38, 40].

2.2.4.1 Renormalisation du gap

Lorsque la densité de porteurs augmente, une transition de phase apparaît lorsque les interactions coulombiennes inter-excitons ne sont plus négligeables, et le gaz d'excitons sans interaction se transforme en une phase dense de porteurs en interactions. Cette phase porte le nom de plasma $e-h$.

Ces interactions conduisent à ajouter des termes d'échanges et de corrélations dans l'expression de l'énergie du système électronique. Les calculs menés par P. Vashishta et R.K. Kalia sur l'étude de ces termes d'interactions ont abouti à l'expression analytique suivante de la somme des énergies d'échange et de corrélation [44] :

$$F_{xc}(r_s) = \frac{a + br_s}{c + dr_s + r_s^2} \quad (2.9)$$

où F_{xc} est exprimé en Rydberg excitonique et r_s en rayon de Bohr excitonique, avec $a=-4,8316$, $b=-5,0879$, $c=0,0152$ et $d=3,0426$.

Le diagramme de bandes électroniques d'un cristal correspond aux états accessibles par un seul électron excité au sein d'un cristal thermalisé à 0 K. Il est dès lors naturel que ce diagramme soit modifié en présence d'une forte densité de porteurs excités. En particulier, le système électronique une fois condensé minimise son énergie totale par rapport à une phase gazeuse, ce qui conduit à une renormalisation de l'énergie de gap. L'expression 2.9 permet de calculer l'énergie de renormalisation en fonction de la densité via la relation :

$$E_{renorm} = \frac{\partial n F_{xc}}{\partial n} \quad (2.10)$$

où n est la densité de porteurs de la phase plasma.

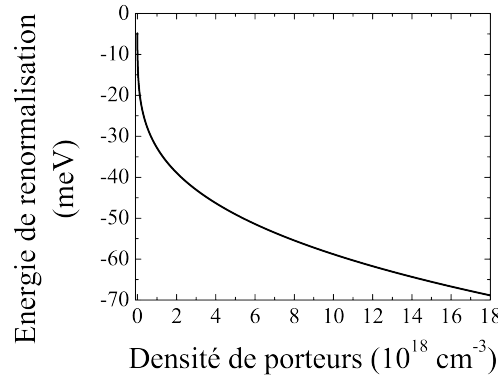


FIG. 2.7 – Énergie de renormalisation en fonction de la densité du plasma $e-h$ calculée dans l'approche de Vashishta et Kalia.

La figure 2.7 reporte l'énergie de renormalisation en fonction de la densité de porteurs. Dans le silicium, l'énergie de gap effectivement ressentie par les porteurs d'une phase condensée vérifie la relation :

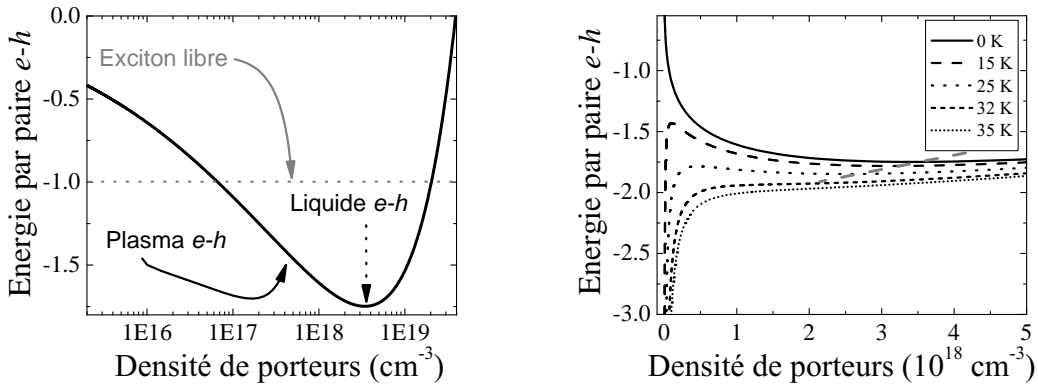
$$E_{GAP}^{eff} = E_{GAP} - E_{renorm}(n) \quad (2.11)$$

2.2.4.2 La phase dense stable : le liquide $e-h$

Une phase thermodynamique peut être considérée stable si les paramètres qui définissent son état thermodynamique (ici la densité et la température du plasma

$e-h$) minimisent (au moins localement) son énergie libre. L'énergie interne du système électronique est définie comme la somme des énergies cinétique, d'échange et de corrélation. L'expression approchée 2.9 de la somme des énergies d'échange et de corrélation s'avère être relativement conforme aux énergies calculées par des méthodes exactes, et permet de calculer l'énergie libre du système électronique en fonction de sa densité. La figure 2.8(a) représente l'évolution de l'énergie libre d'un plasma $e-h$ en fonction de sa densité à $T = 0\text{K}$. La densité $n_0 \sim 3.4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ minimise l'énergie libre, à cette densité, le système prend le nom de liquide $e-h$. De plus, il s'agit bien une phase électronique thermodynamiquement stable car l'énergie de plasma $e-h$ est inférieure à l'énergie de la phase excitonique pour des densités comprises entre $7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. C'est le domaine d'existence de cette phase condensée.

La figure 2.8(b) représente l'évolution de l'énergie interne en fonction de la densité pour différentes températures. Dans le silicium massif, lorsque la température augmente, le terme d'entropie prend plus d'importance dans l'expression de l'énergie interne, et conduit à diminuer la densité d'équilibre de la phase condensée. Le système se dilate jusqu'à ce que la phase condensée ne soit plus stable devant la phase excitonique. La transition de phase se produit vers 28 K dans le silicium. Le modèle utilisé pour déterminer les propriétés énergétiques de cette phase conduisent à une température critique de 32 K à partir de laquelle l'énergie libre ne possède plus de minimum local.



(a) Énergie libre du système $e-h$ en fonction de la densité du plasma à 0 K. Sur la gamme de densités $7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, l'énergie libre du plasma est inférieure à l'énergie de la phase excitonique.

(b) Dépendance de l'énergie libre du liquide $e-h$ en fonction de la densité du plasma pour différentes températures. Pour une température supérieure à 32 K, il n'y a plus de phase stable. Les pointillés suivent les minima d'énergie libre.

FIG. 2.8 – Énergie par paire $e-h$ dans la phase plasma condensée exprimée en Rydberg excitonique.

D'après la figure 2.7, l'énergie de renormalisation du liquide $e-h$ à basse température vaut $E_{renorm}(n_0) \sim 44 \text{ meV}$. Le spectre de la figure 2.9 montre 3 raies de recombinaison associées à la recombinaison des porteurs d'une phase dense : la raie de plus haute énergie correspond à la recombinaison via l'émission d'un phonon TA, celle de plus forte intensité à l'émission de phonons TO et LO, et celle de plus basse énergie à l'émission de deux phonons TO et LO.

La figure 2.9 montre également la raie de luminescence à 1.099 eV relative à la recombinaison d'excitons libres. La phase liquide est en fait en équilibre thermodynamique avec la phase excitonique. L'analogie avec une goutte d'eau liquide en équilibre thermodynamique avec la forme gazeuse de l'eau peut être utilisée, et des

échanges de particules se produisent en permanence à l'interface de ces deux phases.

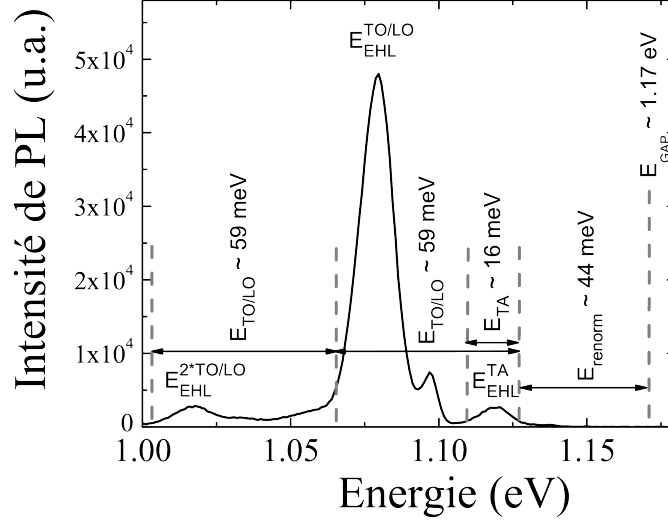


FIG. 2.9 – Spectre de photoluminescence expérimental d'un massif de silicium obtenu à 10 K sous forte excitation optique. Le spectre montre les recombinaisons radiatives d'une phase liquide d' $e-h$ assistées par différents phonons ainsi que celle d'un gaz d'excitons libres.

2.2.5 Forme des raies de luminescence

L'analyse des positions spectrales des raies de luminescence d'un spectre de photoluminescence permet d'identifier la phase du système électronique, ainsi que le type de phonon émis lors de la transition radiative. La forme spectrale des raies d'émission est également spécifique à la nature du système électronique et la comparaison des données expérimentales avec la simulation de la réponse spectrale d'un plasma $e-h$ permet d'estimer les paramètres du système électronique (densité et température).

2.2.5.1 L'exciton libre

Dans nos conditions expérimentales (température supérieure à 5 K), les excitons se comportent comme un gaz de particules libres de Boltzmann, et le nombre de particules à l'énergie ϵ vaut :

$$N(\epsilon) \sim \sqrt{\epsilon - \epsilon_{exc}} \exp\left(-\frac{\epsilon - \epsilon_{exc}}{k_B T}\right) \quad (2.12)$$

où ϵ_{exc} est le potentiel chimique de l'exciton. L'intensité émise à l'énergie $\hbar\omega$ est donc régie par l'équation :

$$I_{exc}(\hbar\omega) = I_0 \sqrt{\hbar\omega - \epsilon'_{exc}} \exp\left(-\frac{\hbar\omega - \epsilon'_{exc}}{k_B T}\right) \quad (2.13)$$

où $\epsilon'_{exc} = E_g - E_{exc} - E_{phonon}$ est le niveau fondamental de l'exciton, défini par l'énergie de gap (E_g), l'énergie de liaison de l'exciton (E_{exc}) et l'énergie du phonon émis lors de la recombinaison (E_{phonon}).

2.2.5.2 Le plasma $e-h$

Les théories des systèmes à N-corps permettent le calcul et la simulation des recombinaisons radiatives d'un plasma d'électron-trou en fonction de sa densité et de sa température. L'intensité émise à une énergie $\hbar\omega$ est définie par le produit de convolution des distributions des populations d'électrons et de trous c'est à dire par le produit de convolution des densités d'états de trous et d'électrons affectées par les fonctions de distribution de Fermi-Dirac correspondantes :

$$I_{EHP}(\hbar\omega) = I_1 \int_0^{\hbar\omega} D_e(\epsilon) D_h(\hbar\omega - \epsilon) f^{FD}(\epsilon, E_{Fermi}^e) f^{FD}(\hbar\omega - \epsilon, E_{Fermi}^h) d\epsilon \quad (2.14)$$

où D_i et E_{Fermi}^i ($i = e, h$) sont respectivement les densités d'états d'une distribution tridimensionnelle de porteurs et les énergies de Fermi des porteurs. Les densités d'états sont calculées dans le cadre d'un modèle de masse effective, et ont pour expression :

$$D_i(\epsilon) \propto \nu_i \sqrt{\frac{\epsilon}{2}} \left(\frac{2m_i}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (2.15)$$

où ν_i et m_i sont respectivement la dégénérescence des bandes et la masse effective relatives au porteur i .

Les effets de la température et de la densité du système électronique contribuent à modifier le diagramme de bande et la distribution des porteurs. En première approximation, nous négligerons l'effet de ces deux paramètres sur les masses effectives, ce qui revient à supposer que les bords de bandes peuvent être translatés en fonction de ces paramètres sans être déformés. La température contribue à une modification de l'énergie du gap via l'expression empirique de C.D. Thurmond [45] basée sur les données expérimentales établies par G.G. MacFarlane et al [46] :

$$E_{GAP}(T) = 1.17 - 4.73 \times 10^{-4} \frac{T^2}{T + 636} \quad (2.16)$$

L'expression de l'énergie de renormalisation en fonction de la densité établie dans la section précédente est valable à 0 K, et les effets thermiques sont pris en compte via l'expression établie par J. Weber [2] :

$$E_{Renorm}(n, T) = E_{Renorm}(n, 0) + BT + CT^2 \quad (2.17)$$

où $B = 1.059 \times 10^{-5}$ eV.K⁻¹ et $C = -6.05 \times 10^{-7}$ eV.K⁻². Cette expression est valable de 0 à 190 K.

Les énergies de Fermi E_{Fermi}^i dépendent naturellement de la densité et de la températures, et les travaux de Balslev [47] conduisent aux expressions suivantes :

$$E_{Fermi}^i(n_i, T < T_C) = \frac{\hbar^2}{2m_i} (3\pi^2 n)^{2/3} - \pi^2 m_i \frac{(k_B T)^2}{6\hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3}}, \text{ et} \quad (2.18)$$

$$E_{Fermi}^i(n_i, T > T_C) = \pm k_B T \log \left[\frac{n_i}{\nu_i} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_i k_B T} \right)^{3/2} \right]. \quad (2.19)$$

2.2.6 Spectres de luminescence

L'ensemble de ces équations permet de simuler la réponse théorique spectrale des systèmes électroniques. La figure 2.10 représente la réponse spectrale des recombinaisons radiatives assistées par les phonons TO/LO des porteurs d'un liquide $e-h$ et d'un gaz d'exciton thermalisés à une température de 10 K.

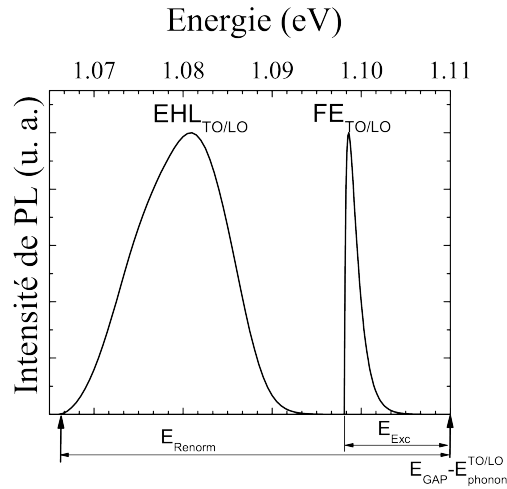
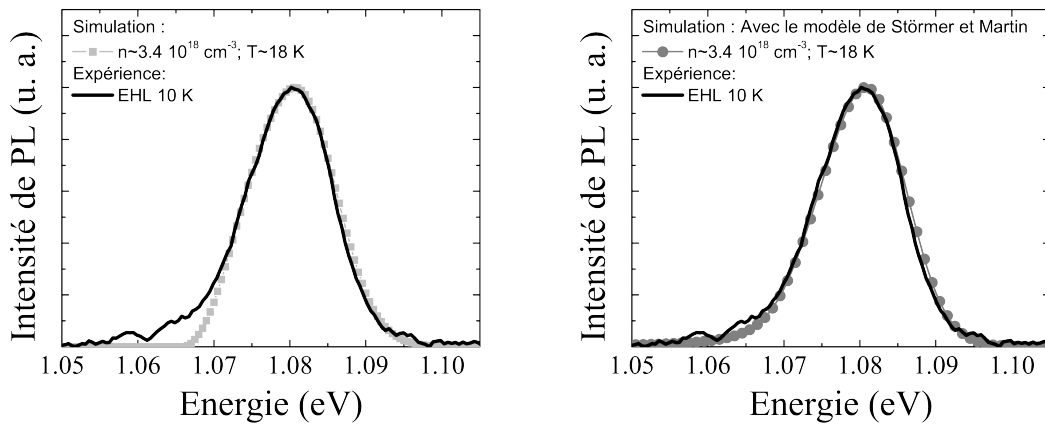


FIG. 2.10 – Raies de luminescence calculées pour un liquide et un gaz d’excitons à une température de 10 K. Ces raies correspondent à l’émission de phonons TO/LO.

La figure 2.11(a) présente une comparaison entre la réponse expérimentale d’un liquide $e-h$ et le spectre d’émission calculé avec les paramètres : $n \sim 3.4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et $T=18 \text{ K}$. Un très bon accord est obtenu excepté pour la queue à basse énergie qui n’est pas décrite par le modèle utilisé pour décrire cette phase.



(a) La simulation correspond au modèle décrit à la section 2.2.5.2.

(b) La simulation correspond au modèle décrit à la section 2.2.5.2 en prenant en compte l’élargissement des états de basses énergie selon le modèle de Störmer et Martin [48].

FIG. 2.11 – Comparaison entre la réponse expérimentale d’un liquide $e-h$ à 10 K et le spectre d’émission calculé avec les paramètres : $n \sim 3.4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et $T=18 \text{ K}$.

Störmer et Martin ont proposé un modèle permettant de décrire ces états [48]. Ce modèle se base sur l’existence de mécanismes de recombinaison non-radiatifs de type Auger dans le liquide. La recombinaison non-radiative d’un mécanisme Auger bande à bande transfère l’énergie d’une paire $e-h$ à un troisième porteur qui se retrouve alors éjecté de la mer d’électrons en laissant une lacune électronique en bord de bande (cf figure 2.12). Cet état intermédiaire possède une durée de vie d’autant plus courte qu’il est proche du bord de bandes. En effet, la probabilité

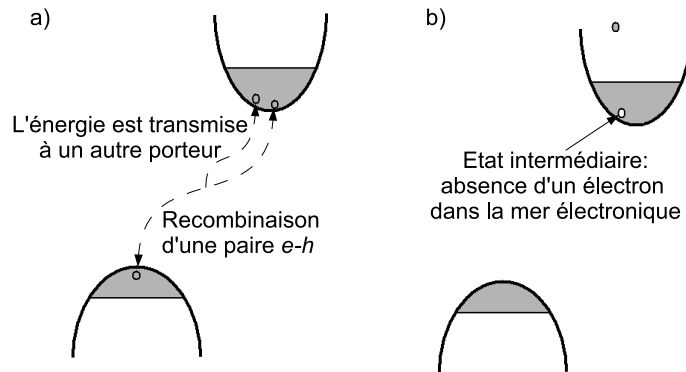


FIG. 2.12 – a) L'effet Auger bande à bande : une paire $e-h$ se recombine en fournissant son énergie à un troisième porteur. b) Le troisième porteur une fois excité laisse une lacune dans la mer d'électron. Cette lacune sera comblé par un électron d'un niveau supérieur, et a donc une durée de vie d'autant plus courte qu'elle est en bord de bande.

qu'un électron d'énergie supérieure thermalise vers cette lacune augmente au fur et à mesure que la lacune se rapproche du bord de bande. Selon le principe d'Heisenberg, la durée de vie finie de ces états induit un élargissement des niveaux énergétiques qui sera d'autant plus important que la durée de vie est courte et que ces états sont proches des bords de bandes.

La figure 2.11(b) compare le spectre expérimental d'un liquide $e-h$ à 10 K avec la simulation prenant en compte le modèle de Störmer et Martin, et montre que ce modèle décrit extrêmement bien l'élargissement observé à basse énergie.

2.3 Dispositifs expérimentaux

Au cours de ce travail, différents types d'expériences de photoluminescence ont été réalisés. Les expériences de photoluminescence 'classiques' utilisent une source laser continue (nous disposons d'un laser Argon émettant à 364 nm ou à 488 nm) aboutissent à une densité d'excitation de l'ordre de $0.1-10 \text{ W.cm}^{-2}$. Le signal est analysé par une caméra InGaAs (barrette de photodiodes), mais le rapport signal/bruit est trop faible pour être exploitable. Au contraire, les expériences de micro-photoluminescence focalisent le faisceau laser sur un spot d'environ $1 \mu\text{m}$ et la densité de puissance accessible est de l'ordre de $10^3-10^5 \text{ W.cm}^{-2}$. Cependant, la faible quantité de matière luminescente sous le spot se traduit par un signal collecté également trop faible pour être exploitable. L'expérience montre que de telles densités de puissance aboutissent à un échauffement important des nanofils pouvant aller jusqu'à la fusion de ceux-ci comme le montre la figure 2.13. D'autres expériences de micro-Raman menées à température ambiante montrent également l'effet d'échauffement des nanofils.

L'ensemble des résultats présentés dans la suite de ce manuscrit est obtenu par l'excitation pulsée d'un laser Nd :YAG triplé ($\lambda=355 \text{ nm}$), et l'énergie émise est concentrée sur un pulse d'une dizaine de nanosecondes avec un taux de répétition

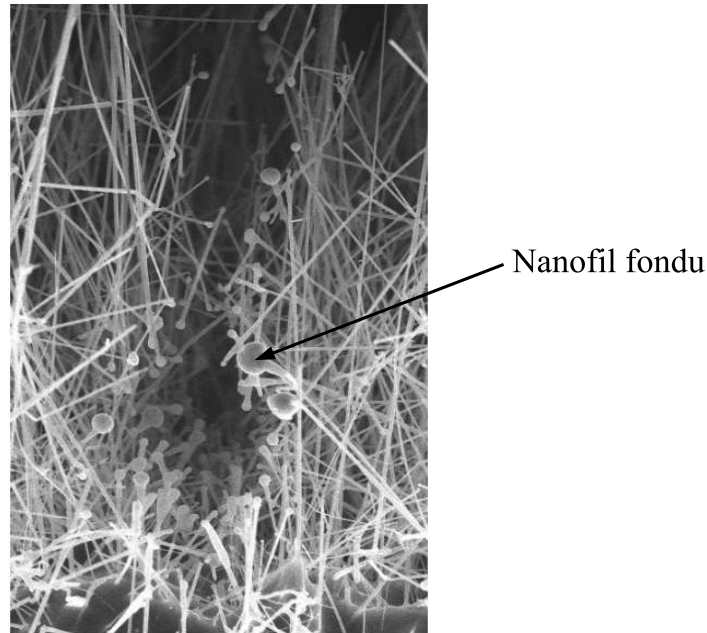


FIG. 2.13 – Image MEB de nanofils de silicium fondus après une expérience de micro-photoluminescence.

de 1 kHz. Le faisceau est focalisé sur un spot d'environ 1 mm, et les densités de puissances d'excitations crêtes sont de l'ordre de 10^3 – 4×10^4 W.cm⁻².

Deux types de montages de photoluminescence ont été utilisés et diffèrent par le mode de détection. Dans un cas, une caméra InGaAs intègre le signal sur le temps d'acquisition, dans l'autre, la cathode InGaAs d'un photomultiplicateur relié à un compteur de photon permet de compter le nombre de photons reçus sur une fenêtre temporelle définie à partir du pulse laser. Dans les deux cas, la gamme spectrale sur laquelle les détecteurs sont efficaces va de 0.8 eV à 1.3 eV.

Le mode d'excitation est commun aux deux expériences, et l'échantillon est placé dans un cryostat à circulation d'hélium liquide qui permet le contrôle de la température de 5 K jusqu'à température ambiante. Une partie du rayonnement de l'échantillon pompé optiquement est collectée par un jeu de lentilles permettant de coupler ce rayonnement à une fibre optique qui peut être reliée aux différents modules d'analyse spectraux décrits ci-après (cf figure 2.14 et 2.15).

Un filtre passe-bas ($\lambda < 400$ nm) permet de sélectionner la raie à 355 nm et élimine les raies à 1064 et 710 nm du laser pulsé. Des filtres passe-haut permettent ensuite d'éliminer les composantes inférieures à 850 nm du signal collecté de façon à s'affranchir de la diffraction d'ordre supérieur des longueurs d'onde inférieures à 850 nm, pouvant générer des artefacts dans les spectres de photoluminescence. La diffusion du rayon laser est ainsi également éliminé du faisceau collecté.

2.3.1 Acquisition en continu

La figure 2.14 décrit le montage expérimental utilisé pour obtenir l'ensemble des résultats présentés dans les chapitres 3 (mise à part la partie 3.7) et 5. Dans ces parties, le spectre est analysé grâce à un spectromètre dispersant le faisceau via un réseau de 75 tr.mm⁻¹ sur une caméra InGaAs refroidie à 150 K.

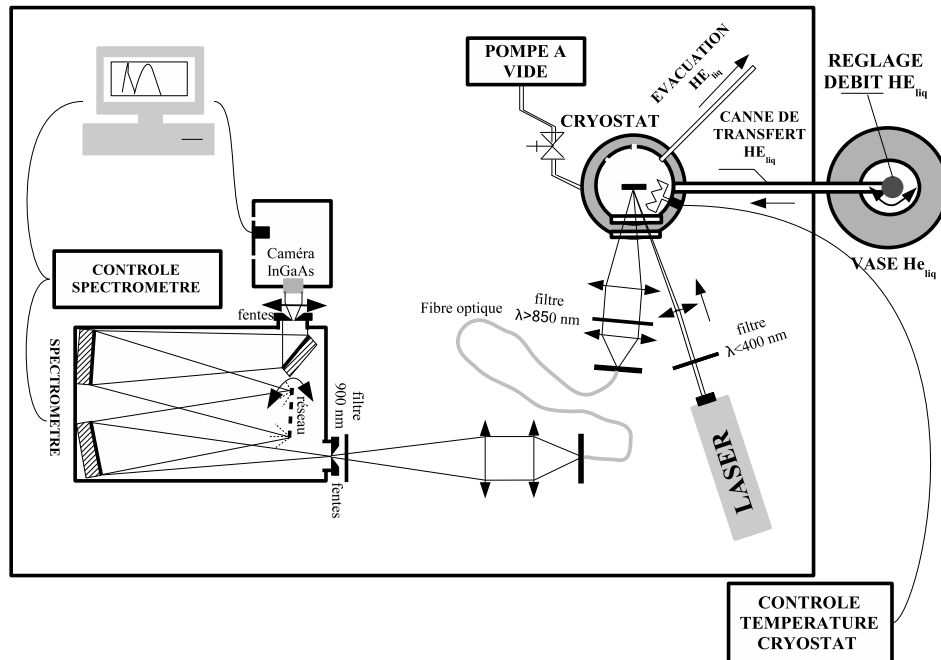


FIG. 2.14 – Montage expérimental de photoluminescence avec une acquisition en continue.

2.3.2 Photoluminescence résolue en temps

Le taux de répétition des pulses laser peut être modulé par un signal extérieur entre 500 Hz et 10 kHz, ce qui permet de synchroniser l'excitation et la collection. Le signal collecté est analysé par un monochromateur qui sélectionne la longueur d'onde des photons détectés par la cathode InGaAs d'un photomultiplicateur qui génère un pulse électrique pour chaque photon détecté (l'amplification du signal par le photomultiplicateur est de 10^6). Un compteur de photon compte ensuite le nombre de pulses émis sur une fenêtre temporelle décalée du pulse laser et permet la résolution temporelle. La résolution temporelle expérimentale est d'environ 10 ns (largeur temporelle des pulse laser).

Grâce à ce dispositif, deux types d'expériences peuvent être réalisées. D'une part, il permet l'analyse de l'évolution temporelle de l'intensité émise à une certaine longueur d'onde, et d'autre part, le spectre de photoluminescence émis sur une certaine fenêtre temporelle décalée du pulse laser peut également être étudié.

Les résultats présentés à la section 3.7 et au chapitre 4 sont issus d'expériences résolues en temps.

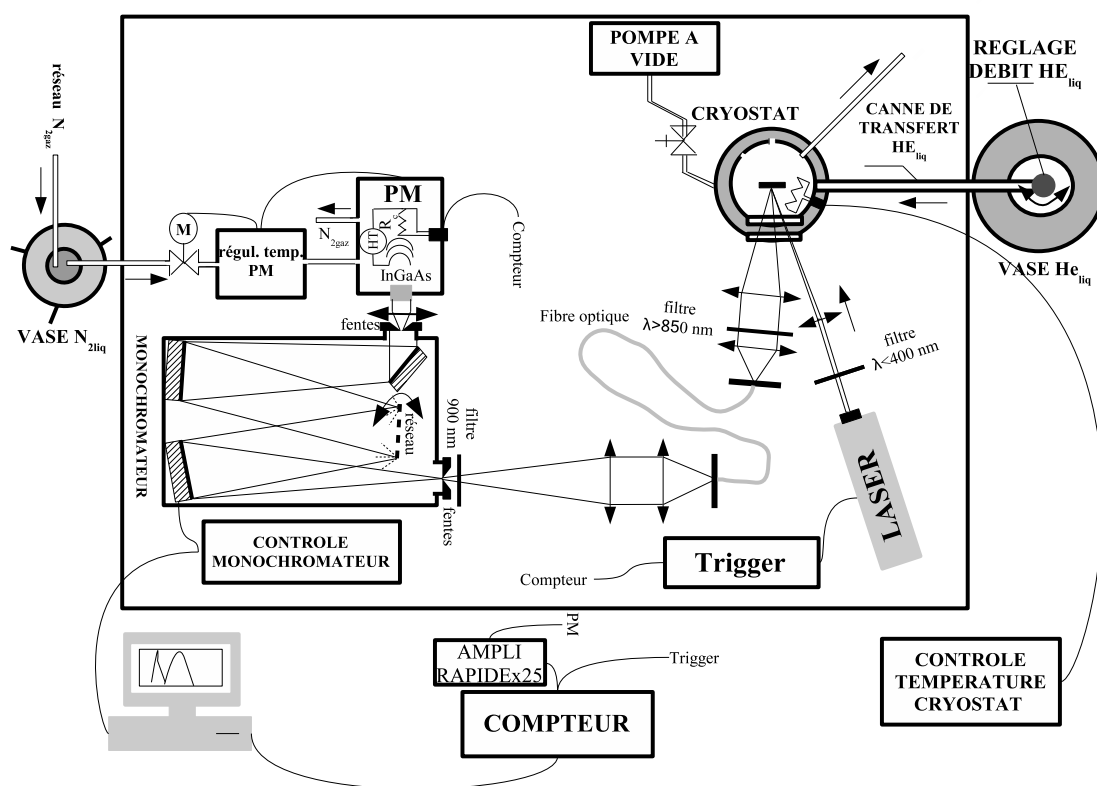


FIG. 2.15 – Montage expérimental de photoluminescence résolue en temps.

Chapitre 3

Luminescence de nanofils de silicium obtenus par croissance CVD

3.1 Introduction

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'étude des propriétés électroniques de nanofils obtenus par une croissance de type CVD via des expériences de photoluminescence. Dans un premier temps, nous présenterons plus en détails ce type de croissance, et en particulier, nous discuterons de l'influence des principaux paramètres de croissance (catalyseurs, gaz précurseurs, température). Ensuite, l'étude de la photoluminescence à basse température de nanofils bruts de croissance obtenus par différentes catalyses (Au, Cu, TiSi_2 , PtSi et PdSi) sera présentée. La discussion des résultats nous mènera à étudier l'influence de l'état de la surface des nanofils sur leurs propriétés de luminescence. La passivation des états de surface conduira à l'observation d'une raie de luminescence correspondant à la recombinaison de porteurs libres d'un système électronique dense qui sera étudié en profondeur via des expériences de photoluminescence résolues en temps.

L'étude porte sur des objets dont les dimensions sont supérieures à 30 nm de diamètre de façon à s'affranchir des effets quantiques¹.

3.2 La croissance CVD

Le principe de la croissance des nanofils décrit en introduction met en évidence trois étapes clés : l'obtention de particules catalytiques, la saturation du catalyseur en silicium puis la croissance du nanofils. Ces étapes font intervenir trois paramètres essentiels : la température, les gaz réactifs et le catalyseur.

3.2.1 Obtention du catalyseur

Le mécanisme de croissance de nanofils nécessite l'emploi d'un catalyseur dont le diamètre correspond en première approximation au diamètre du nanofil souhaité. Ce type de particules peut être obtenu par démouillage d'un film mince évaporé sur le substrat ou par dépôt de colloïdes (billes métalliques de tailles contrôlées).

Quelque soit la méthode d'obtention du catalyseur, la surface du substrat est nettoyée préalable via des solutions acides (HF, CARO) afin de favoriser l'épitaxie des nanofils, et d'améliorer la reproductibilité des croissances.

¹En effet, le rayon de Bohr excitonique dans le silicium est d'environ $R_{Bohr} \sim 5$ nm, et les effets quantiques mesurables sont attendus pour des rayons inférieurs à 10 nm.

Le démouillage : Démouiller un film mince continu consiste à lui faire subir un traitement thermique qui va fournir de l'énergie au système lui permettant de se rétracter afin de former un ensemble de gouttes sur la surface. Le système tend alors vers sa configuration thermodynamique la plus stable. Cette configuration est essentiellement fonction de l'état de surface du substrat (rugosité, joints de grains...), de l'énergie de surface du substrat, de l'énergie d'interaction entre la couche mince et le substrat. Les leviers expérimentaux qui vont permettre de faire varier les valeurs de ces énergies sont l'épaisseur du film continu, la température du recuit, la durée du traitement thermique, ainsi que l'atmosphère (H_2 , vide, ...). L'objectif après l'étape de démouillage est d'avoir des gouttes de catalyseur les plus homogènes possibles sur le substrat. La taille des particules dépend essentiellement de l'épaisseur de la couche de catalyseur déposée et de la durée du recuit.

La dispersion de colloïdes : Il est également possible d'obtenir des particules catalytiques à partir de colloïdes synthétisés chimiquement vendus en solution. Ces solutions commerciales offrent une large gamme de diamètres de colloïdes (de 2 à 200 nm), et possèdent l'avantage d'offrir une très faible dispersion en taille des gouttes de catalyseurs par rapport aux gouttes formées par démouillage. Cependant, les densités de nanofils accessibles sont plus faibles (de l'ordre de $0.1-10 \mu m^{-2}$) car une densité trop élevée peut conduire à la coalescence des gouttes catalytiques avant le début de croissance, ce qui aurait pour effet de perdre le bénéfice du contrôle de la distribution en taille.

3.2.2 Les différents paramètres influant la croissance

L'une des conditions principales pour que le mécanisme de croissance catalysée fonctionne est que le silicium soit soluble dans le catalyseur ou, idéalement, forme un eutectique avec celui-ci. Le gaz précurseur permet l'apport de silicium nécessaire à l'enrichissement du catalyseur en silicium jusqu'à le saturer. À partir de là, l'apport de silicium supplémentaire engendre sa cristallisation au niveau de l'interface goutte/substrat : c'est le début de la croissance du nanofil.

La température joue un rôle essentiel dans l'enrichissement de la goutte en silicium et plus généralement dans la croissance car elle apporte l'énergie nécessaire à la décomposition du gaz précurseur et permet ainsi le dépôt d'atomes de silicium sur le catalyseur et sur le substrat. Une compétition apparaît entre dépôt 2D et le dépôt 1D catalysé. Le catalyseur permet de craquer le gaz précurseur à plus basse température que celle nécessaire à une croissance 2D : typiquement, la croissance 2D apparaît non-négligeable pour des températures de l'ordre de 800 C. D'autre part, la solubilité du silicium dans la goutte catalytique dépend fortement de la température, et du choix du catalyseur².

Ainsi, le choix du catalyseur détermine la gamme de température sur laquelle la croissance catalytique est permise, et détermine également la sélectivité de la croissance 1D par rapport à la croissance 2D. De plus, la phase du catalyseur lors de la croissance (liquide ou solide) dépend entre autres du catalyseur choisi et le catalyseur PtSi, par exemple, induit une croissance VSS à 800 C (cf figure 3.2), pour l'or des croissances à des températures inférieures à 363 C utilisent sans doute un catalyseur solide.

²Par exemple, le diagramme de phase mélange or-silicium 3.1(a) indique qu'en dessous de 363 C, ces deux éléments ne sont a priori pas miscibles.

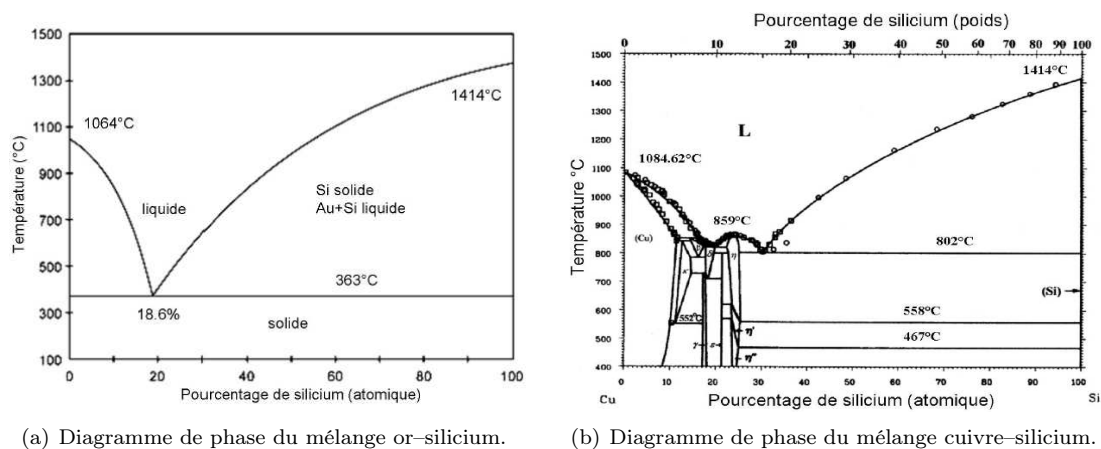


FIG. 3.1 – Exemples de diagrammes de phase des mélanges métaux–silicium.

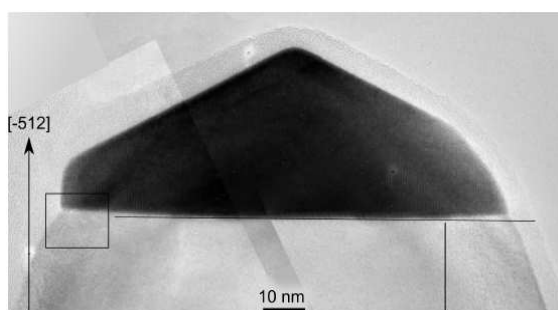


FIG. 3.2 – Image MET du catalyseur facetté suite à une croissance de nanofils catalysée par PtSi. Le facetage du catalyseur indique que la croissance est de type VSS.

3.2.2.1 Choix du catalyseur

L'or est actuellement le catalyseur le plus utilisé pour les croissances CVD de nanofils de silicium pour différentes raisons : d'un point de vue historique, les premières démonstrations de croissances de nanofils ont été obtenues avec ce catalyseur. De plus, beaucoup de laboratoires possèdent un bâti de dépôt d'or pour la réalisation de contacts électriques, ce qui en fait un métal facile d'accès pour la croissance. Le diagramme de phase du mélange or–silicium (figure 3.1(a)) est relativement simple et présente une température d'eutectique relativement basse (363 C) comparée aux autres mélanges métaux–silicium (cf figure 3.1(b)) ce qui réduit le coût thermique des croissances catalysées par de l'or. Et enfin, l'or possède l'avantage de ne pas s'oxyder, ce qui rend aisée la manipulation de ce catalyseur.

Différents catalyseurs ont déjà permis la croissance de nanofils de silicium, et récemment, un référencement se voulant exhaustif de l'ensemble des catalyseurs ayant déjà démontré la possibilité de croissance de nanofils de silicium a été publié par Schmidt et al [19]. La croissance de nanofils sans catalyseur a également été démontrée récemment [30].

Dans le cadre de notre étude, des nanofils catalysés par démouillage d'une couche de cuivre, de titane, de palladium et de platine et par des colloïdes d'or ont été réalisés et étudiés.

3.2.2.2 Les gaz utilisés

Généralement, les croissances sont réalisées sous un flux d'hydrogène qui agit comme un gaz porteur, et permet de fixer la pression totale du réacteur. Une pression totale de 20 mbar sera identique pour toutes les croissances effectuées dans le cadre de ce travail, et le flux d'hydrogène est fixé à $3.7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Différents précurseurs ont déjà permis la croissance de nanofils de silicium : SiH_4 [25, 49, 50], Si_2H_6 [51–53], SiCl_4 [20, 50, 54, 55], SiH_2Cl_2 [56]. Ces précurseurs conduisent à des comportements différents du fait d'énergies de liaisons (Si–Si, Si–H et Si–Cl) différentes d'une part, et d'autre part, la présence de chlore dans l'enceinte de croissance permet de chloriner les surfaces (les surfaces se terminent par des liaisons Si–Cl plutôt que Si–H) ce qui passive les surfaces de silicium par rapport à l'adsorption de silicium. La diffusion de l'or sur ces surfaces passivées semble également réduite. Ainsi, la chlorination des surfaces ralentit le dépôt 2D et permet, même à haute température d'obtenir des nanofils de diamètre uniforme sur leur longueur.

Notre bâti de croissance permet l'utilisation de silane et d'acide chlorhydrique dans l'enceinte. Le flux de silane varie en fonction des expériences de 15 à $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. L'augmentation du flux de silane permet d'augmenter l'apport de silicium au niveau du catalyseur, et augmente la vitesse de croissance, ce qui peut rendre *instable* la croissance. En effet, plus la croissance est rapide, plus la population de nanofils risque de présenter des irrégularités : 'kinks', diamètres non-uniformes etc... La croissance de nanofils via le mélange de ces deux gaz a déjà été démontrée [57–60], mais l'effet de l'acide chlorhydrique n'y a pas été mis en évidence. L'expérience acquise au cours des croissances réalisées au laboratoire indique que l'acide chlorhydrique (dont la pression partielle dans le réacteur peut aller jusqu'à 0.5 mbar) permet de stabiliser la croissance et d'éviter ces irrégularités [61].

3.3 Photoluminescence de nanofils sans traitement de surface

3.3.1 Photoluminescence

L'influence du catalyseur sur les propriétés électroniques des nanofils n'étant a priori pas connue, plusieurs catalyseurs ont été envisagés pour l'étude optique des nanofils. L'or est le catalyseur le plus communément utilisé et celui pour lequel la croissance est la mieux maîtrisée. Au laboratoire, la croissance de nanofils catalysée par le cuivre, le titane, le palladium et le platine a été démontrée, et les images MEB de la figure 3.4 rendent compte des aspects géométriques des nanofils obtenus par les différentes croissances dont les paramètres sont donnés dans la table 3.1.

Catalyseurs	Recuit FG	Étape de dépôt	p(SiH ₄)	p(HCl)	VLS/VSS	Aspect géométrique
Au	850°C 10 min	650°C 50 min	0.25 mbar	0.5 mbar	VLS	Non-conique 100-200 nm
Cu(1)	900°C 5 min	750°C 15 min	0.125 mbar	0.125 mbar	VSS	Conique 100-2000 nm
Cu(2)	900°C 5 min	750°C 30 min	0.125 mbar	0.25 mbar	VSS	Non-conique 100-300 nm
TiSi	900°C 5 min	750°C 15 min	0.125 mbar	0.125 mbar	VSS	Conique 100-300 nm
PdSi	800°C 15 min	800°C 15 min	0.125 mbar	0.125 mbar	VSS	Non-conique 50-200 nm
PtSi	800°C 15 min	800°C 25 min	0.125 mbar	0.125 mbar	VSS	Conique 100-1000 nm

TAB. 3.1 – Conditions de croissance de nanofils de silicium catalysés par différents métaux.

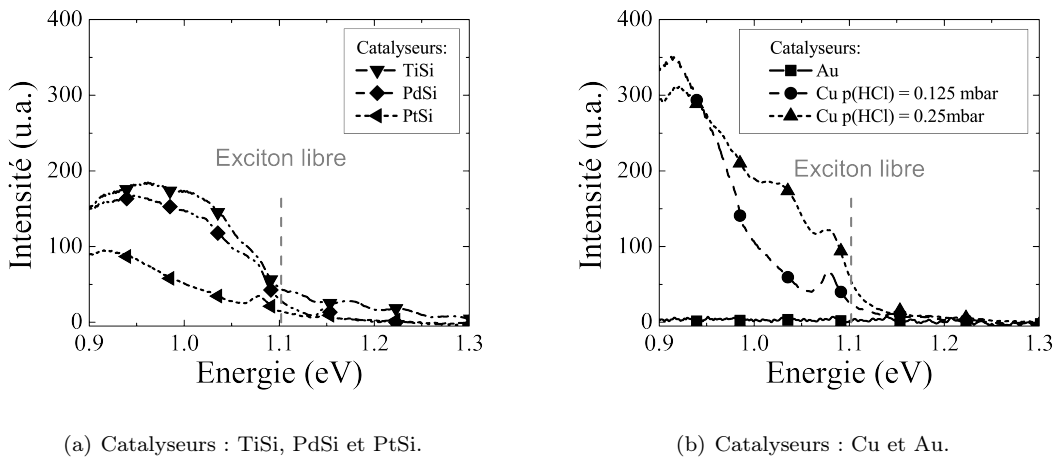


FIG. 3.3 – Spectres de photoluminescence à basse température de nanofils bruts de croissance. Les spectres sont limités à 0.9 eV en raison de la compure du détecteur.

Les expériences de photoluminescence à basse température réalisées avec ces nanofils de silicium *bruts de croissance* (c'est à dire sans aucun traitement physico-chimique) montrent généralement une bande de luminescence à des énergies inférieures à 1.1 eV dont l'intensité augmente au fur et à mesure que l'énergie décroît. Les spectres de photoluminescence de la figure 3.3 montrent que mis à part l'or, l'ensemble des catalyseurs conduit au même type de comportement pour des nano-

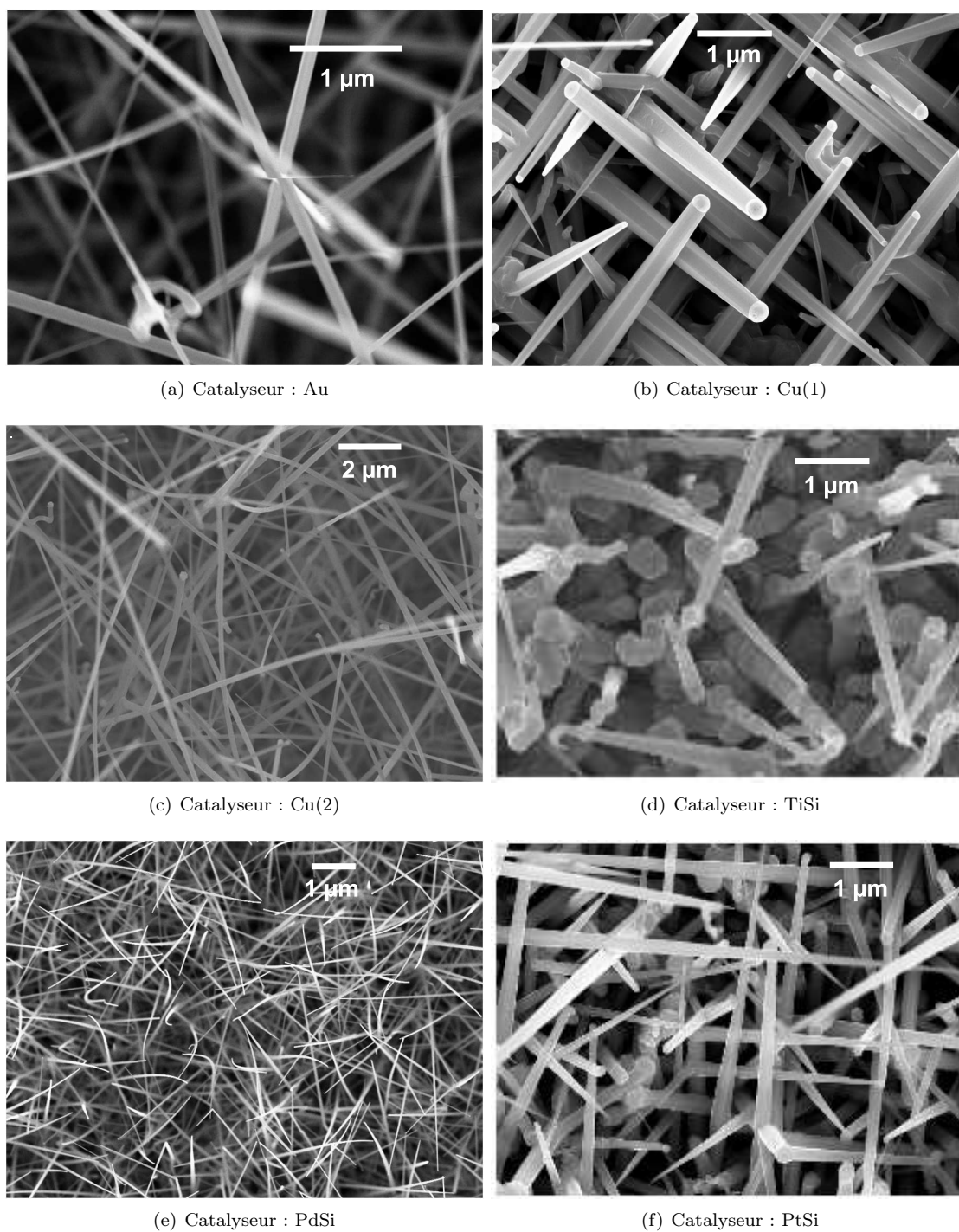


FIG. 3.4 – Images MEB de nanofils dont les paramètres de croissance sont indiqués dans le tableau 3.1

fil bruts de croissance. Cette différence entre l'or et les autres catalyseurs indique que le catalyseur joue un rôle sur les propriétés électroniques des nanofils lorsqu'ils n'ont subi aucun traitement.

L'origine de cette bande de luminescence à basse énergie est discutée dans la partie suivante.

3.3.2 Origine de la luminescence à basse énergie

Défauts cristallins : Tout d'abord, la croissance par une méthode CVD peut induire des défauts cristallins : macles, dislocations, fautes d'empilements, etc..., observés par microscopie électronique en transmission (cf figure 3.5)

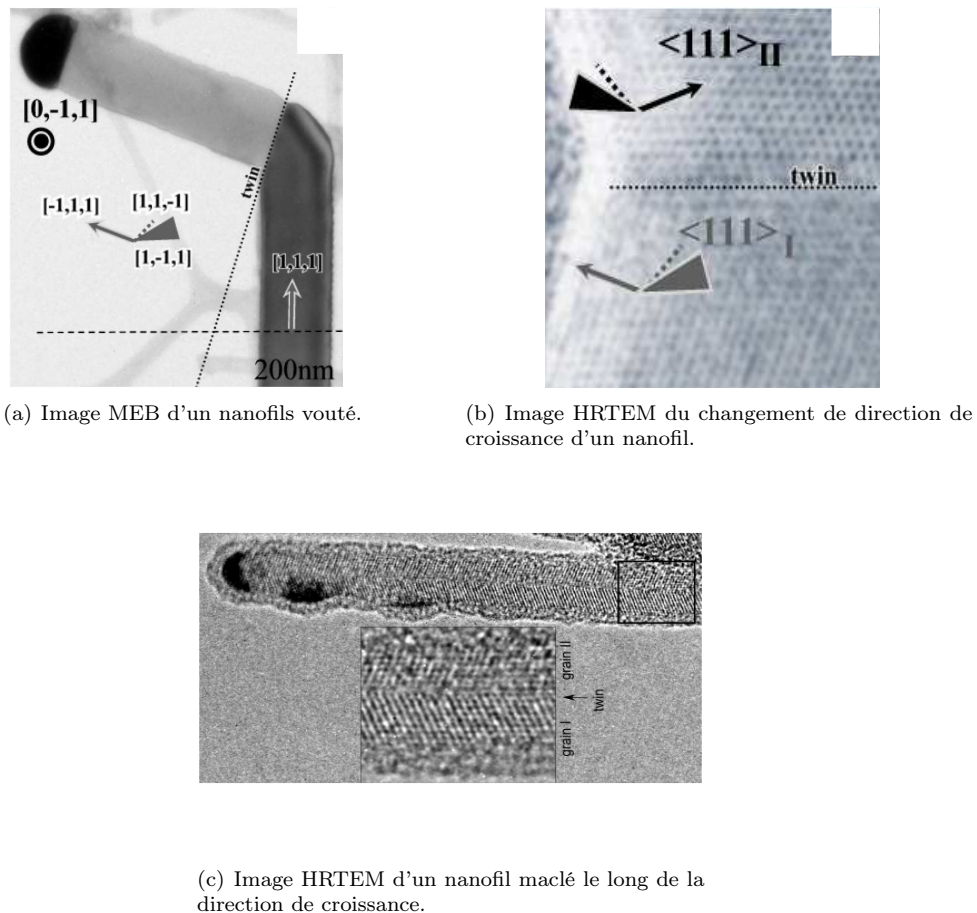
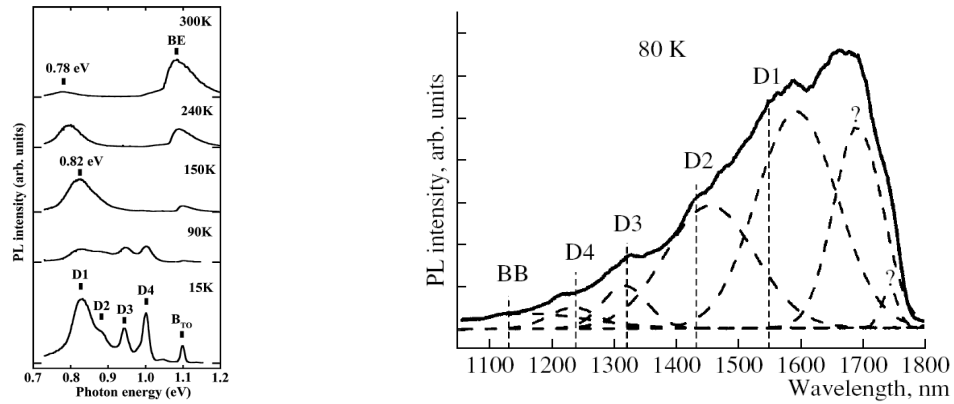


FIG. 3.5 – Défauts de croissance de nanofils obtenus par croissance CVD. Ces images HRTEM ont été réalisées par M. den Hertog [62].

De plus, J. Arbiol et al [27, 28] ont montré par des études MET et Raman qu'une phase würtzite du silicium pouvait être obtenue grâce à la croissance CVD de nanofils via un mécanisme VSS.

Ces défauts cristallographiques peuvent provoquer l'apparition d'états électroniques dans le gap du silicium qui pourraient être à l'origine de cette bande d'énergie. La figure 3.6(a) montre par exemple la photoluminescence liée à la présence de dislocations dans un wafer de silicium multicristallin [63], et la figure 3.6(b), la photoluminescence de nanofils de silicium fabriqués par évaporation d'une poudre de SiO [64] et les auteurs de ce travail attribuent ce spectre de luminescence à la présence de dislocations au sein des nanofils.

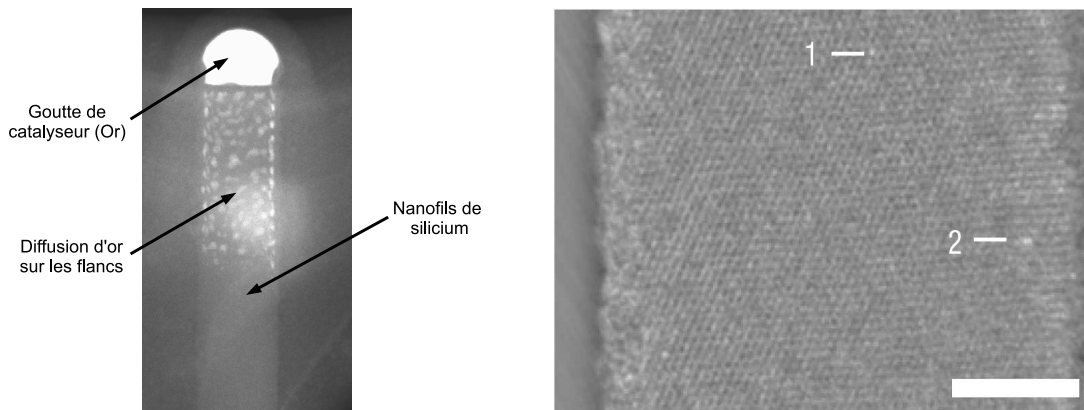


(a) Photoluminescence de boucles de dislocation d'un substrat de silicium pour différentes températures [63].

(b) Photoluminescence de nanofils de silicium obtenus par évaporation d'une poudre de SiO. Jia et al attribuent cette bande de photoluminescence à la présence de dislocations au sein des nanofils [64].

FIG. 3.6

Impuretés liées au catalyseur Lors de la croissance catalytique, des impuretés métalliques provenant du catalyseur peuvent diffuser dans le cristal de silicium ainsi que sur la surface des nanofils (la diffusion peut également avoir lieu lors de la descente en température du bâti, après la croissance). Ces phénomènes ont été étudiés pour les catalyses à partir d'or, et les études menées au laboratoire montrent que l'or peut diffuser sur des flancs des nanofils (cf figure 3.7(a)) [65, 66]. Par ailleurs, les études MET et tomographiques de J.E. Allen et al [67] semblent montrer que des atomes d'or diffusent dans le coeur du nanofils lors de la croissance (cf figure 3.7(b)).



(a) Image MEB d'un nanofil dont le catalyseur a diffusé sur les flancs. Un détecteur EDX différencie le contraste des différentes espèces chimiques (ici : or et silicium). Cette image est issue de la référence [66].

(b) Image MET d'un nanofil dont le catalyseur a diffusé dans le coeur du nanofils. Cette image est issue de la référence [67]. La barre d'échelle est de 5 nm.

FIG. 3.7

Or, les particules métalliques incorporées dans un cristal de silicium sont à l'origine de niveaux électroniques dans le gap du silicium dont les positions énergétiques par rapport aux bandes de valence et de conduction sont répertoriées dans l'ouvrage de Weber [2]. La figure 3.8 reporte l'énergie de ces niveaux par rapport aux bandes de conduction et de valence du silicium pour l'ensemble des catalyseurs utilisés dans le cadre de ce travail.

La gamme spectrale sur laquelle sont sensibles nos détecteurs s'étend de 0.8 eV à 1.3 eV, et les transitions radiatives liées à des états appartenant à la zone hachurée de la figure 3.8 ne peuvent être observées. Mis à part l'or, tous les catalyseurs sont susceptibles d'être à l'origine de niveaux électroniques responsables de la luminescence à basse énergie de nanofils contaminés. Les niveaux électroniques générés par des atomes d'or incorporés dans le silicium ne peuvent correspondre qu'à des recombinaisons d'énergie inférieure à 0.8 eV qui ne sont pas détectées ici³.

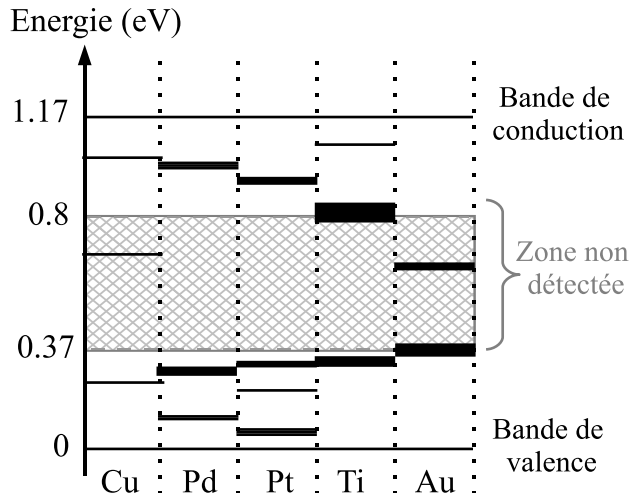


FIG. 3.8 – Niveaux électroniques liés à des particules métalliques incorporées dans un cristal de silicium. Les valeurs sont issues de l'ouvrage [2]. La partie hachurée correspond à des transitions non détectées dans la gamme spectrale 0.8–1.2 eV. L'échelle est non linéaire, et les niveaux énergétiques sont positionnés de façon relative.

L'absence de luminescence des nanofils catalysés par de l'or dans la gamme spectrale étudiée indique que le catalyseur joue un rôle important sur les propriétés électroniques, puisque les autres catalyseurs n'empêchent pas la luminescence des nanofils. Cependant, la localisation du catalyseur sur la surface ou dans le coeur du nanofils ne peut être déterminée à ce stade.

La surface La surface apparaît comme une rupture du réseau cristallin et donc comme un défaut de la périodicité du réseau. En tant que défaut du cristal, elle peut générer des états électroniques (de surface) qui dépendent naturellement de la nature des liaisons chimiques des atomes de silicium à la surface des nanofils. Lorsque ces états ont une énergie inférieure au gap, des recombinaisons radiatives ou non-radiatives de surface peuvent apparaître.

Ces états de surface peuvent être rendus électroniquement inactifs (on parle de passivation des états de surface) par des traitements physico-chimiques de type : passivation hydrogène, oxydations thermiques, dépôts de matériaux isolants, etc... L'étude de l'influence des traitements de surface sur la luminescence des nanofils fait l'objet de la partie suivante.

³La détection via un monoélément d'InGaAs étendu (détection jusqu'à 2 μm) n'a pas permis d'observer ces niveaux

3.4 Passivation des états de surface

Dans le but d'étudier les propriétés électroniques de volume des nanofils, la passivation des états de surface apparaît essentielle. Dans ce travail, les états de surface sont passivés par une oxydation thermique par voie sèche, suivie d'un recuit hydrogène. L'oxydation thermique du silicium se faisant à haute température ($T > 900^\circ\text{C}$), les particules métalliques du catalyseur présent au sommet du fil en fin de croissance peuvent diffuser sur la surface et à l'intérieur des nanofils lors de cette étape. Le catalyseur est donc retiré avant toute étape d'oxydation thermique ce qui permet également d'éliminer d'éventuelles particules métalliques déjà présentes sur les flancs des fils. Cette étape permet de limiter la pollution métallique des fours d'oxydation. Les détails expérimentaux de ces différents traitements sont décrits ci-après. Nous verrons ensuite que ces passivations réalisées sur des nanofils catalysés par du cuivre et de l'or conduisent à l'observation d'une nouvelle raie dans les spectres de photoluminescence.

3.4.1 Procédés de passivation

Retrait du catalyseur et nettoyage de l'échantillon Afin d'éliminer le catalyseur, un premier bain de HF (10%) permet d'éliminer la couche d'oxyde natif qui peut se former autour du catalyseur, et qui protège ainsi les particules catalytiques encapsulées. Ensuite, un bain de 15 minutes dans une solution acide d'eau régale ($\text{HCl}(70\%)/\text{HNO}_3(37\%) : 1/2$) permet de dissoudre l'or et le cuivre⁴. L'eau régale oxyde légèrement les nanofils qui sont à nouveau désoxydés dans un bain de HF (10%).

La contamination des surfaces par d'autres types d'impuretés (organiques et/ou métalliques) est fortement réduite par les procédés standards utilisés en micro-électronique : CARO/HF/SC1/SC2. Entre chaque bain, l'échantillon est rincé à l'eau déionisée.

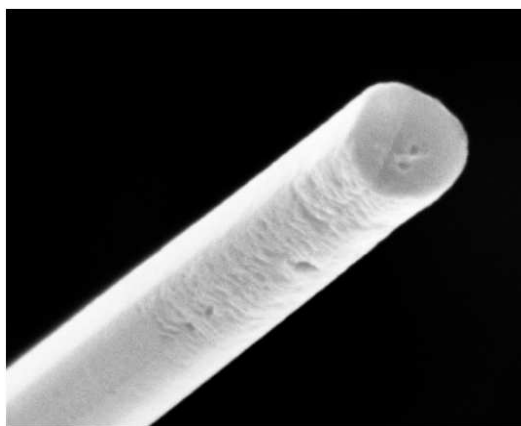


FIG. 3.9 – Image MEB d'un nanofil catalysé par du cuivre après les traitements de nettoyage et d'oxydation. Le catalyseur a bien disparu du sommet du fil, et l'aspect rugueux provient de l'oxyde amorphe entourant le nanofil.

Oxydation thermique Immédiatement après l'ensemble de ces traitements chimiques, les échantillons sont placés dans un four qui permet d'oxyder les nanofils jusqu'à des températures de l'ordre de 1000 C sous une circulation d'oxygène

⁴Les autres catalyseurs (les siliciures) sont plus difficiles à éliminer, et ne seront pas étudiés dans la suite.

dont le débit est fixé à $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. En fonction de la vitesse d'oxydation désirée, la pression d'oxygène peut être ajustée et contrôlée de 10 mbar jusqu'à la pression atmosphérique.

Les oxydations sont généralement effectuées à 960 C , sous 10 mbar d'oxygène pendant une heure, de façon à obtenir une épaisseur contrôlée d'oxyde, de l'ordre de 6 nm pour un substrat de silicium [100].

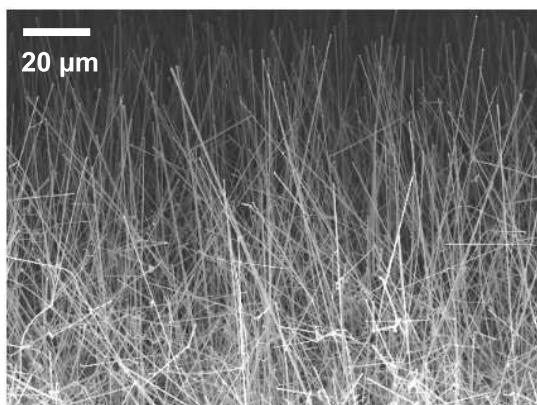
Recuit Forming-gas L'oxydation du silicium conduit à la formation d'une couche d'oxyde (SiO_2) dans laquelle certains atomes de silicium et/ou d'oxygène possèdent des liaisons pendantes qui agissent comme des pièges pour les porteurs photo-générés. Un recuit forming-gas (N_2 : 95%, H_2 : 5%) est réalisé de façon à lier un atome d'hydrogène à ces atomes, et la quantité de défauts au sein de l'oxyde est réduite. Ce recuit forming-gas effectué dans le même four que l'oxydation peut être effectué à différentes températures (jusqu'à 1000 C), et la pression de forming-gas peut être contrôlée entre 10 mbar et la pression atmosphérique.

3.4.2 Photoluminescence de nanofils passivés

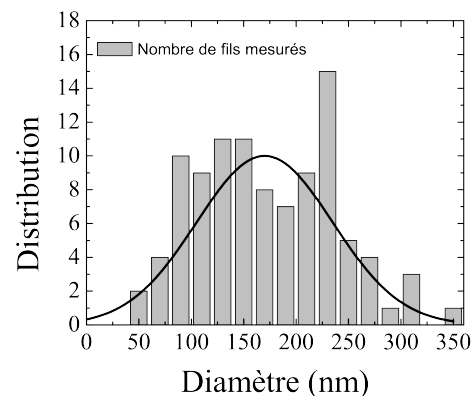
3.4.2.1 Les échantillons étudiés

L'eau régale élimine efficacement l'or et le cuivre alors qu'il est plus délicat d'éliminer les siliciures (PtSi , TiSi , etc.). L'or et le cuivre sont naturellement devenus les catalyseurs privilégiés pour nos études, et l'ensemble des résultats présentés dans la suite de ce manuscrit est obtenu à partir de deux types d'échantillons dont les caractéristiques sont présentées ci-après :

Le catalyseur de cuivre est obtenu par démouillage d'une couche de cuivre de 2 nm à 900 C . La croissance a ensuite été réalisée par un mélange de silane et de HCl (les détails se trouvent dans le tableau 3.1 : $\text{Cu}(2)$) qui conduit à l'obtention de nanofils de diamètres uniformes sur des longueurs de l'ordre de $80 \mu\text{m}$. La densité de nanofils est extrêmement élevée, et il est difficile de l'estimer aux vues des images MEB (cf figure 3.10(a)). L'étape de démouillage conduit à une dispersion importante de la



(a) Nanofils catalysés par une couche de cuivre démouillée.



(b) La distribution en diamètre de l'échantillon. 100 mesures de diamètres ont été effectuées par MEB. La distribution est centrée à 170 nm, et l'écart type est de 65 nm.

FIG. 3.10 – La catalyse cuivre.

taille des nano-gouttes catalytiques, et les diamètres des nanofils varient de 50 nm à 350 nm, avec un diamètre moyen de l'ordre de 170 nm, et l'écart type de la distribution est de 65 nm (cf tableau 3.10(b)).

Le catalyseur d'or utilisé est quant à lui obtenu à partir de solutions commerciales de colloïdes d'or calibrés en taille. Ces colloïdes sont déposés sur le substrat de silicium et le flux de silane/HCl (cf tableau 3.1) permet l'épitaxie de nanofils dont les diamètres sont définis par la dimension des colloïdes. Ainsi, les échantillons obtenus présentent des densités de nanofils de l'ordre de $0.1 \mu\text{m}^{-2}$ (cf figure 3.11). Des densités plus élevées de colloïdes peuvent engendrer leur agglomération pendant la croissance et la maîtrise des dimensions ne serait alors plus assurée. La longueur des nanofils est de l'ordre de $25 \mu\text{m}$. Des colloïdes de $100 \pm 20 \text{ nm}$ et $200 \pm 30 \text{ nm}$ de diamètre ont été utilisés, et conduisent à des distributions de diamètre centrées autour de 114 nm et 224 nm⁵.

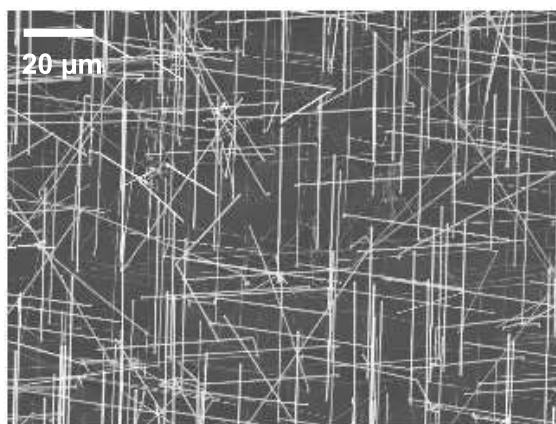


FIG. 3.11 – Nanofils de silicium obtenus par une croissance catalysée par des colloïdes d'or de 200 nm.

3.4.2.2 Nanofils catalysés par du cuivre

L'or étant connu pour agir comme un centre de recombinaison non-radiatif très efficace pour les porteurs [68], les nanofils catalysés par le cuivre ont dans un premier temps été privilégiés, et une fois nettoyés avec la procédure décrite ci-dessus (section 3.4.1), les nanofils ont été oxydés une heure sous 10 mbar d'oxygène porté à 960 C, et un recuit forming-gas d'une heure à 900 C conclut la procédure de passivation. Le spectre de luminescence de ces nanofils obtenu à 10 K est présenté sur la figure 3.12.

La passivation permet d'observer une nouvelle raie intense centrée à 1.08 eV dans le spectre de photoluminescence, indiquant que le contrôle de l'état de la surface est essentiel à l'observation de la luminescence proche du gap du silicium.

L'épaisseur de la coquille d'oxyde, ainsi que la qualité de la décontamination pré-oxydation nous semble être deux paramètres clés d'une bonne passivation des états de surface. Pour mettre en évidence la corrélation entre ces deux paramètres et les propriétés électroniques des nanofils, deux autres passivations ont été réalisées :

- après l'élimination du catalyseur avec l'eau régale, les nanofils sont oxydés à 960 C pendant 1 heure et recuits de la même façon que les nanofils précédents sans avoir été nettoyés au préalable.

⁵Cette différence peut s'expliquer par une augmentation du diamètre des catalyseurs lorsque le colloïde passe d'une forme initiale sphérique à une hémisphère.

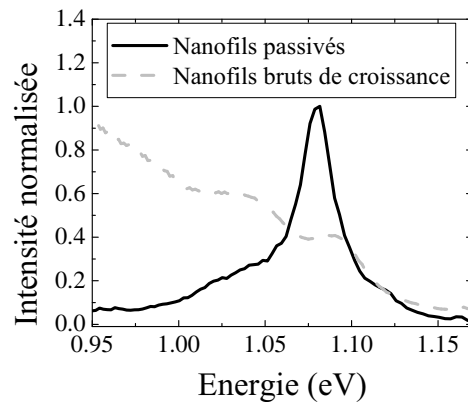
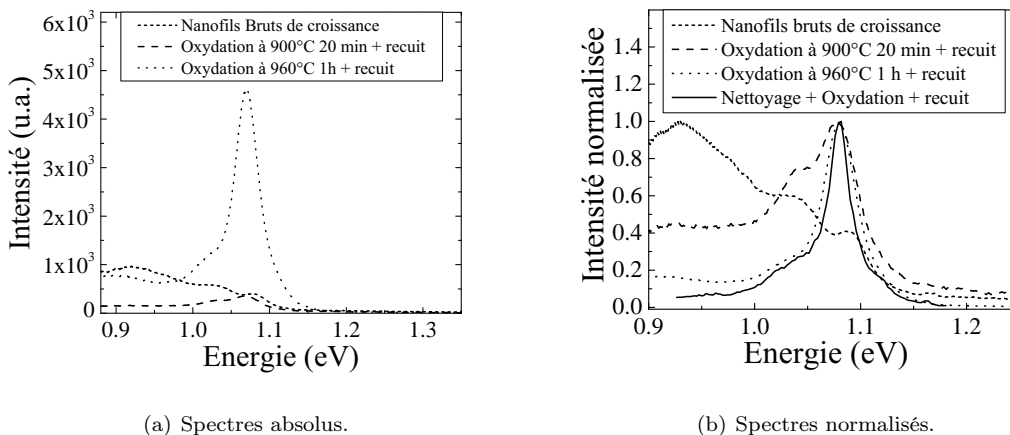


FIG. 3.12 – Spectres de photoluminescence à 10 K de nanofils de silicium catalysés par du cuivre. La luminescence de nanofils passivés est comparée à celle de nanofils bruts de croissance.

- après l'élimination du catalyseur avec l'eau régale, les nanofils sont oxydés à 900 C pendant 20 minutes et recuits de la même façon que les nanofils précédents sans avoir été nettoyés au préalable.

Ces deux oxydations conduisent à des épaisseurs d'oxyde différentes. La première, réalisée à 960 C, conduit à une épaisseur de l'ordre de 6 nm sur un substrat de silicium [100], la seconde, réalisée à 900 C, engendre une épaisseur d'oxyde de l'ordre de 1.5 nm.

Les spectres de photoluminescence des nanofils passivés par ces différents procédés sont reportés sur la figure 3.13.



(a) Spectres absolus.

(b) Spectres normalisés.

FIG. 3.13 – Spectres de photoluminescence de nanofils bruts de croissance et passivés. Les spectres sont obtenus à 10 K sous une excitation de $3 \cdot 10^4 \text{ W.cm}^{-2}$ par pulse laser.

La figure 3.13(a) compare la luminescence de nanofils bruts de croissance, oxydés à 900 C pendant 20 minutes et oxydés à 960 C pendant 1 heure, les recuits étant les mêmes pour les nanofils oxydés. Ainsi, cette figure nous donne accès à l'analyse de l'influence de l'épaisseur d'oxyde sur la luminescence, et il apparaît que l'intensité de luminescence augmente avec l'épaisseur d'oxyde.

De plus, la comparaison des spectres des nanofils bruts de croissance et faible-

ment oxydés montre qu'une faible épaisseur d'oxyde permet de réduire l'intensité de luminescence à basse énergie (<1 eV), indiquant que la luminescence à basse énergie des nanofils bruts de croissance proviendrait en partie de centres radiatifs de surface. Ces centres peuvent être liés à la présence de défauts de surface et à la présence de particules catalytiques en surface éliminées par l'eau régale.

La figure 3.13(b) présente quant à elle les spectres de luminescence normalisés pour chaque passivation, et montre notamment que l'étape de décontamination (CARO/SC1/SC2) effectuée avant l'oxydation conduit à une augmentation de l'intensité relative de la raie centrée à 1.08 eV par rapport à l'intensité à plus basse énergie. La corrélation entre l'augmentation de l'épaisseur d'oxyde et la diminution de l'intensité relative à basse énergie est bien visible.

Finalement, l'oxydation des nanofils donne naissance à une structure coeur-coquille permettant de réduire l'émission à basse énergie et améliore le rendement radiatif des nanofils proche du gap du silicium : une raie à 1.08 eV apparaît et prend de plus en plus d'importance à mesure que l'épaisseur de la coquille d'oxyde augmente et que l'on décontamine plus efficacement la surface des nanofils avant oxydation.

La passivation des états de surface est donc essentielle à l'observation de cette raie de luminescence que nous allons étudier plus en profondeur dans la suite de ce manuscrit.

3.4.2.3 Nanofils catalysés par de l'or

L'or est actuellement le catalyseur le plus utilisé pour la croissance de nanofils de silicium : les connaissances et la maîtrise des croissances sont plus abouties avec ce catalyseur. En particulier, le contrôle de la distribution en taille des nanofils (élément essentiel pour différencier les effets de surface de ceux de volume) est rendu possible par l'utilisation de colloïdes d'or [65].

Cependant, l'or est considéré par la communauté scientifique comme néfaste pour les propriétés électroniques des nanofils de silicium car il est à l'origine de pièges électroniques profonds sur lesquels les porteurs peuvent se recombinaisonner efficacement de façon non-radiative [68]. Ainsi, de nombreux groupes revendiquent l'utilisation de catalyseurs compatibles avec les technologies de la micro-électronique pour la croissance de nanofils dont les propriétés électroniques ne seraient pas altérées par une contamination provenant du catalyseur.

Ainsi, l'observation de la luminescence des nanofils obtenus grâce à ce catalyseur est un réel challenge technique dont les enjeux sont de permettre l'utilisation des connaissances acquises sur la croissance catalysée or pour l'étude des propriétés électroniques de systèmes unidimensionnels, ainsi que pour la réalisation de dispositifs très performants à base de nanofils.

Des résultats récents d'expériences EBIC (Electron Beam Induced Current) montrent que les propriétés électroniques de nanofils catalysés par de l'or et non-passivés sont gouvernées par les recombinaisons de surface, et l'effet de l'or semble négligeable devant l'influence de la surface [67]. Ces résultats encourageants confirment ceux issus des expériences de photoluminescence sur les nanofils catalysés par le cuivre, selon lesquelles l'état de la surface gouverne les propriétés de luminescence des nanofils. Ces mêmes résultats nous ont permis d'identifier les paramètres permettant d'optimiser la qualité de la surface des nanofils de façon à

observer une raie de luminescence intense centrée à 1.08 eV.

Les nanofils de silicium catalysés par des colloïdes d'or de 200 nm de diamètre ont donc été passivés (décontaminés, oxydés à 960 C pendant une heure, et recuits), et la figure 3.14 reporte les spectres de luminescence de ces nanofils avant et après passivation ainsi que le spectre de luminescence des nanofils catalysés par du cuivre.

La même raie de luminescence apparaît pour les nanofils obtenus avec les deux catalyseurs, une fois passivés.

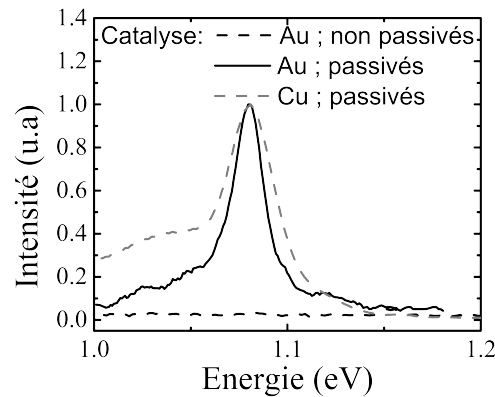


FIG. 3.14 – Comparaison des spectres de luminescence de nanofils catalysés par des colloïdes d'or de 200 nm avant et après passivation. Le spectre des nanofils catalysés par du cuivre est également représenté. Ces spectres, obtenus à 10 K pour une excitation de 1 μ J par pulse, sont intégrés sur le temps.

L'absence de luminescence des nanofils bruts de croissance catalysés par l'or pourrait être liée à la présence de particules métalliques sur les flancs du nanofils. Les étapes d'oxydation et de recuit peuvent conduire à l'élimination des impuretés de volume vers les surfaces via des phénomènes de diffusion, ces impuretés seraient ensuite rendues électroniquement inactives par encapsulation dans la coquille d'oxyde.

Ce résultat fort montre d'une part que les propriétés électroniques des nanofils catalysés par de l'or et par du cuivre sont similaires, et d'autre part que les propriétés électroniques des nanofils catalysés par de l'or ne semblent pas altérées par la contamination éventuelle d'atomes d'or. Enfin, il démontre encore - si besoin était - que les états de surface gouvernent les propriétés des nanofils. La maîtrise et le contrôle de la qualité électronique de la surface sont donc essentiels.

3.5 Présence d'un système de porteurs libres

3.5.1 Introduction

Les porteurs photogénérés au sein d'un nanofil peuvent se piéger sur des niveaux électroniques profonds ou se déplacer librement dans le cristal de silicium. Le comportement de la raie de luminescence d'un système électronique en fonction de la température et de la puissance d'excitation est caractéristique de sa nature et permet notamment de différencier la recombinaison d'un système de porteurs libres de celle d'un système piégé. Le comportement spectral des nanofils de silicium catalysés par du cuivre et passivés est reporté ci-dessous et met en évidence

la recombinaison d'un système de porteurs libres.

3.5.2 Effet de la température

La figure 3.15 montre l'évolution de la réponse spectrale en fonction de la température de consigne du cryostat pour une même puissance d'excitation. Lorsque la température augmente, l'intensité émise à des énergies inférieures à 1 eV décroît jusqu'à devenir quasi-nulle à température ambiante. La raie centrée à 1.08 eV voit quant à elle son intensité maximale décroître en même temps que sa largeur augmente.

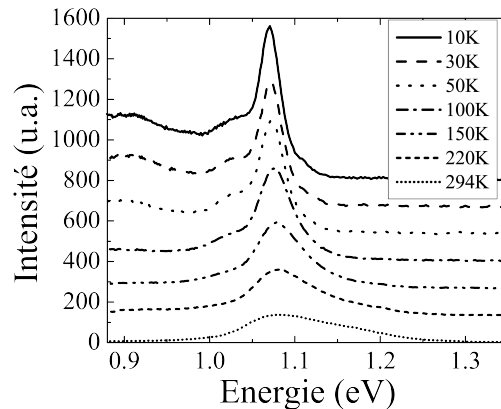


FIG. 3.15 – Spectres de photoluminescence de nanofils de silicium passivés pour différentes températures. L'excitation est de $1 \mu\text{J}$ par pulse. Pour plus de clarté l'origine des spectres est décalée.

L'intensité détectée à une certaine énergie est proportionnelle au nombre de photons émis, et donc au nombre de porteurs qui se recombinent à cette énergie. Par conséquent, la quantité de porteurs du système électronique correspondant à la raie centrée à 1.08 eV est proportionnelle à l'intensité intégrée de cette raie. La figure 3.16 représente l'évolution de l'intensité intégrée de la raie à 1.08 eV ainsi que l'évolution de l'intensité intégrée entre 0.87 et 0.97 eV en fonction de la température.

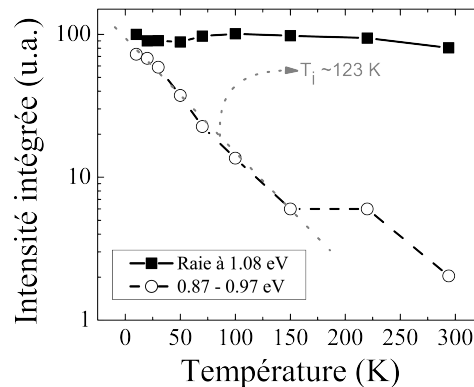


FIG. 3.16 – Intensités intégrées de la raie à 1.08 eV et entre 0.87 eV et 0.97 eV (représentant la partie basse énergie) en fonction de la température.

L'intensité intégrée de la bande de plus basse énergie décroît exponentiellement avec la température et se comporte typiquement comme un système de porteurs

piégés sur des défauts dont les niveaux électroniques forment une bande. En effet, l'agitation thermique apporte de l'énergie aux porteurs et permet ainsi d'ioniser les pièges. La température de piègeage mesurée ici est d'environ 120 K, et correspond à une énergie d'activation de 10 meV, cohérent avec la présence d'une large bande de niveaux électroniques.

Au contraire, l'intensité intégrée de la raie centrée à 1.08 eV est indépendante de la température. Ce comportement est surprenant car dans le cas d'une excitation continue, l'intensité liée aux recombinaisons radiatives des porteurs libres d'un semiconducteur diminue généralement quand la température augmente. Ce comportement est caractéristique d'un système électronique fortement confiné dans l'espace et où les mécanismes de recombinaison extrinsèques sont saturés.

Le nombre de porteurs du système électronique à l'origine de cette raie ne semble pas dépendre de la température, seule la distribution énergétique des porteurs est modifiée : l'élargissement de la raie correspond à un élargissement thermique corrélé à une distribution énergétique de porteurs du type Fermi–Dirac :

$$f^{FD}(\epsilon) = \left[1 - \exp\left(-\frac{\epsilon_F - \epsilon}{k_B T}\right) \right]^{-1} \quad (3.1)$$

où ϵ_F est le niveau de Fermi. La distribution énergétique des porteurs soumis à ce type de distribution évolue avec la température comme représenté sur la figure 3.17.

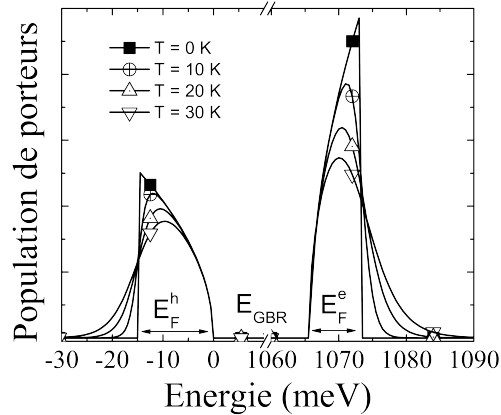


FIG. 3.17 – Distribution énergétique des populations d'électrons et de trous en fonction de la température d'un système d'électron-trou de densité $3.4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. La variation de l'énergie de gap en fonction de la température n'est ici pas prise en compte. E_{GBR} est l'énergie du gap renormalisé à 0 K.

Finalement, le comportement thermique de la raie de photoluminescence centrée à 1.08 eV correspond à celui d'un système électronique libre dont la distribution des porteurs est dictée par une distribution de Fermi–Dirac, alors que la luminescence à plus basse énergie a le comportement d'un système de porteurs piégés.

3.5.3 Effet de la puissance d'excitation

Les expériences de photoluminescence permettent de générer des porteurs chauds qui se refroidissent par émission de phonons jusqu'aux bords de bandes ou jusqu'à d'éventuels niveaux électroniques pièges au milieu du gap. En augmentant progressivement la puissance d'excitation, la quantité de porteurs photo-générés augmente.

L'évolution du spectre de luminescence permet alors d'observer le remplissage progressif des différents niveaux électroniques. L'évolution de la réponse spectrale des nanofils en fonction de la puissance d'excitation est reportée sur la figure 3.18.

Pour de faibles énergies d'excitation le spectre est dominé par la bande de basse énergie, puis, au fur et à mesure que la quantité de porteurs photo-générés augmente, la raie à 1.08 eV prend de plus en plus d'importance spectrale jusqu'à devenir finalement prédominante.

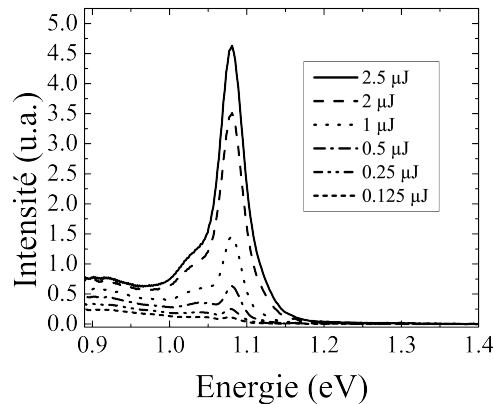


FIG. 3.18 – Spectres de photoluminescence obtenus à 10 K pour différentes puissances d'excitation. L'énergie par pulse est indiquée en légende.

Une compétition apparaît entre les états de basse énergie et le système électronique correspondant à la raie de luminescence centrée à 1.08 eV. Comme précédemment, l'intensité intégrée renseigne sur la répartition de la quantité de porteurs dans l'un ou l'autre des systèmes électroniques, et la figure 3.19 reporte les intensités intégrées de la raie centrée à 1.08 eV et de la bande de basse énergie (entre 0.87 et

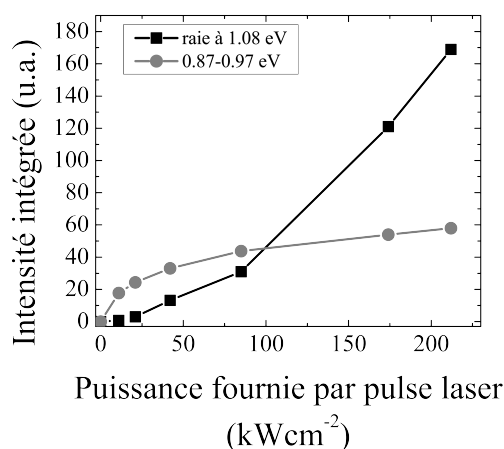


FIG. 3.19 – Évolution de l'intensité intégrée de la raie à 1.08 eV et de la bande de défauts entre 0.87 et 0.97 eV. L'intensité de la raie à 1.08 eV augmente d'autant plus rapidement que la raie basse énergie sature.

0.97 eV) en fonction de la puissance d'excitation optique. L'évolution de la quantité de porteurs dans chacun des systèmes électroniques peut ainsi être analysée.

La contribution à basse énergie sature rapidement au fur et à mesure que la quantité de porteurs photogénérés augmente. Cette saturation résulte d'une densité d'états finie liée à une quantité finie de pièges.

Au contraire, l'intensité intégrée de la raie à 1.08 eV augmente avec l'excitation optique, et ce, d'autant plus fortement que les états de basse énergie sont saturés. Ce comportement est cohérent avec un remplissage progressif des bandes de conduction et de valence, d'autant plus rapide que les niveaux sous le gap sont saturés : les porteurs peuplent préférentiellement les pièges de plus basse énergie avant de peupler les bandes de valence et de conduction.

3.5.4 Conclusion

L'étude du spectre de photoluminescence en fonction de la puissance d'excitation et de la température permet de différencier deux types de systèmes électroniques. Le système électronique dont l'émission radiative donne naissance à une raie centrée à 1.08 eV a un comportement caractéristique d'un système de porteurs libres dont la répartition énergétique des porteurs est soumise à une distribution de type Fermi-Dirac. Ce système ne peut cependant être observé que lorsque l'ensemble des pièges d'énergie inférieure est saturé⁶.

3.6 Nature du système électronique libre

3.6.1 Comparaison avec du silicium cristallin

La raie de recombinaison du système électronique libre de nanofils diffère de celle provenant de la recombinaison d'excitons libres observée pour un massif de silicium (cf figure 3.20).

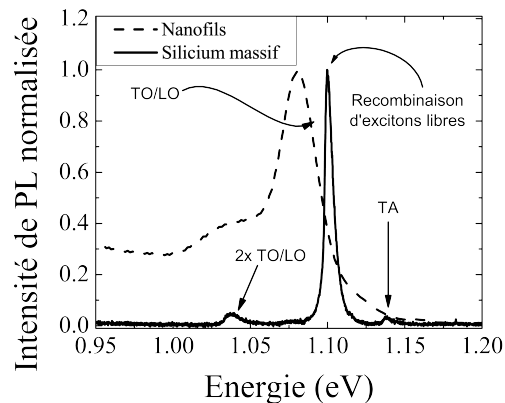


FIG. 3.20 – Spectres de luminescence obtenus à 10 K de nanofils de silicium (dans les conditions décrites en 3.13) et d'un silicium massif éclairé sous faible puissance optique. Les types de phonons correspondant à chaque recombinaison sont indiqués.

Une fois passivés, les nanofils présentent une raie de luminescence plus large et à plus basse énergie que celle d'une raie d'excitons libres. La figure 3.21 compare le spectre de luminescence d'un plasma $e-h$ d'une couche plane de silicium avec

⁶La présence de ces pièges de basses énergies empêche l'observation de la luminescence du système libre à très faible excitation, et la luminescence en mode continu (pour lequel la densité de puissance est faible comparée à celle du mode pulsé) ne permet pas l'observation de ce système.

le spectre de photoluminescence émis par des nanofils de silicium dans les mêmes conditions d'excitation : $1 \mu\text{J}$ par pulse pour un spot d'environ $500 \mu\text{m}$ de diamètre et la température de consigne du cryostat est de 10 K .

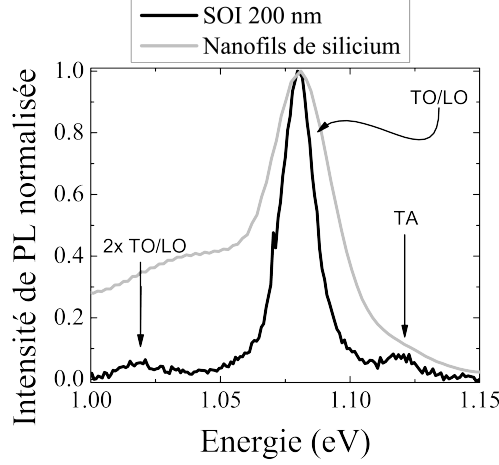


FIG. 3.21 – Spectres de luminescence obtenus à 10 K de nanofils de silicium et d'une couche mince de silicium de 200 nm d'épaisseur. La puissance d'excitation est de $1 \mu\text{J}$ par pulse. Les types de phonons correspondant à chaque recombinaison sont indiqués.

La position spectrale (1.08 eV) des deux raies est identique, ce qui indique que le système électronique au sein des nanofils serait un plasma dense $e-h$ [36, 39–43]. Cependant, le spectre d'émission des nanofils est plus large que celui d'un plasma $e-h$ confiné dans une couche plane de silicium. La réponse spectrale d'une phase dense d'électron-trou étant directement liée à sa densité et à la température du système électronique, les paramètres décrivant le système électronique des deux structures diffèrent.

3.6.2 Paramètres des phases denses

D'après la section 2.2.4, la raie d'émission d'un plasma $e-h$ est très bien décrite par le produit de convolution des densités d'états des trous et des électrons ($\rho_{e,h}(\epsilon)$), affectées de leurs distributions de Fermi-Dirac ($f_{e,h}^{FD}(\epsilon)$).

$$I(h\nu) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \rho_e(\epsilon) \rho_h(\epsilon - h\nu) f_e^{FD}(\epsilon) f_h^{FD}(\epsilon - h\nu) d\epsilon \quad (3.2)$$

Le modèle de la section 2.2.4 permet de décrire la renormalisation de l'énergie du gap en fonction de la densité de porteurs de la phase dense. Dans le cadre de ce modèle, la simulation du spectre d'émission d'un plasma dense $e-h$ est ajustée aux spectres expérimentaux de la figure 3.21. Les plasmas $e-h$ dont l'émission simulée décrit au mieux les spectres expérimentaux sont caractérisés par les paramètres suivants : une température de 20 K et une densité de $4.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pour le plasma de la couche plane, et une température de 50 K et une densité de $6.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pour le plasma des nanofils.

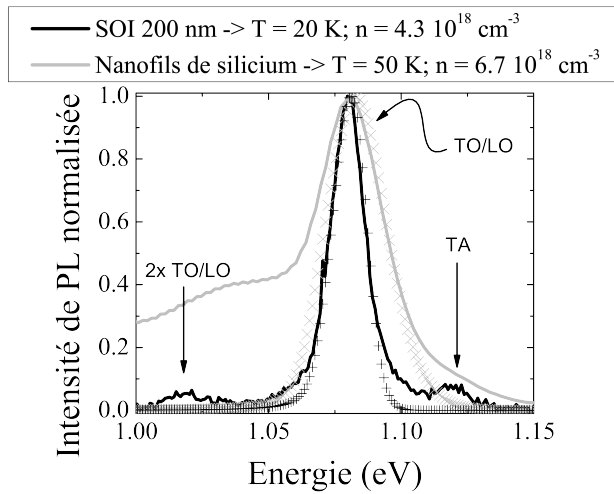


FIG. 3.22 – Comparaison des spectres de photoluminescence (courbes continues) de nanofils et de couches minces avec les simulations (croix) des spectres d’émissions de plasmas denses de densité $6.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et de $4.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, et dont les températures électroniques sont de 50 K et 20 K.

3.6.3 Conclusion et discussion

L’énergie de recombinaison des porteurs libres des nanofils de silicium coïncide avec celle d’un plasma $e-h$ d’une couche bidimensionnelle de silicium indiquant que le système électronique au sein des nanofils de silicium est également une phase dense $e-h$. À ce stade, il est important de préciser que l’observation de cette phase dense est synonyme d’une excellente qualité cristallographique des nanofils.

Cependant, l’excitation optique impulsionnelle induit une évolution temporelle du système électronique après le pulse laser, et les deux paramètres (densité et température) qui permettent de décrire le plasma $e-h$ dépendent du temps. La simulation de la recombinaison radiative des porteurs d’un plasma ne prend pas en compte la dynamique du système, et les valeurs issues de ces simulations doivent être interprétées comme des valeurs moyennes des paramètres du système électronique.

L’étude plus approfondie du plasma $e-h$ nécessite des expériences résolues en temps, et la suite de ce chapitre se consacre à cette étude temporelle.

3.7 Condensation du système électronique dans des nanofils de silicium

Dans les nanofils correctement passivés, les porteurs photogénérés condensent en un plasma dense d’électron-trou dont la recombinaison radiative donne lieu à une raie de luminescence dont le maximum d’intensité se situe à 1.08 eV (cf. Fig.3.23(a)). L’évolution temporelle de l’intensité radiative étant directement liée à la dynamique de recombinaison des porteurs, son étude permet l’analyse des mécanismes de recombinaison du système électronique. Cette partie s’intéresse à l’analyse temporelle du système électronique via des expériences de photoluminescence résolues en temps qui permettent d’étudier la dynamique de recombinaison des porteurs gouvernée par

une équation du type :

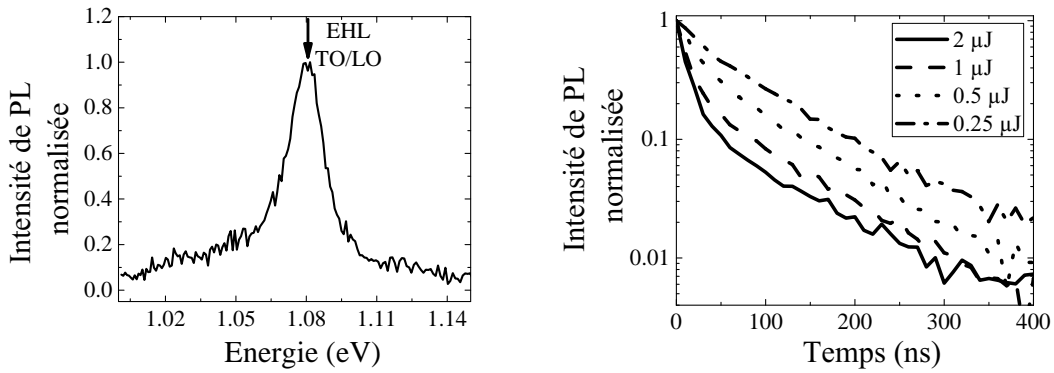
$$\frac{dN}{dt} = - \sum_i \gamma_i N, \quad (3.3)$$

qui décrit l'évolution temporelle du nombre de porteurs N se recombinant via l'ensemble des mécanismes i dont le taux de recombinaison est γ_i .

Afin de s'affranchir de la dispersion en taille, dans cette partie, l'étude porte sur les nanofils passivés obtenus par une catalyse à partir de colloïdes d'or et dont la luminescence a été présentée dans la section 3.4.2.3.

3.7.1 Déclin de luminescence

La figure 3.23(b) représente l'évolution temporelle de l'intensité émise à 1.08 eV pour différentes énergies d'excitation laser. Sur cette figure, deux régimes distincts apparaissent.



(a) Spectre de photoluminescence de nanofils de silicium de 200 nm de diamètre obtenu à 10 K pour une énergie de $1\mu\text{J}$ par pulse. Le spectre est intégré sur le temps.

(b) Dynamique de déclin de l'intensité émise à 1.08 eV pour différentes énergies d'excitation optique.

FIG. 3.23

Le premier régime apparaît aux temps courts (<80 ns) où la dynamique de recombinaison dépend de la puissance de pompe : le taux de recombinaison initiale (ie. la pente à l'origine) augmente avec l'excitation optique. Cette dépendance est caractéristique d'un mécanisme de recombinaison non-radiatif de type Auger pour lequel le taux de recombinaison augmente avec la densité du système électronique. Ce type de mécanisme gouverne généralement la dynamique de recombinaison des semiconducteurs à gap indirects. Deux types de mécanismes Auger sont généralement considérés [69] : le premier correspondant à la recombinaison d'une paire $e-h$ dont l'énergie est transférée à un troisième porteur (électron ou trou). On parle d'une recombinaison Auger bande à bande et le taux de recombinaison dépend alors quadratiquement de la densité de porteurs. Le taux de recombinaison du deuxième mécanisme, pour lequel l'énergie de recombinaison est transférée à un piège, a quant à lui une dépendance linéaire avec la densité de porteurs et la densité de pièges. Ainsi le nombre de porteurs se recombinant par unité de temps via un mécanisme Auger s'écrit $\gamma_{Auger}N$ avec $\gamma_{Auger} = \gamma_{A1}n^2$ pour le mécanisme Auger bande à bandes, et $\gamma_{Auger} = \gamma_{A2}n_i n$ pour des recombinaisons assistées par des pièges. N est le nombre de paires $e-h$, n leur densité et n_i la densité de pièges. Ainsi l'équation 3.3 gouvernant

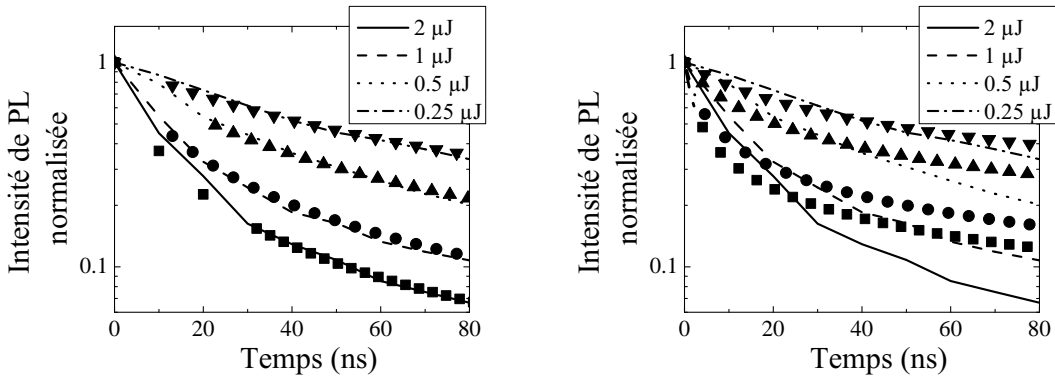
l'évolution du nombre de porteurs devient :

$$\frac{dN}{dt} = -\gamma_{A1}n^2.N \quad \text{resp.} \quad \frac{dN}{dt} = -\gamma_{A2}n_i n.N, \quad (3.4)$$

Dans le cas où le volume occupé par le système électronique est constant, ces équations ont pour solutions :

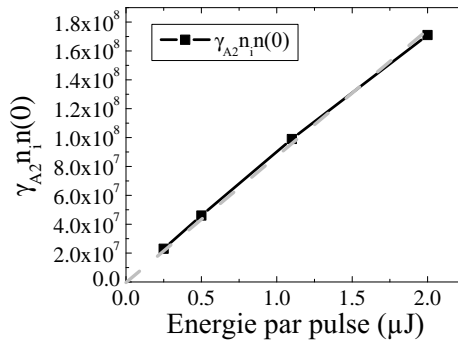
$$\frac{n(t)}{n(0)} = \frac{1}{\sqrt{1 + \gamma_{A1}n(0)^2t}} \quad \text{resp.} \quad \frac{n(t)}{n(0)} = \frac{1}{1 + \gamma_{A2}n_i n(0)t}. \quad (3.5)$$

Les figures 3.24(a) et 3.24(b) reprennent la dynamique de recombinaison de la figure 3.23(b) sur les 80 premières nanosecondes et les courbes représentées par les symboles sont les résultats de simulations de la dynamique de recombinaison calculées en utilisant l'équation 3.5 d'un effet Auger assisté par des pièges (figure 3.24(a)). L'accord entre ces simulations et les courbes expérimentales est excellent. Au contraire, les mécanismes Auger bande à bande (figure 3.24(b)) ne permettent pas de simuler convenablement la dynamique de recombinaison aux temps courts. La dynamique de recombinaison aux temps courts est donc gouvernée par des recombinaisons sur des pièges.



(a) Dynamique de recombinaison des porteurs selon un mécanisme de type Auger assisté par des pièges (symboles) pour différentes puissances d'excitation.

(b) Dynamique de recombinaison des porteurs selon un mécanisme de type Auger bande à bande (symboles) pour différentes puissances d'excitation.



(c) Évolution du facteur $\gamma_{A2}n_i n(0)$ extrait des simulations de la figure 3.24(a) en fonction de l'énergie d'excitation. La droite en pointillés ne sert que de guide pour montrer la dépendance linéaire.

FIG. 3.24

La figure 3.24(c) montre le lien de proportionnalité entre le facteur $\gamma_{A2}n_i n(0)$ et l'énergie d'excitation. La dépendance linéaire provient du lien de proportionnalité entre la densité de porteurs initialement créés $n(0)$ et l'énergie d'excitation.

Aux temps plus longs (>80 ns), le second régime est caractérisé par une décroissance exponentielle de l'intensité. La particularité de ce régime réside en ce que les temps caractéristiques du déclin (de l'ordre de 85 ns) sont indépendants de la puissance d'excitation. L'ordre de grandeur de la densité électronique étant largement supérieure à 10^{17} cm $^{-3}$ (ce point sera précisé dans la section suivante), le mécanisme de recombinaison le plus rapide reste de type Auger dont le taux de recombinaison dépend de la densité de porteurs. La décroissance exponentielle du nombre de porteurs liée à un taux de recombinaison constant indique que le système électronique évolue alors à densité constante, seul son volume diminue. L'équation 3.4 devient :

$$\frac{dV}{dt} = -\gamma_{A2}n_i nV. \quad (3.6)$$

La figure 3.23(b) indique que les temps de déclin sont indépendants de la puissance d'excitation. Par conséquent, la densité constante du système électronique est indépendante de la puissance d'excitation et de la densité initiale de porteurs. Ainsi, le système électronique est un plasma dense dont la densité décroît depuis la densité initiale - qui dépend de l'excitation optique - jusqu'à une densité limite n_0 à partir de laquelle la recombinaison des porteurs n'entraîne plus de diminution de la densité mais du volume occupé par le système électronique. Tout au long de son évolution, le système électronique voit son taux de recombinaison gouverné par un mécanisme Auger où l'énergie de recombinaison d'une paire $e-h$ est transférée à un piège. Les études de photoluminescence résolues en temps sur des couches bidimensionnelles de 190 nm d'épaisseur de silicium ont montrées le même comportement temporel du système électronique [40, 41].

À ce stade, il est impossible de déterminer l'origine de ces pièges, et plus précisément, il reste difficile de discriminer leur nature volumique ou surfacique.

3.7.2 Analyse temporelle du profil de raie

Le profil et la position de la raie de luminescence d'un plasma d'électron-trou étant directement liés à sa densité et sa température électronique, l'évolution temporelle du spectre d'émission est corrélée à la dynamique de ces paramètres. La figure 3.25 reporte les spectres de photoluminescence (courbes continues) de nanofils de silicium de 200 nm de diamètre sur différentes fenêtres temporelles (l'origine des temps est définie à partir du pulse laser). La raie très large aux temps courts ($t < 30$ ns) s'affine rapidement pour atteindre un profil stable après 100 ns.

D'après la section 2.2, la simulation du profil de la raie d'émission d'un plasma $e-h$ (carrés noirs) ajustée sur les spectres expérimentaux permet d'accéder aux paramètres du système électronique : sa température et sa densité. Le modèle exposé par Störmer et Martin [48] permet de décrire la partie basse énergie des spectres de photoluminescence.

Pour mémoire : le mécanisme Auger fournit l'énergie de recombinaison d'une paire $e-h$ à un troisième porteur et crée ainsi des états intermédiaires (des lacunes dans la mer d'électrons) dont la durée de vie est d'autant plus courte que ces états sont proches des bords de bandes. La durée de vie finie de ces états induit un élargissement des niveaux énergétiques d'autant plus important que ces états sont proches des bords de bandes (cf section 2.2.6).

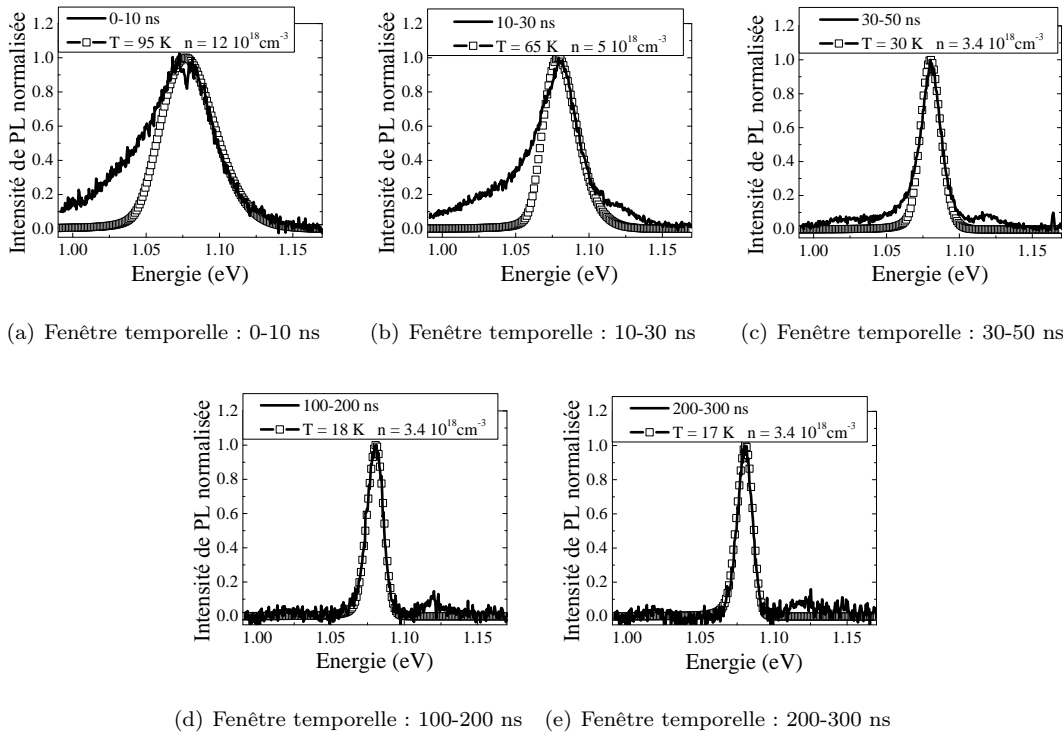


FIG. 3.25 – Spectres de photoluminescence résolus en temps de nanofils de silicium de 200 nm de diamètre (traits pleins). L'excitation laser est de $1 \mu\text{J}$ par pulse, et la température de consigne du cryostat est de 10 K. Les simulations des spectres d'émission d'un plasma $e-h$ dont les paramètres sont indiqués en insert sont représentées en carrés noirs.

Ce modèle décrit extrêmement bien l'élargissement observé à basse énergie par la prise en compte de recombinaisons Auger bandes à bandes⁷ lorsque le système est stable (après 80 ns). Cependant, il ne prend pas en compte la variation temporelle de la densité ni celle du taux de recombinaison Auger, et ne permet pas de décrire les états de basse énergie des spectres de photoluminescence aux temps courts où la densité de porteurs, et donc le taux de recombinaison Auger varient rapidement (cf. Fig. 3.23(b)).

La valeur moyenne de la température et de la densité du système électronique peuvent toutefois être extraites de ces simulations et la figure 3.26 montre l'évolution de ces paramètres "moyens" en fonction du temps. La densité initialement très élevée ($12 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) décroît rapidement jusqu'à atteindre une valeur stable proche de $3.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ qui correspond à la densité d'un liquide $e-h$ qui est la phase condensée thermodynamiquement stable à basse température ($< 30 \text{ K}$). La température électronique suit la même évolution : partant d'une valeur initiale proche de 95 K, elle décroît rapidement grâce au refroidissement cryogénique jusqu'à une valeur de 18 K proche de la valeur de consigne du cryostat (10 K). Les valeurs de ces deux paramètres "loin" du pulse laser sont stables et cohérentes avec la présence d'une phase liquide stable. Ces résultats sont en parfait accord avec l'analyse des courbes de déclin faite précédemment.

⁷Les résultats de la section précédente selon lesquelles la dynamique de recombinaison est gouvernée (aux temps courts) par des mécanismes Auger assistés par des pièges ne signifie pas qu'il n'y a pas de recombinaison Auger bande à bande, mais seulement que ces dernières ne déterminent pas la dynamique du système électronique.

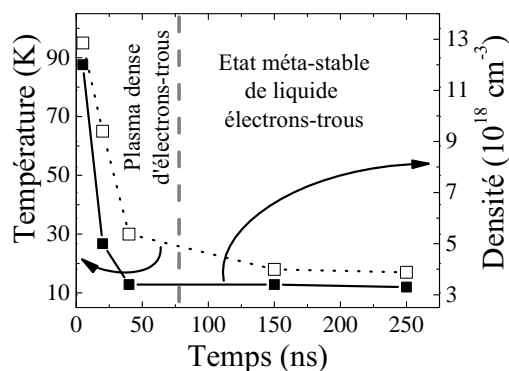


FIG. 3.26 – Évolution temporelle de la densité et de la température du système électronique.

La figure 3.27 synthétise le comportement temporel de la phase dense d'un nanofil.

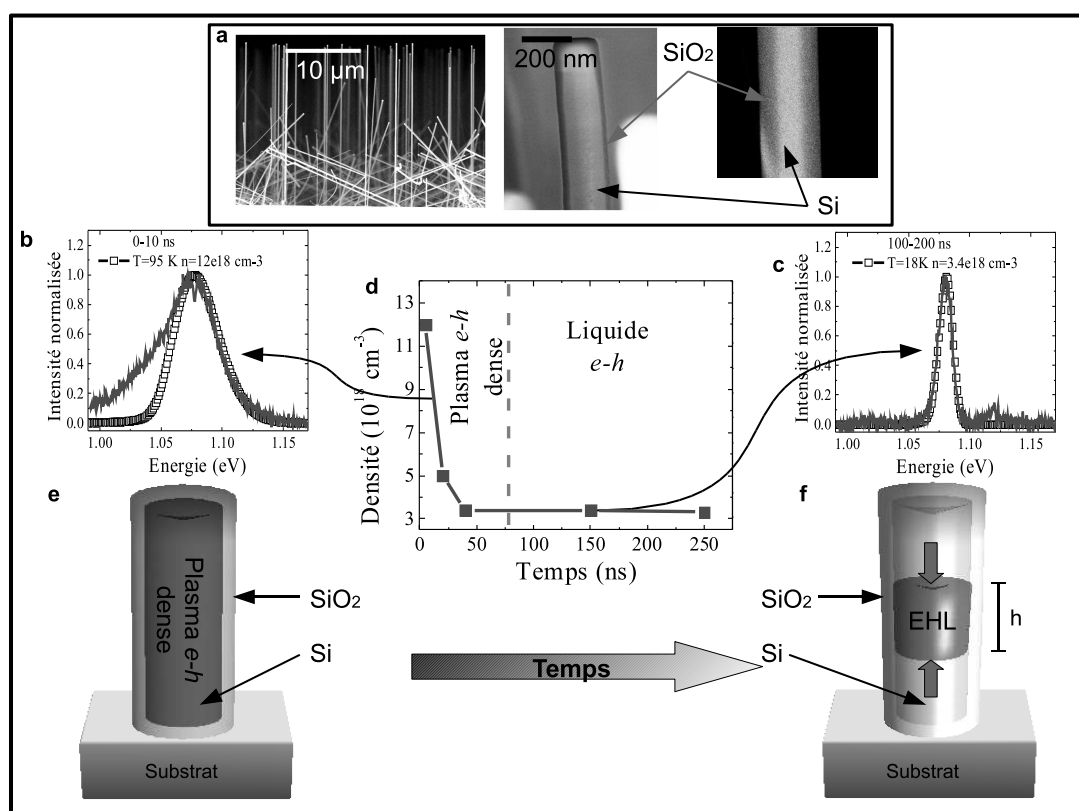


FIG. 3.27 – **a** Images MEB de nanofils : (gauche) Vue de profil de nanofils de $25\ \mu\text{m}$ de long et de $200\ \text{nm}$ de diamètre, (milieu et droite) Nanofils coeur-coquille Si-SiO₂. **b** et **c** : (courbes continues) Spectres résolus en temps acquis sur les fenêtres temporelles : $0\text{--}10\ \text{ns}$ et $100\text{--}200\ \text{ns}$ après le pulse laser. (Carrés noirs) Spectres d'émission simulés d'un plasma $e\text{-}h$ dont les paramètres sont indiqués en insert. L'ajustement des paramètres du plasma permet de faire coïncider les spectres d'émission simulés avec les spectres expérimentaux pour chaque fenêtre temporelle, et donne accès à l'évolution temporelle de la densité et de la température du plasma $e\text{-}h$. **d** : Dépendance temporelle de la densité du plasma $e\text{-}h$. Après $50\ \text{ns}$, le système atteint la densité d'un liquide $e\text{-}h$ à partir d'où la densité reste constante. **e** : Représentation schématique du système électronique qui est initialement un plasma dense occupant tout le volume du nanofil. La recombinaison des porteurs engendre une réduction de la densité du plasma jusqu'à atteindre la densité du liquide $e\text{-}h$. **f** : Ensuite, seul le volume occupé par le liquide $e\text{-}h$ décroît au cours du temps.

Le mécanisme Auger assisté par des pièges gouverne le taux de recombinaison du système électronique, cependant, aux vues des densités estimées, les porteurs peuvent également se recombiner via un mécanisme Auger bande à bande. Le modèle utilisé pour décrire les états de basses énergies garde ici tout son sens.

Analyse des spectres larges aux temps courts Les spectres de luminescence acquis à moins de 80 ns du pulse correspondent à l'émission d'un plasma dont les paramètres évoluent rapidement. Idéalement, pour rendre compte de ce phénomène, la simulation de ces spectres correspondrait à une superposition des spectres d'émissions de plasmas dont les paramètres sont décrits par une distribution temporelle. Le choix de la distribution n'étant pas trivial, nous nous sommes restreints à la superposition des émissions de deux plasmas $e-h$. La figure 3.28 montre un excellent accord entre la simulation et le spectre expérimental, et permet de supposer que le système est initialement bien plus dense ($\sim 22 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) que ne l'indiquent les résultats de l'étude précédente.

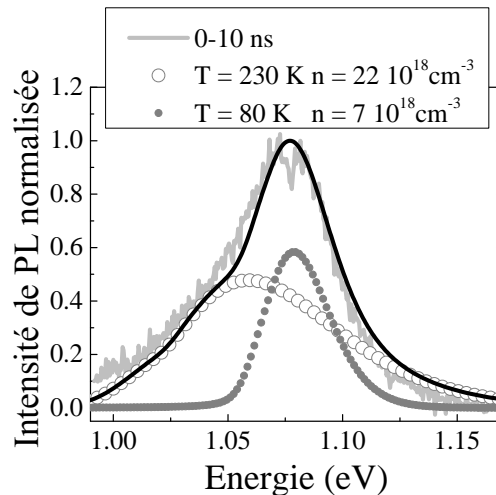


FIG. 3.28 – Spectre de photoluminescence des nanofils de silicium de 200 nm de diamètre (courbe gris clair) acquis sur les 10 premières nanosecondes après le pulse laser. La courbe noire correspond à la superposition des spectres d'émission de deux plasmas $e-h$ décrits par les symboles gris foncés, et dont les paramètres sont indiqués en insert, coïncide avec le spectre expérimental.

3.8 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons montré que les nanofils obtenus par croissance CVD luminescent à basse énergie ($<1 \text{ eV}$) lorsqu'aucun traitement de surface n'est effectué. La passivation des états de surface par des procédures de nettoyage suivies d'une oxydation et d'un recuit forming-gas conduit à l'observation d'une raie de photoluminescence centrée à 1.08 eV, qui correspond à la recombinaison de porteurs libres d'une phase dense : le plasma $e-h$. Ainsi, les états de surface gouvernent les propriétés électroniques des nanofils bruts de croissance, et leur passivation est essentielle pour étudier les propriétés volumiques des nanofils.

L'observation du même système électronique libre dans des nanofils catalysés par de l'or et par du cuivre laisse supposer qu'une fois passivés les nanofils ont des propriétés électroniques similaires, et permet de profiter de la maîtrise des procédés

de croissance assistés par l'or pour étudier plus en détails les propriétés électroniques de ces objets.

Les études de photoluminescence résolues en temps permettant l'étude de la dynamique des porteurs photo-générés ont mis en évidence la condensation du système électronique en un plasma $e-h$ dont la densité initiale est directement liée à la puissance de pompe. Les recombinaisons non-radiatives des porteurs se font via un mécanisme Auger sur des pièges (dont la nature sera discuté dans la section suivante) qui gouverne la dynamique de recombinaison des porteurs et via des recombinaisons Auger bande à bande. Ces deux mécanismes de recombinaison induisent une décroissance rapide de la densité jusqu'à celle du liquide $e-h$ à partir de laquelle le système électronique reste stable. La recombinaison des porteurs n'engendre alors qu'une réduction du volume occupé par la goutte de liquide. La figure 3.27 résume l'évolution du système électronique.

Les propriétés électroniques de volume du liquide $e-h$ étant directement liées à sa densité, elles sont invariantes du massif jusqu'aux nanofils. L'influence de la surface peut alors être étudiée via la modification du ratio surface/volume. L'étude quantitative de l'influence de la surface fait l'objet du chapitre suivant.

Enfin, l'observation de la raie de recombinaison d'un système de porteurs libres renseigne sur l'énergie du gap, et le dernier chapitre se consacrera à l'étude de l'évolution de l'énergie du gap au fur et à mesure que les nanofils seront oxydés jusqu'à des tailles quantiques.

Chapitre 4

Recombinaison de surface

4.1 Introduction

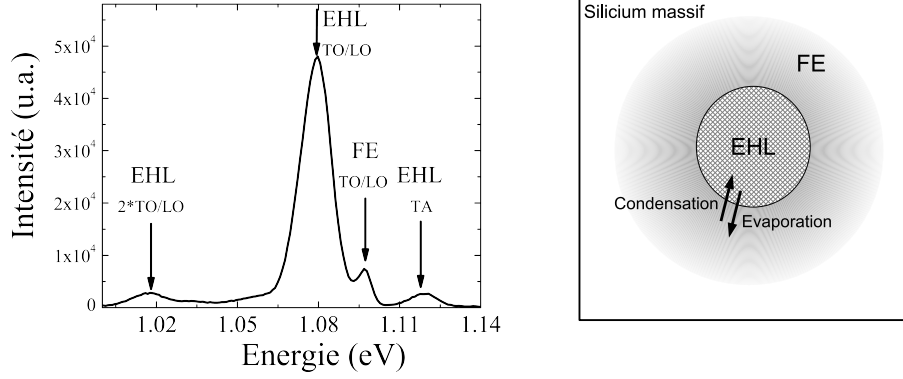
Le fort rapport surface/volume apparaît comme l'une des propriétés essentielles des nano-objets. Naturellement le rôle et l'influence de la surface sur les propriétés des nanofils augmentent au fur et à mesure que leur rayon diminue : une compétition apparaît entre phénomènes de volume et de surface.

D'un point de vue cristallographique, la surface est une rupture du réseau cristallin et les liaisons entre les atomes de surface et leur environnement en tant que défauts du réseau périodique donnent naissance à de nouveaux états électroniques dont les propriétés (niveau énergétique, section de capture, etc...) sont directement liées à la nature de ces liaisons : liaisons pendantes, liaisons Si-H, liaisons Si-O, etc... Certains états, lorsqu'ils se situent sous le gap, offrent une nouvelle voie de recombinaison aux paires $e-h$: ce sont les mécanismes de recombinaison de surface. Le contrôle de la surface et la maîtrise de son influence sur les propriétés électroniques des nanofils apparaissent comme un pas essentiel vers la concrétisation des applications auxquelles sont voués les nanofils (en tant que capteurs, ils devront être sensibles à un changement d'environnement, alors que pour des nano-transistors, la surface ne devra pas générer d'états sous le gap).

Cette partie est dédiée à l'étude et la caractérisation des mécanismes de recombinaison de surface. Le contrôle de la distribution des dimensions radiales des nanofils, obtenu grâce à la croissance catalysée par des colloïdes d'or, sera utilisé pour différencier les mécanismes de volume de ceux de surface. L'observation d'un système électronique stable (le liquide $e-h$) au sein des nanofils va permettre d'observer les effets de surface par comparaison avec le comportement de cette phase dans un massif, où la surface n'a que peu d'influence. Ainsi, l'étude des mécanismes de recombinaison liés au volume sera suivie d'une étude de l'influence de la surface qui aboutira à la mesure d'un critère de qualité électronique de l'interface.

4.2 Recombinaison de volume : le silicium massif

Dans nos conditions expérimentales (10 K, 1 μ J par pulse), le spectre de photoluminescence d'un échantillon de silicium massif présente les raies caractéristiques de la recombinaison d'excitons libres et d'une phase liquide d'électron-trou (cf. figure 4.1(a)). La goutte de liquide est en équilibre avec une phase gazeuse d'excitons qui l'entoure (cf figure 4.1(b)). Des échanges de particules se font entre ces deux phases : les porteurs gazeux peuvent condenser (condensation) et les porteurs de la phase liquide peuvent s'évaporer vers la phase gazeuse (évaporation). La dynamique de



(a) Spectre du silicium massif obtenu à 10 K sous une énergie de 1 μJ par pulse. Les différentes raies sont attribuées à la présence d'une phase condensée ainsi que d'une phase gazeuse d'excitons libres. Le type de phonon correspondant à chaque recombinaison est également indiqué.

(b) Schéma d'une goutte de liquide d'électron-trou au milieu d'un gaz d'excitons libres échangeant des particules.

FIG. 4.1 – Spectre de photoluminescence du silicium massif accompagné de l'interprétation microscopique du système électronique.

recombinaison des porteurs dépend de ce couplage entre les deux phases. Le modèle proposé par Hensel, Phillips and Rice [70] puis étendu par Westervelt [71] permet de prendre en compte ces phénomènes d'échange dans les équations régissant la dynamique de recombinaison via l'ajout de deux termes couplant la dynamique de recombinaison des porteurs de la phase gazeuse à celle de la phase liquide :

$$\frac{dN_{EHL}}{dt} = -\frac{N_{EHL}}{\tau_{EHL}} + \alpha N_{EHL}^{2/3} - \beta T^2 N_{EHL}^{2/3} N_{FE}/V \quad (4.1)$$

$$\frac{dN_{FE}}{dt} = -\frac{N_{FE}}{\tau_{FE}} - \alpha N_{EHL}^{2/3} + \beta T^2 N_{EHL}^{2/3} N_{FE}/V, \quad (4.2)$$

où N_{EHL} et N_{FE} sont les quantités de porteurs dans les phases EHL et FE comprises dans le volume V . τ_{EHL} , et τ_{FE} sont respectivement les temps effectifs de déclin des porteurs dans chacune des phases. α et β sont respectivement les paramètres de l'évaporation et de la condensation des excitons libres.

Les figures 4.2 reportent les courbes de déclin de l'intensité de luminescence provenant de la recombinaison d'excitons libres et du liquide $e-h$ pour différentes puissances (0.5, 1 et 2 μJ) et différentes températures (7.5, 10 et 15 K). Les simulations de la dynamique de déclin issues du modèle décrit par les équations 4.1 et 4.2 coïncident avec les courbes expérimentales pour les valeurs des différents paramètres : $\alpha = 2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, $\beta = 5 \times 10^{-12} \text{ m}^{-3}$ et $V = 2.9 \times 10^{-9} \text{ m}^{-3}$. Une énergie d'excitation par pulse de 1 μJ correspond à un nombre de porteurs initialement photogénérés de 1.8×10^{10} .

La simulation de la dynamique de déclin résultant des équations 4.1 et 4.2 conduit ainsi aux valeurs des temps de recombinaison des porteurs de chaque phase : $\tau_{EHL} = 205 \text{ ns}$ et $\tau_{FE} = 350 \text{ ns}$ pour lesquelles les courbes simulées coïncident avec les courbes expérimentales (cf figure 4.2). Le temps caractéristique de la recombinaison des porteurs en phase liquide (205 ns) correspond au temps de recombinaison de mécanismes non radiatifs de type Auger. La bonne qualité cristallographique du silicium massif et le rôle négligeable de la surface permettent de supposer qu'il s'agit d'un mécanisme Auger bandes à bandes.

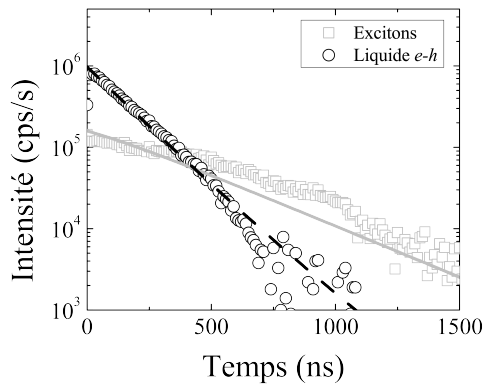
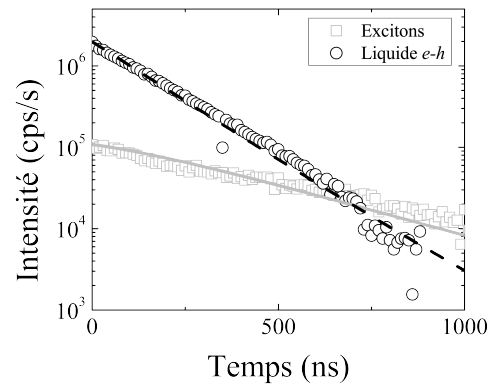
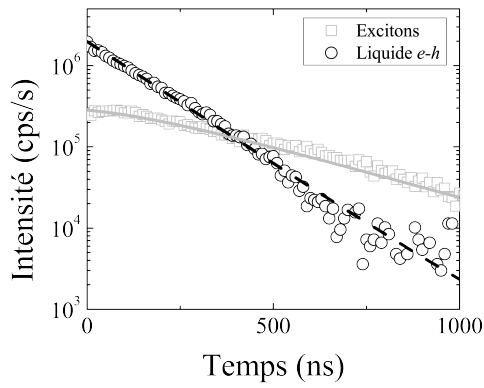
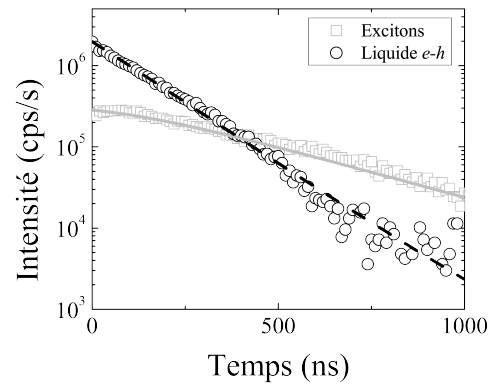
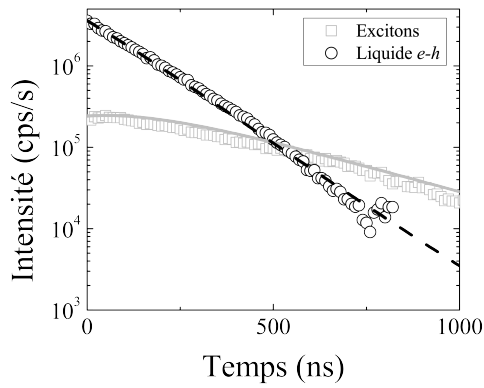
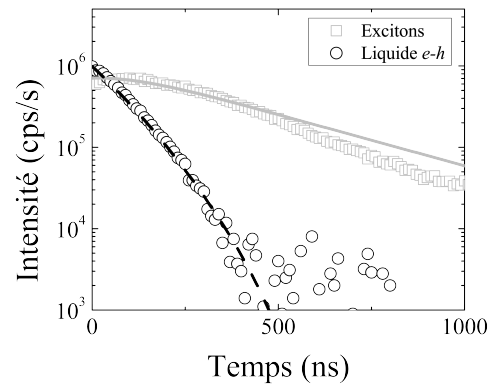
(a) $T = 10 \text{ K}$, $E_{pulse} = 0.5 \mu\text{J}$ (b) $T = 7.5 \text{ K}$, $E_{pulse} = 1 \mu\text{J}$ (c) $T = 10 \text{ K}$, $E_{pulse} = 1 \mu\text{J}$ (d) $T = 10 \text{ K}$, $E_{pulse} = 1 \mu\text{J}$ (e) $T = 10 \text{ K}$, $E_{pulse} = 2 \mu\text{J}$ (f) $T = 15 \text{ K}$, $E_{pulse} = 1 \mu\text{J}$

FIG. 4.2 – Courbes expérimentales et simulées de la dynamique de déclin de l'intensité des raies de luminescence correspondant à la recombinaison des phases FE et EHL pour les conditions de température et d'excitation indiquées en légendes.

4.3 Recombinaisons de surface

4.3.1 Influence de la surface sur le taux de recombinaison

Selon la nature des liaisons créées entre les atomes de surface et leur environnement, des états électroniques peuvent apparaître dans le gap du silicium fournissant de nouvelles voies de recombinaison aux porteurs : ce sont des recombinaisons de surface. L'évolution du nombre de porteurs dans une goutte de liquide $e-h$ peut alors s'écrire comme la somme d'un terme correspondant aux recombinaisons via des mécanismes de volume et un terme correspondant aux recombinaisons via des mécanismes de surface :

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau_{vol}} - \frac{N}{\tau_{surf}}, \quad (4.3)$$

où N est le nombre de paires de porteurs et τ_{vol} et τ_{surf} sont les temps caractéristiques des recombinaisons associées aux mécanismes de volume et de surface. Ainsi, la quantité de porteurs qui se recombinent en surface par unité de temps et de surface peut être écrite comme un flux \vec{j}_{surf} de particules qui disparaissent à la surface. Deux régimes peuvent alors être envisagés selon que la diffusion des porteurs - provoquée par la perte de porteurs en surface - est négligeable ou pas. Dans la suite, la diffusion sera considérée comme un phénomène extrêmement rapide en comparaison des temps typiques des recombinaisons¹.

Une analyse statistique de la recombinaison via des états intermédiaires menée par Shockley, Read [72] et Hall [73] permet de définir la vitesse de recombinaison de surface (VRS) notée S qui représente la vitesse moyenne des porteurs qui se recombinent en surface. Le flux de porteurs \vec{j}_{surf} défini précédemment s'écrit alors comme le produit de la densité de porteurs à la surface par la VRS : $S.n_{surf}$ et le nombre de porteurs se recombinant par unité de temps à la surface d'une goutte de liquide $e-h$ occupant un volume V et ayant une surface σ s'écrit : $S\sigma.n_{surf}$. L'équation 4.3 devient :

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau_{vol}} - \sigma.S.n_{surf}, \quad (4.4)$$

Au chapitre précédent, nous avons vu que le système électronique condense en une phase liquide de densité constante n_0 . Le nombre N de porteurs peut s'écrire : $N=V.n_0$ et la densité de porteurs à la surface vaut $n_{surf}=n_0$ ce qui permet d'obtenir l'équation :

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{V}{\tau_{vol}} - \sigma.S, \quad (4.5)$$

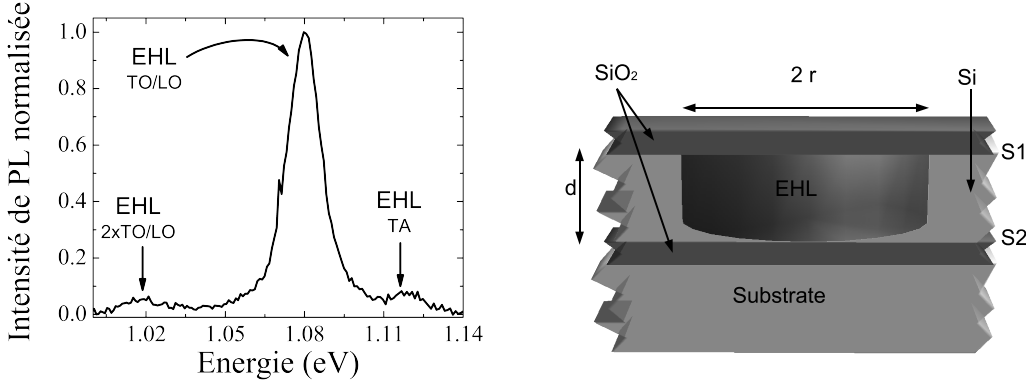
où τ_{vol} est le temps de recombinaison "de volume".

4.3.2 Recombinaison de surface pour une couche de silicium de 100 nm d'épaisseur

Dans nos conditions expérimentales, le spectre de photoluminescence d'une couche mince de silicium ne présente que la raie d'émission d'un liquide $e-h$ (cf. figure 4.3(a)). Le phénomène de condensation est fortement accentué par le confinement spatial des porteurs et l'évaporation de porteurs depuis la goutte vers une phase d'excitons libres est négligeable. Il est de plus raisonnable de penser qu'une

¹À cette température (10 K) le coefficient de diffusion des porteurs est d'environ $D \sim 0.23 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, et la longueur caractéristique de la diffusion est celle du rayon ($\sim 100\text{nm}$), ainsi le temps typique de la diffusion radiale est de l'ordre de $\tau_{diff} \sim \frac{R^2}{D} \sim 4 \times 10^{-10} \text{ s} \ll \tau_{eff}^{EHL}$

seule goutte est créée dans la couche, compte tenu de la densité de porteurs photogénérés par chaque pulse laser sur un spot de rayon $R \approx 1$ mm dans une couche d'épaisseur $d \approx 100$ nm : $n_{init} = \frac{E/pulse}{h\nu} \frac{1}{\pi d R^2} > 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, largement supérieure à la densité du liquide. La figure 4.3(b) donne une représentation schématique du système électronique condensé en une goutte de liquide $e-h$ confinée spatialement entre deux interfaces d'oxyde de silicium. Les différents paramètres géométriques de la structure y sont également définis.



(a) Spectre d'une couche de SOI de 100 nm d'épaisseur obtenu à 10 K pour une énergie de $1 \mu\text{J}$ par pulse. Les différentes raies sont attribuées à la présence de porteurs en phase liquide recombinant à l'aide de différents phonons.

(b) Vue schématique d'une goutte de liquide $e-h$ dans une couche de silicium encapsulée entre deux interfaces de SiO_2 .

FIG. 4.3 – Spectre de photoluminescence d'une couche de silicium de 100 nm accompagnée de l'interprétation microscopique du système électronique.

Les couches de silicium sont obtenues à partir de structures de SOI. La couche possède deux interfaces : une supérieure qui peut être directement modifiée par des traitements physico-chimiques et une interface 'enterrée' qui est protégée par la couche de silicium et le substrat. Ainsi, les deux interfaces peuvent correspondre à deux VRS différentes. Par conséquent, le terme de surface de l'équation 4.5 pourra s'écrire comme la somme de deux termes liés aux VRS $S1$ et $S2$ des deux interfaces. L'équation 4.5 s'écrit dans ce cas :

$$2\pi dr \frac{dr}{dt} = -\frac{\pi dr^2}{\tau_{vol}} - \pi r^2 \cdot (S1 + S2), \quad (4.6)$$

où le rayon r est le seul paramètre géométrique de la goutte évoluant en fonction du temps. Cette équation peut se réécrire :

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{r}{2\tau_{vol}} - \frac{r \cdot (S1 + S2)}{2d}, \quad (4.7)$$

où le temps caractéristique lié aux recombinaisons de surface vaut :

$$\tau_{surface} = \frac{d}{S1 + S2} \quad (4.8)$$

La figure 4.4 montre le déclin de l'intensité de la raie de photoluminescence du liquide $e-h$ au sein d'une couche fine pour deux passivations différentes de l'interface supérieure. La passivation initiale correspond à une oxydation thermique réalisée dans une salle blanche ultra propre (LETI) et nous supposons que sa VRS est

identique à celle de l'interface inférieure. La passivation 1, réalisée dans notre laboratoire, correspond à une oxydation thermique d'une heure sous 10 mbar d'oxygène à 960°C suivie d'un recuit d'une heure à pression atmosphérique de forming-gas (H_2/N_2 :5%/95%) à 960°C. L'interface inférieure est supposée ne pas être modifiée par ce traitement.

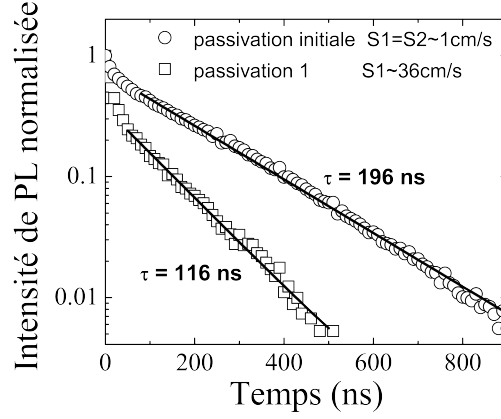


FIG. 4.4 – Courbes de déclin de l'intensité à 1.08 eV d'une couche de silicium passivée par deux méthodes différentes obtenues à 10 K pour une énergie de 1 μ J par pulse.

Les temps de déclin effectifs de l'intensité sont respectivement de 196 ns pour la passivation initiale et de 116 ns pour la passivation 1. Le temps caractéristique des recombinaisons de surface s'écrit :

$$\tau_{surface} = \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_{vol}} \right)^{-1} \quad (4.9)$$

où τ_{vol} est supposé être identique au τ_{EHL} mesuré pour un massif de silicium. Les temps de recombinaison de surface valent alors respectivement 4.46 μ s et 267 ns. L'expression 4.8 liant le temps de recombinaison de surface au VRS permet d'obtenir les valeurs $S1 = S2 \approx 1.1 \text{ cm.s}^{-1}$ pour la passivation initiale. Cette valeur permet finalement de déterminer la VRS correspondant à la passivation 1 : $S1 \approx 36.3 \text{ cm.s}^{-1}$.

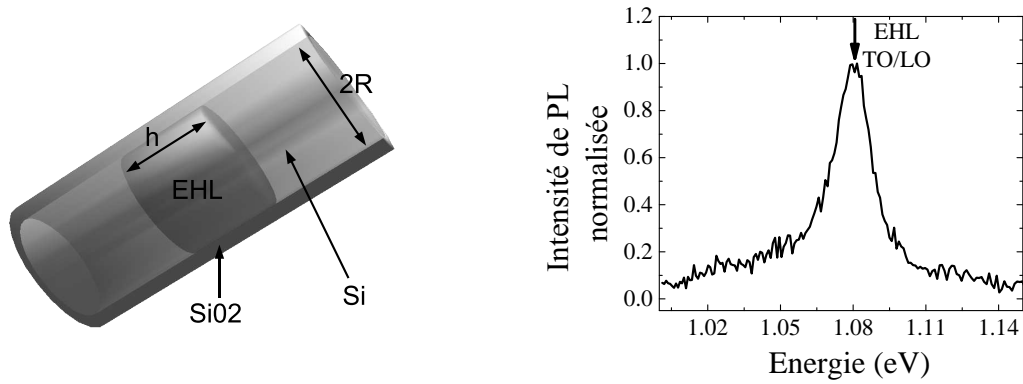
4.3.3 Recombinaison de surface pour des nanofils de silicium

De même que pour une couche fine, les spectres de photoluminescence de nanofils de silicium ne possèdent pas de raie correspondant à la recombinaison d'excitons libres (cf. figure 4.5(b)). Le confinement spatial des porteurs dans le fil accroît la capacité qu'a le système électronique à condenser rendant le phénomène d'évaporation de la goutte négligeable. La figure 4.5(a) schématise le système électronique stabilisé sous forme de liquide électron-trou. Les paramètres géométriques définis sur cette figure permettent de réécrire l'équation 4.5 :

$$\pi R^2 \frac{dh}{dt} = - \frac{\pi h R^2}{\tau_{vol}} - 2\pi R h S1, \quad (4.10)$$

où $S1$ est la VRS liée à l'interface de la structure coeur-coquille². La hauteur du cylindre occupé par la goutte h est le seul paramètre géométrique dépendant du

²Il s'agit d'une VRS moyennée pour l'ensemble des facettes des nanofils



(a) Représentation d'une goutte de liquide $e-h$ au sein d'un nanofil.

(b) Spectre de photoluminescence de nanofils de silicium de 200 nm de diamètre obtenu à 10 K pour une énergie de $1\mu\text{J}$ par pulse.

FIG. 4.5

temps. Cette équation devient finalement :

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{h}{\tau_{vol}} - \frac{2h.S1}{R}, \quad (4.11)$$

et le temps caractéristique des recombinaisons de surface peut s'écrire :

$$\tau_{surface} = \frac{R}{2S1} \quad (4.12)$$

La comparaison de cette formule adaptée à la géométrie cylindrique des nanofils avec celle obtenue pour une couche plane (Eq. 4.8) montre que la surface a la même importance par rapport au volume lorsque $d=R$.

La croissance de nanofils catalysée par des colloïdes d'or permet d'obtenir une population de nanofils dont la distribution en diamètre est très piquée ce qui permet le contrôle du rapport *surface/volume*, c'est à dire de l'influence de la surface sur les propriétés électroniques. Deux échantillons ont été réalisés à partir de colloïdes de 100 ± 20 nm et 200 ± 30 nm de diamètre dont les images MEB sont présentées sur la figure 4.6. Les distributions des diamètres initiaux moyens sont en fait centrés autour de 114 nm et 224 nm.

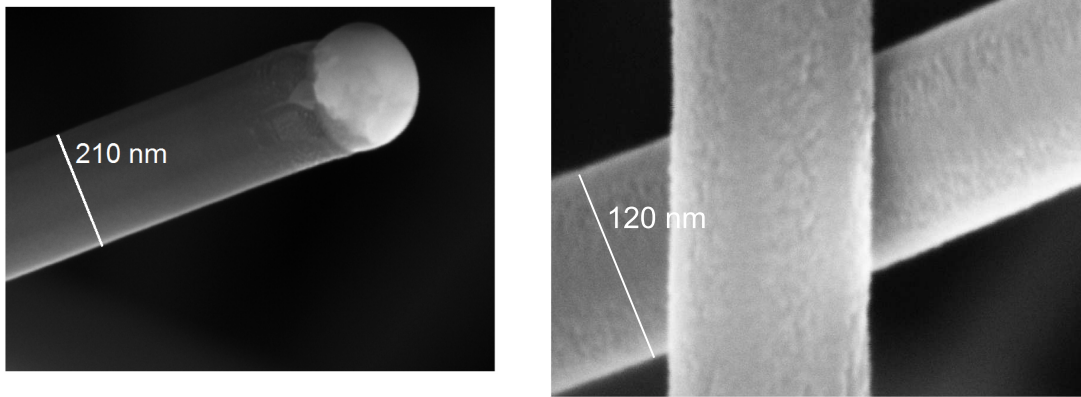
Ces nanofils ont ensuite été passivés dans un premier temps par :

- Passivation 1 : nettoyage HF/CARO/SC1/SC2 suivi d'une oxydation thermique d'une heure à 960°C sous un flux d'oxygène à 10 mbar puis d'un recuit d'une heure à pression atmosphérique de forming-gas (H_2/N_2 :5%/95%) à 960°C .

puis par :

- Passivation 2 : nettoyage HF/CARO/SC1/SC2 suivi d'une oxydation thermique de trois heures à 960°C sous un flux d'oxygène à 10 mbar puis d'un recuit d'une heure à pression atmosphérique de forming-gas (H_2/N_2 :5%/95%) à 450°C .

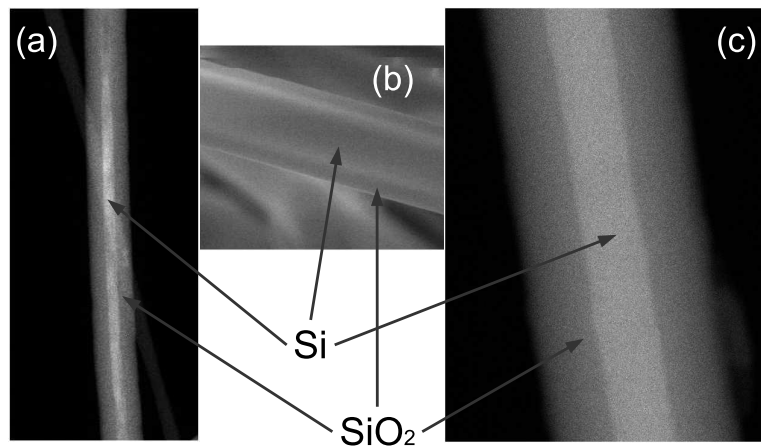
Une oxydation thermique d'une heure sous 10 mbar d'oxygène induit une épaisseur d'oxyde d'environ 5 nm sur un substrat de silicium [100], ce qui correspond à une 'perte' de 2 nm de silicium. Après la passivation 1, compte tenu de la faible oxydation, les rayons moyens peuvent être estimés à 55 nm et 110 nm pour chaque échantillon. Après la seconde passivation, les rayons sont réduits à 48 et 103 nm.



(a) Colloïdes de 200 nm de diamètre.

(b) Colloïdes de 100 nm de diamètre.

FIG. 4.6 – Images MEB de nanofils de silicium catalysés par des colloïdes d’or.

FIG. 4.7 – Images MET ((a) et (c)) et MEB (b) de nanofils coeur-coquille Si-SiO₂.

La figure 4.7 montre des images MET et MEB de nanofils pour lesquels l’épaisseur d’oxyde est suffisamment importante pour différencier les deux matériaux Si et SiO₂.

La figure 4.8 présente les courbes de déclin de la luminescence des nanofils pour les deux passivations. Les temps de déclin effectifs (indiqués à côté de chaque courbe) diminuent avec le rayon des fils pour une même passivation. Pour des rayons similaires, ils dépendent des paramètres de passivation.

Le même raisonnement que pour des couches planes de silicium permet d’écrire le taux de recombinaison effectif des porteurs comme la somme du taux de recombinaison lié aux mécanismes de volume et de surface (dont l’expression est donnée par 4.12). Le taux de recombinaison effectif s’écrit alors :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{vol}} + \frac{2S}{R}. \quad (4.13)$$

La figure 4.9 reporte les inverses des temps de vie effectifs (symboles carrés (resp. ronds) pour la passivation 1 (resp. 2)) en fonction de l’inverse des rayons des nanofils. Les droites passant par ces points ont la même ordonnée à l’origine ($R=\infty$) définie

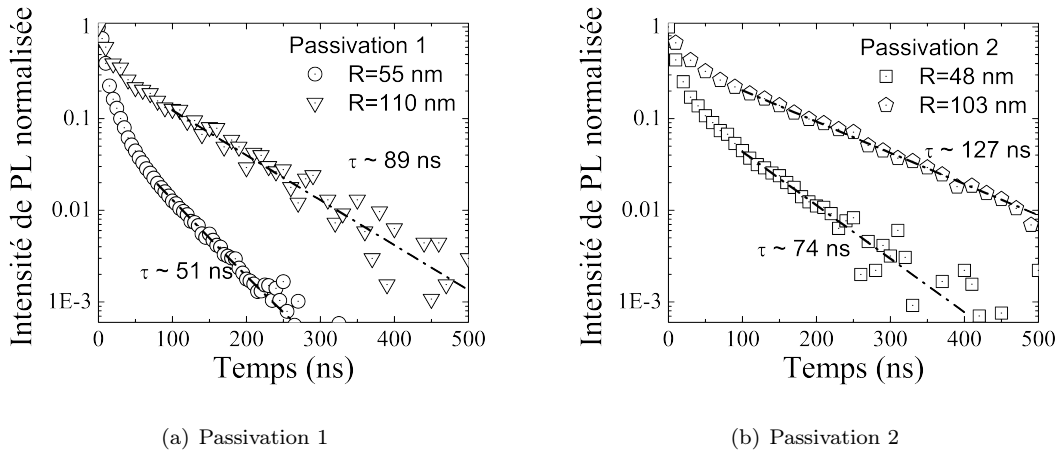


FIG. 4.8 – Déclins de l'intensité de luminescence à 1.08 eV pour des nanofils de différents diamètres ayant subi différentes passivations.

par $\frac{1}{\tau_{vol}}$, indiquant que les propriétés de volume des fils sont indépendantes de la passivation. De plus, le temps de déclin effectif d'un liquide $e-h$ dans un silicium massif où les effets de surface sont négligeables (c'est à dire pour un fil de rayon infini) vaut 205 ns (cf section 4.2). Cette valeur est également reportée sur le graphe (symbole triangulaire gris) et coïncide avec le point d'intersection des deux droites, indiquant que les propriétés volumiques des fils sont similaires à celles du silicium standard utilisé en micro-électronique. Ce résultat, d'une importance essentielle pour l'utilisation et le développement des dispositifs à base de nanofils de silicium de haute performance, sera discuté dans la section suivante.

Les pentes des courbes sont proportionnelles à la VRS (cf eq. 4.13), et permettent d'obtenir les valeurs de $37 \pm 7 \text{ cm.s}^{-1}$ pour la VRS de la passivation 1 et de $20.5 \pm 6 \text{ cm.s}^{-1}$ pour la seconde passivation, montrant l'importance du recuit de passivation par l'oxygène.

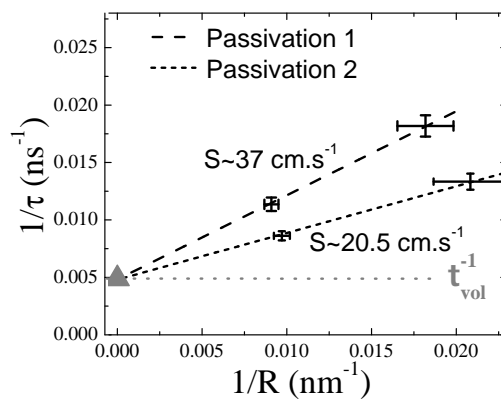


FIG. 4.9 – Dépendance de l'inverse du temps de recombinaison en fonction de l'inverse du rayon pour les deux passivations. Le symbole triangulaire correspond à l'inverse du temps de recombinaison des porteurs d'un liquide extraite des mesures d'un silicium massif. La droite horizontale correspondrait au cas idéal où il n'y aurait pas de recombinaison de surface et où les propriétés de volume seraient les mêmes que celle du silicium standard utilisé en micro-électronique.

4.3.4 Discussion

L'analyse statistique de Shockley–Read–Hall des états de surface dont les niveaux électroniques se trouvent au milieu du gap conduit à l'expression de la vitesse de recombinaison de surface pour un fort niveau d'injection [74] :

$$S = \nu_{th} \int_{E_v}^{E_c} \frac{D_{it}(E_T) dE_T}{\frac{1}{\sigma_p} + \frac{1}{\sigma_n}} \quad (4.14)$$

où ν_{th} est la vitesse thermique des porteurs, E_c et E_v sont les énergies des bords des bandes de conduction et de valence et $D_{it}(E_T)$ est la densité d'états de surface dont l'énergie vaut E_T . σ_n et σ_p sont les sections de captures des pièges pour les électrons et les trous. En utilisant la valeur moyenne $\sigma \sim 10^{-15} \text{ cm}^{-2}$ pour la section de capture des pièges à l'interface Si–SiO₂ [75], la SRV peut s'écrire :

$$S = \nu_{th} \sigma n_s^{trap} \quad (4.15)$$

A 10 K, la vitesse thermique moyenne des porteurs est de l'ordre de $\nu_{th} \approx \sqrt{k_b T/m} \approx 3.5 \times 10^6 \text{ cm.s}^{-1}$. Ainsi, les valeurs des VRS mesurées conduisent à des densités de pièges de surface n_s^{trap} comprises entre $5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ et 10^{10} cm^{-2} en fonction de la passivation considérée. Ces valeurs sont de deux à trois ordres de grandeur inférieures à celles mesurées par J. Allen [67] pour des nanofils de silicium simplement recouverts d'un oxyde natif. De plus, Kang-ill Seo et al [76] ont mesuré des densités de pièges de l'ordre de quelques 10^{11} cm^{-2} pour des nanofils oxydés à 850°C. Nos valeurs plus faibles sont conformes aux observations de Deal et al [77] qui ont montré que plus la température d'oxydation est élevée, plus la densité de pièges aux interfaces Si–SiO₂ diminue.

Ainsi, les passivations 1 et 2 diminuent efficacement la densité de pièges de surface puisqu'en moyenne un porteur se recombine à la surface après 100 000 collisions^{3,4}.

Concernant la nature des pièges de surface, si nous n'avons pas d'informations directes concernant la coquille d'oxyde formée autour du cœur de silicium, l'interface Si–SiO₂ est généralement caractérisée par des charges proches de la surface générées par un excès de silicium dans la zone oxydée proche du silicium [77], et l'influence de ces pièges proches de l'interface sur les propriétés électroniques est plus importante que les charges plus éloignées [78, 79]. Ces charges de surface sont décrites par la densité de charges d'oxyde fixe Q_f , relative à la qualité de l'oxyde, et la densité de pièges à l'interface D_{it} . Des expériences de résonance paramagnétiques électroniques montrent que les charges fixes peuvent généralement être attribuées aux centres de résonance appelés E' correspondant à des atomes de silicium trivalent liés à trois atomes d'oxygène [80–83]. La nature des pièges chargés correspond quant à elle généralement à la présence de centre appelés P_b [84] identifiés comme des atomes de silicium trivalents liés à trois silicium [85, 86]. Ces pièges peuvent être accepteurs, donneurs ou neutres en fonction de leur position énergétique dans le gap du silicium et de celle du niveau de Fermi. Les études par différentes techniques expérimentales [78, 87, 88] et les modélisations [89] de la densité d'états de ces pièges de surface conduisent à la considérer quasi-constante sur le domaine $E_{GAP}/2 \pm 0.25 \text{ eV}$ [90] où elle peut prendre une valeur comprise entre $D_{it} = 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ et $D_{it} = 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ en fonction des conditions d'oxydation.

³Le nombre ΔN de porteurs qui 'voient' un élément de surface dS pendant dt s'écrit : $\Delta N = 1/6n_0\nu_{th}dSdt$ alors que le nombre de porteurs qui se recombinent en surface s'écrit : $\delta N = S n_0 dS dt$. Le taux de capture des pièges vaut alors $\alpha_{pieges} = \delta N / \Delta N \approx 10^{-5}$ pour une VRS de $20.5 \pm 6 \text{ cm.s}^{-1}$.

⁴Cette valeur ne signifie cependant pas que la longueur de diffusion est de $10^5 \times R$.

Concernant la qualité cristalline des matériaux, les courbes de la figure 4.9 montrent que le taux de recombinaison mesuré à partir du silicium massif coïncide avec l'ordonnée à l'origine des droites tracées à partir des mesures des durées de vie des nanofils ayant subi les passivation 1 et 2, ce qui laisse à penser que les propriétés électroniques de volume des nanofils sont similaires à celles du silicium cristallin standard utilisé en micro-électronique. De plus, la passivation 1 aboutit à une valeur de la VRS de 36 cm.s^{-1} pour la couche planaire de SOI, pour laquelle la valeur du taux de recombinaison de volume issue des mesures dans le silicium massif a été utilisée pour estimer le taux de recombinaison de surface. Cette valeur de la VRS est identique à celle mesurée sur les nanofils ($37 \pm 7 \text{ cm.s}^{-1}$) pour lesquelles seule la pente de la droite renseigne sur la VRS. L'ensemble de ces constatations mène à la conclusion que ces trois objets obtenus de façon différentes : le silicium massif, les couches de silicium SOI, et les nanofils possèdent les mêmes propriétés électroniques de volume, et les mêmes procédés de passivation conduisent aux mêmes qualités électroniques de surface.

Une limite supérieur de la contamination éventuelle en or des nanofils peut être extraites de nos mesures en considérant l'incertitude sur la valeur des rayons des fils et sur la mesure des durées de vie effectives des porteurs. La précision des mesures conduit à une incertitude d'environ 0.002 ns^{-1} sur la valeur de l'ordonnée à l'origine. Ainsi, si l'on suppose que des atomes d'or sont incorporés dans les nanofils, le temps de recombinaison de volume s'écrit :

$$\frac{1}{\tau_{vol}^{NF}} = \frac{1}{\tau_{vol}} + \frac{1}{\tau_{Or}} \quad (4.16)$$

où $\frac{1}{\tau_{vol}^{NF}}$ et $\frac{1}{\tau_{vol}}$ sont les taux de recombinaison de volume dans les nanofils et dans le silicium massif, et $\frac{1}{\tau_{Or}}$ est le taux de recombinaison des porteurs sur les éventuels atomes d'or incorporés dans les nanofils. Les mesures d'imprécisions donnent donc : $\frac{1}{\tau_{Or}} < 0.002 \text{ ns}^{-1}$. L'analyse des temps typiques de recombinaison des porteurs via les niveaux électroniques induits par l'incorporation d'atomes d'or dans le silicium [91] permet alors d'estimer la limite supérieure de la concentration d'atomes d'or dans les nanofils à $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

4.3.5 Influence des différents paramètres de passivation

Les mesures présentées ci-dessus aboutissent à un critère de qualité électronique de l'interface passivante, qui dépend de plusieurs paramètres. Dans cette partie, nous nous proposons de quantifier les effets respectifs du recuit forming-gas et du nettoyage de l'échantillon avant l'oxydation sur la qualité électronique de l'interface Si-SiO₂⁵.

4.3.5.1 Recuit Forming-gas

La figure 4.10 reporte la dynamique de déclin de l'intensité de nanofils de silicium (dont la croissance a été catalysée par des colloïdes d'or) dont le diamètre initial est de 224 nm oxydés pendant 7h sous 10 mbar d'oxygène à 960 C, avant et après un recuit d'une heure sous pression atmosphérique de forming-gas à 450 C. L'oxydation conduit à un rayon estimé à 100 nm, et une épaisseur d'oxyde avoisinant les 30 nm. Sans recuit, l'intensité de luminescence des nanofils oxydés perd deux ordres de grandeur en moins de 20 ns, la durée de vie des porteurs est donc inférieure à 5 ns et

⁵L'influence de la température du recuit forming-gas et de l'épaisseur d'oxydation sont discutés en annexe A.

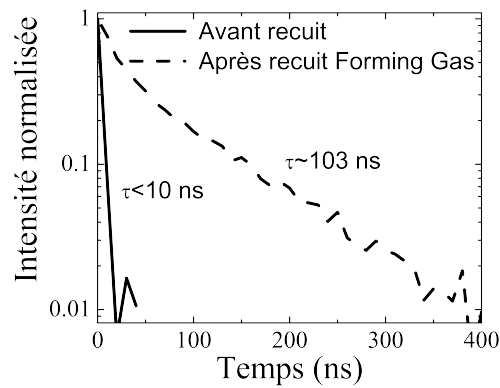


FIG. 4.10 – Dynamique de déclin de l'intensité de nanofils de silicium oxydés thermiquement avant et après un recuit forming-gas d'une heure à 450°C.

la VRS, supérieure à 970 cm.s^{-1} . La résolution temporelle n'est pas assez importante pour obtenir une mesure plus précise, et le système électronique disparaît trop vite pour que la phase liquide ne se stabilise. Ces mêmes nanofils sont ensuite recuits une heure sous pression atmosphérique de forming-gas à 450 C, et la durée de vie des porteurs est alors de l'ordre de 103 ns, ce qui correspond alors à une VRS de l'ordre de $22 \pm 6 \text{ cm.s}^{-1}$. Le recuit forming-gas permet d'améliorer la VRS d'un facteur au moins 40.

Ces expériences montrent l'importance cruciale du recuit forming-gas dans l'étape de passivation pour aboutir à une surface de haute qualité électronique. Elles montrent également la pertinence de la méthode pour caractériser efficacement la qualité électronique de la surface.

4.3.5.2 Nettoyage de l'échantillon

La figure 4.11 reporte la dynamique de déclin de l'intensité de nanofils de silicium (dont la croissance a été catalysée par démouillage d'une couche de cuivre et leur diamètre initial moyen est de 170 nm, l'écart type de la distribution est de 65 nm), ayant subit une oxydation d'une heure sous 10 mbar d'oxygène à 960 C, puis un recuit d'une heure sous une pression de 100 mbar de forming-gas à 960 C. Cette figure compare la dynamique des nanofils oxydés avec ou sans nettoyage CARO/SC1/SC2.

Sans ce nettoyage, la durée de vie des porteurs est inférieure à 10 ns, alors qu'elle est de l'ordre de 72 ns lorsque les nanofils sont nettoyés avant l'oxydation et le recuit. Le calcul de la VRS est ici sujet à discussion, compte tenu de la grande dispersion en taille des nanofils, mais en utilisant les rayons moyens (83 nm après oxydation), les estimations des VRS sont d'environ 40 cm.s^{-1} avec nettoyage et supérieure à 400 cm.s^{-1} sans nettoyage. Ainsi, le nettoyage chimique de l'échantillon par les techniques utilisées en micro-électroniques conduit à une amélioration d'un facteur au moins 10 de la VRS, en éliminant des particules organiques et métalliques contaminant la surface de l'échantillon. La qualité électronique de l'interface Si-SiO₂ en est améliorée.

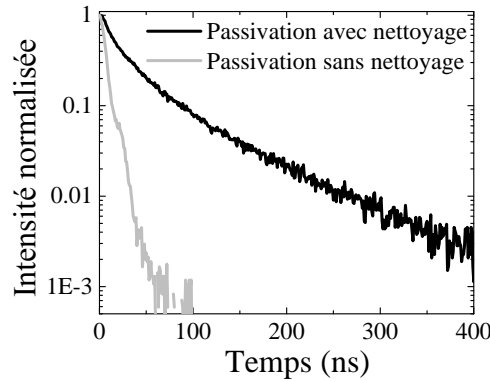


FIG. 4.11 – Dynamique de déclin de l’intensité de nanofils de silicium oxydés thermiquement 1 heure sous 10 mbar d’oxygène suivi d’un recuit d’une heure sous une pression de 100 mbar de forming-gas à 960 C. La courbe noire correspond à des nanofils nettoyés via les bains CARO/SC1/SC2 avant oxydation, la courbe grise correspond à un échantillon ‘témoin’, sans nettoyage.

4.4 Conclusion

La stabilité de la phase liquide dans laquelle condense le système électronique (cf section 3.7) permet d’étudier la dynamique de recombinaison des porteurs et de la comparer à celle des porteurs d’un massif de silicium pour en extraire l’influence de la surface. La méthode présentée ici permet de mesurer la vitesse de recombinaison de surface : un paramètre lié à la qualité électronique de la surface des nanofils. Cette méthode possède l’avantage de ne pas nécessiter de contacts électriques indispensables aux expériences de photo-conduction [92], plus communément utilisées pour ce type de mesures sur des couches planes. La condensation du système électronique est primordiale : sa densité est celle du liquide $e-h$, indépendante du diamètre des fils, de la puissance d’excitation et du facteur d’absorption (qui peut dépendre du diamètre). Le comportement volumique du système électronique est ainsi uniquement lié aux propriétés du liquide $e-h$ et à la qualité cristallographique du matériau. La variation du rapport *surface/volume* permet de dissocier les effets de surface de ceux de volume.

La mesure de la VRS est sensible aux différents paramètres de passivation, et a ainsi permis de mettre en évidence l’influence du recuit forming-gas et du nettoyage des contaminations organiques et métalliques de la surface sur la qualité électronique de surface. En contrôlant l’ensemble des facteurs intervenant dans la passivation des nanofils, des interfaces Si-SiO₂ de très bonnes qualités ont été réalisées, et des VRS de $20.5 \pm 6 \text{ cm.s}^{-1}$ ont été mesurées, correspondant à une densité d’états d’interface de l’ordre de $5 \pm 1.4 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-2}$. Cette valeur est la meilleure reportée à ce jour pour des nanofils de silicium.

Le taux de recombinaison de volume des nanofils semble similaire à celui au sein d’un massif de silicium standard utilisé en micro-électronique de haute qualité cristallographique. Et une valeur limite de la densité d’atomes d’or électroniquement actifs (éventuellement) incorporés dans les nanofils inférieure à $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ a pu être extraite. Pour avoir une meilleure précision sur cette contamination, l’amélioration de la qualité de surface est nécessaire de façon à ce que la dynamique de recombinaison soit gouvernée par les mécanismes de volume. En se référant à la

littérature, des VRS de l'ordre de 0.5 cm.s^{-1} peuvent être obtenues pour des interfaces Si-SiO₂ de très hautes qualités [35]. De telles VRS rendraient négligeables les recombinaisons de surface pour des nanofils de 100 nm de diamètre. Cependant, il n'est pas certains que les mêmes traitements puissent conduire à des VRS aussi faibles pour des nanofils, compte tenu du fait que la VRS dépend de l'orientation cristalline de la surface, et que la surface des nanofils est généralement facettée et chaque facette possède une orientation cristalline différente.

Dans le silicium massif où les surfaces ne jouent pas un rôle prépondérant, le mécanisme le plus rapide est le mécanisme Auger bandes à bandes et les pièges de surface n'ont qu'un effet négligeable. Au contraire, nous avons vu au chapitre précédent que dans les nanofils, le mécanisme Auger assisté par des pièges est le mécanisme le plus efficace (cf section 3.7.1), et gouverne la dynamique de recombinaison. Dans ce chapitre, nous avons maintenant montré que les recombinaisons de surface gouvernent la dynamique de recombinaison des porteurs alors que les propriétés de volume sont comparables à celles du massif. Nous pouvons donc attribuer ces pièges à des centres de recombinaison à l'interface Si-SiO₂.

Chapitre 5

Vers le confinement quantique dans les nanofils de silicium

5.1 Introduction

Les applications des nanofils nécessitent le contrôle et la maîtrise de leurs propriétés électroniques. Par exemple, le contrôle du spectre d'absorption de ces nanostructures s'avère extrêmement intéressant dans le cadre d'applications photovoltaïques. Le confinement quantique des porteurs permet d'ajuster l'énergie du gap du silicium au spectre d'émission solaire [93].

Dans ce chapitre, après avoir introduit la démarche expérimentale permettant d'obtenir des nanofils de tailles quantiques, nous présenterons des modèles théoriques du comportement électronique de nanofils quantiques aboutissant à l'estimation du gap en fonction du rayon. Les résultats expérimentaux seront finalement présentés, analysés et discutés.

5.2 Méthode expérimentale

La luminescence dans le domaine du visible de nanofils de dimensions quantiques a déjà été reportée [94] et les bandes de luminescence ont naturellement été attribuées à la recombinaison radiative de porteurs confinés quantiquement. Cependant, l'interface Si-SiO₂ des nanofils oxydés présente également des états radiatifs dans cette gamme spectrale [42,95], et le doute peut subsister quant à l'origine des bandes observées.

Ainsi, même si la croissance de nanofils de faibles rayons (inférieurs à 5 nm) est maîtrisée au laboratoire [65], la démarche adoptée dans le cadre de mon travail consiste à suivre l'évolution de la raie de luminescence de nanofils lorsque leur diamètre diminue depuis des dimensions pour lesquelles les effets quantiques sont négligeables jusqu'à de très faibles rayons.

L'oxydation sacrificielle permet de réduire progressivement et de façon contrôlée le diamètre des nanofils. Après chaque oxydation la luminescence a été étudiée.

La mesure précise des dimensions des nanofils par des techniques classiques (MEB) est rendue difficile par la coquille d'oxyde. Cependant, dans le cadre d'une collaboration avec le CEMES (Toulouse), un modèle de simulation de l'oxydation de nanofils [96] a été développé. Il s'agit d'une extension du modèle présenté par Deal et Grove [97] à la géométrie cylindrique et il tient compte de l'apparition de contraintes induites par la dilatation du silicium durant l'oxydation. Cet aspect sera précisé à la section 5.4.

Dans la suite, les valeurs des rayons après chaque oxydation sont issues de simulations basées sur ce modèle qui dépend du rayon initial du coeur de silicium, de l'épaisseur de la coquille d'oxyde, de la température et la durée de l'oxydation. Ce modèle a été validé par la confrontation à des mesures MET des dimensions de nanofils oxydés.

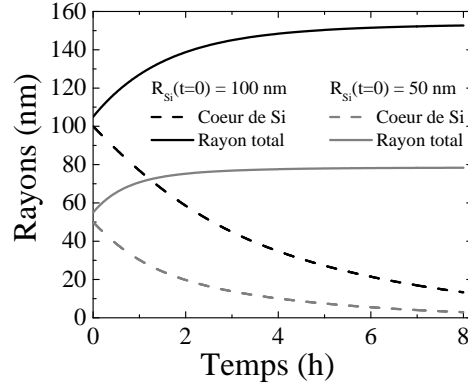


FIG. 5.1 – Simulation de l'oxydation de nanofils de 50 et 100 nm de rayon initiaux, recouverts de 5 nm d'oxyde.

La figure 5.1 reporte la simulation de l'oxydation pendant 8 heures à 1000 C sous une pression atmosphérique d'oxygène de nanofils de rayons initiaux 50 et 100 nm, recouverts de 5 nm d'oxyde. L'apparition de contraintes conduit à ralentir la vitesse d'oxydation. Le modèle de Deal et Grove *classique* donnerait une dépendance linéaire des épaisseurs avec le temps.

5.3 Confinement quantique des porteurs d'un nanofil de silicium

L'oxydation des nanofils de silicium conduit à une structure coeur-coquille Si-SiO₂. Cette coquille d'oxyde agit comme un barrière pour les porteurs qui se retrouvent confinés dans le coeur de silicium. Le diagramme de bande électronique d'une section radiale d'un nanofil oxydé est représenté sur la figure 5.2 où les valeurs indiquées sont issues de l'article de König et al [98].

Modèle de puits de potentiel infini

Aux vues des énergies de la barrière de SiO₂, un porteur dans un tel système peut être modélisé comme un porteur confiné dans un puit de potentiel infini cylindrique. Sa fonction d'onde électronique s'écrit alors :

$$\Psi(r, \theta, z) = \xi(r) \exp[-i\phi r] \cos(k_1\theta + \varphi) \exp[ik_2z] u_\alpha(r, \theta, z) \quad (5.1)$$

où le terme ϕ est un terme de phase, $u_\alpha(r, \theta, z)$ est une onde de Bloch, $\cos(k_1\theta + \varphi)$ et $\exp[ik_2z]$ correspondent respectivement à la propagation circulaire et selon z . Le terme $\xi(r)$ est quant à lui, solution de l'équation :

$$\frac{\hbar^2}{2m^*} \left[\frac{d^2\xi}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\xi}{dr} \right] + \epsilon\xi = 0 \quad (5.2)$$

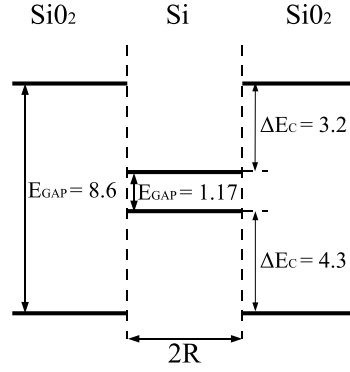


FIG. 5.2 – Diagramme de bandes électroniques d'une structure coeur-coquille Si-SiO₂.

L'annulation de la fonction d'onde aux bords du puits permet de calculer l'énergie de confinement ϵ d'un nanofil de rayon R via l'expression :

$$\epsilon_i = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left[\frac{z_i}{R} \right]^2 \quad (5.3)$$

où z_i est le $i^{\text{ème}}$ zéro de la fonction de Bessel $J_0(z)$.

L'énergie de l'état fondamental peut alors être estimée. Dans l'approximation de la masse effective, on trouve un élargissement du gap dû au confinement quantique de l'ordre de 5.8 meV pour un nanofil de 10 nm de rayon.

Méthode des liaisons fortes

Le modèle précédent entre dans le cadre de l'approximation de la masse effective isotrope qui simplifie largement la résolution du problème.

Une description plus fine de la structure peut être obtenue par la méthode des liaisons fortes qui consiste à calculer l'état fondamental d'une structure à partir d'un ensemble de fonctions d'onde basées sur la superposition des fonctions d'onde des atomes isolés (s, p, d...). Les travaux de Y.M. Niquet et al [99] basés sur ce type de simulations fournissent un modèle semi-analytique permettant de calculer l'élargissement du gap de nanofils dont le rayon est compris entre 1 nm et 20 nm et pour lesquels les atomes de surface sont liés à des atomes d'hydrogène. Dans le cadre de ce modèle, l'énergie des bords des bandes de conduction et de valence $\epsilon_{c,v}(R)$ d'un nanofil de rayon R s'écarte de sa valeur dans le massif $\epsilon_{c,v}(\infty)$ via la relation [99] :

$$\epsilon_{c,v}(R) - \epsilon_{c,v}(\infty) = \frac{K_{c,v}}{R^2 + a_{c,v}R + b_{c,v}} \quad (5.4)$$

où $K_{c,v}$, $a_{c,v}$ et $b_{c,v}$ sont des paramètres définis par comparaison avec les résultats issus des simulations et dépendent de la bande considérée (conduction ou valence) et de la direction cristallographique [99].

Décalage quantique du gap

Les modèles théoriques précédents permettent d'estimer la modification de l'énergie du gap en fonction du rayon des nanofils, et réciproquement, le rayon à partir duquel des effets quantiques peuvent être mesurés (~ 5 meV) peut être déterminé.

La figure 5.3 reporte le décalage quantique calculé pour ces deux modèles, et pour des rayons inférieurs à 10 nm, des effets quantiques conséquents devraient pouvoir être mesurés.

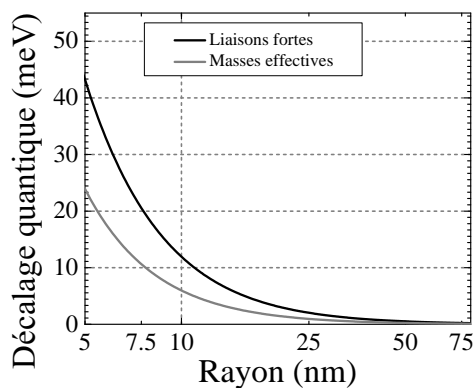


FIG. 5.3 – Élargissement du gap électronique du silicium calculé selon les modèles des liaisons fortes et de la masse effective avec et sans la self-energy.

Pour de plus faibles dimensions : $d < a_0$ (où d est le diamètre du fil et a_0 est la rayon de Bohr), les différences de constantes diélectriques induisent aussi une modification de l'énergie de l'exciton [100]. Dans le cadre de mon travail de thèse, les dimensions des nanofils restent supérieurs à ces dimensions.

5.4 Résultats expérimentaux

La catalyse cuivre

Les nanofils obtenus par une croissance catalysée par une couche de cuivre dé-mouillée (cf tableau 3.1 : Cu(2)) ont une distribution initiale de rayons centrée à 85 nm, avec un écart type de 35 nm. Ces nanofils ont subi la série d'oxydations décrite dans le tableau 5.4.

Étapes	Oxydation	Recuit
1	1h ; 10 mbar ; 960°C	1h ; 960°C
2	3h ; PA ; 960°C	1h ; 960°C
3	1h ; PA ; 1000°C	1h ; 960°C
4	Désoxydation ; 1h ; PA 1000°C	1h ; 960°C
5	1h ; PA ; 1000°C	1h ; 450°C
6	30 min ; PA ; 960°C	1h ; 450°C
7	1h ; PA ; 960°C	1h ; 450°C
8	1h ; PA ; 960°C	1h ; 450°C
9	1h ; PA ; 1000°C	1h ; 450°C

FIG. 5.4 – Tableau répertoriant l'ensemble des étapes successives d'oxydation et de recuit subies par un échantillon de fils catalysés cuivre. PA signifie pression atmosphérique.

L'évolution de la recombinaison radiative du plasma $e-h$ après ces oxydations successives est reportée sur l'ensemble des figures 5.5 et 5.6. Les étapes d'oxydation

1 à 6 présentées (cf figure 5.5) induisent un décalage inattendu de la raie de recombinaison vers les basses énergies. Le décalage du maximum d'intensité de la raie va jusqu'à atteindre une valeur d'environ 30 meV après l'étape 6.

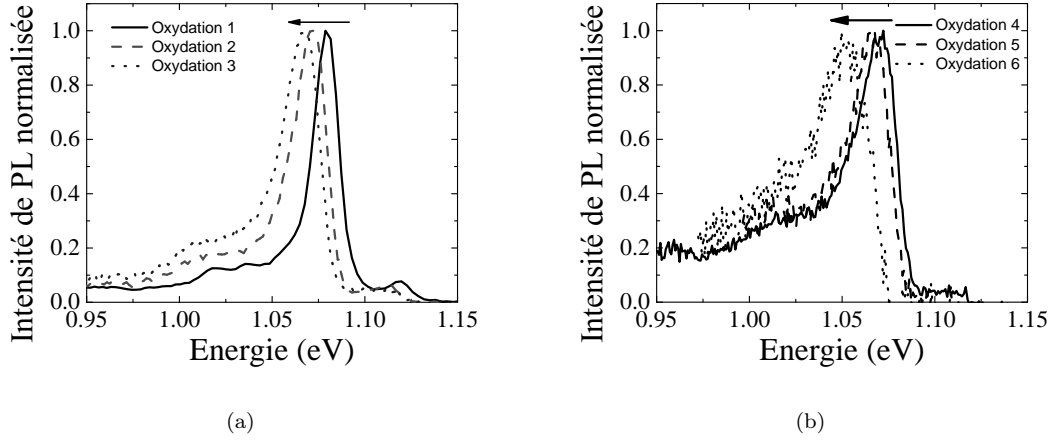


FIG. 5.5 – Évolution de la réponse spectrale de l'échantillon de nanofils catalysés cuivre au fur et à mesure des 6 premières étapes d'oxydation du tableau 5.4. Le décalage maximal de l'intensité va jusqu'à atteindre environ 30 meV.

Les oxydations suivantes (de l'étape 6 à 9) conduisent quant à elles à un décalage de la raie vers les plus hautes énergies (cf figure 5.6).

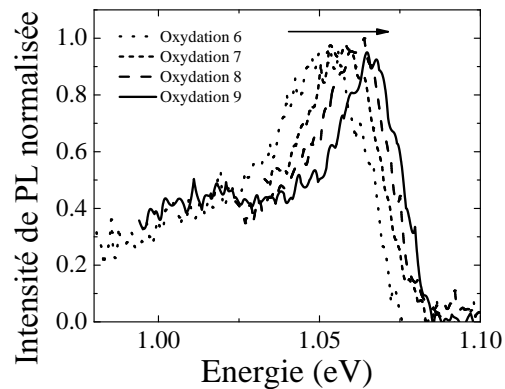


FIG. 5.6 – Évolution de la réponse spectrale de l'échantillon de nanofils catalysés cuivre au fur et à mesure des étapes 6 à 9. Les spectres sont lissés pour améliorer la clarté du graphe. Le maximum d'intensité de la réponse spectrale se décale vers les hautes énergies.

La figure 5.7 résume l'évolution du décalage de l'énergie du maximum de la raie de recombinaison radiative assistée des phonons TO/LO au fur et à mesure des étapes d'oxydation. L'énergie décroît de façon monotone pour les étapes 1 à 3. La désoxydation effectuée entre les étapes 3 et 4 (cf tableau 5.4) conduit à une augmentation de l'énergie de recombinaison puis les oxydations suivantes induisent une nouvelle décroissance de l'énergie de la raie TO/LO jusqu'à l'étape 6, à partir de laquelle le décalage se fait vers les hautes énergies.

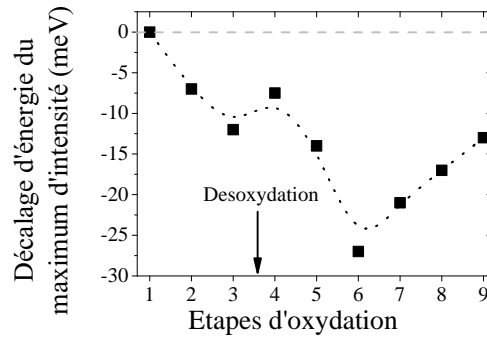


FIG. 5.7 – Évolution du maximum d'intensité de la raie de recombinaison des porteurs en phase dense en fonction des étapes d'oxydation. La courbe en pointillé ne sert qu'à guider l'oeil.

La catalyse or

Les deux échantillons réalisés à partir de colloïdes d'or de 100 ± 20 nm et 200 ± 30 nm de diamètre ont, quant à eux, tout d'abord été passivés selon le procédé présenté au chapitre 3, puis ont été successivement oxydés une puis deux heures sous une pression atmosphérique d'oxygène à 1000 C. La descente en température est effectuée sous un flux d'azote à pression atmosphérique, et un recuit forming-gas d'une heure à 450 C conclut les trois passivations. Ces trois oxydations sont respectivement dénommées oxydations (1), (2) et (3) dans le tableau 5.1 qui reporte les tailles des coeurs de silicium et des coquilles d'oxyde calculées selon le modèle cité précédemment [96].

Oxydation	$R_{Si}^0 = 57$ nm		$R_{Si}^0 = 112$ nm	
	R_{Si}	W_{SiO_2}	R_{Si}	W_{SiO_2}
(1)	55	5	110	5
(2)	35	43	87	52.5
(3)	16.5	70	53	106.4

TAB. 5.1 – Rayons des coeurs de silicium et épaisseurs d'oxyde de silicium calculés pour chaque oxydation dans le cadre du modèle de Fazzini et al [96]. Toutes les valeurs sont exprimées en nm.

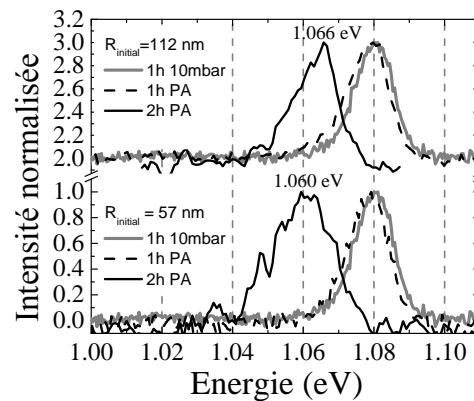


FIG. 5.8 – Spectres de photoluminescence à basse température de nanofils de silicium catalysés par des colloïdes d'or, successivement oxydés.

Les spectres de photoluminescence des nanofils catalysés par des colloïdes d'or, obtenus après ces différentes étapes d'oxydation, sont présentés sur la figure 5.8.

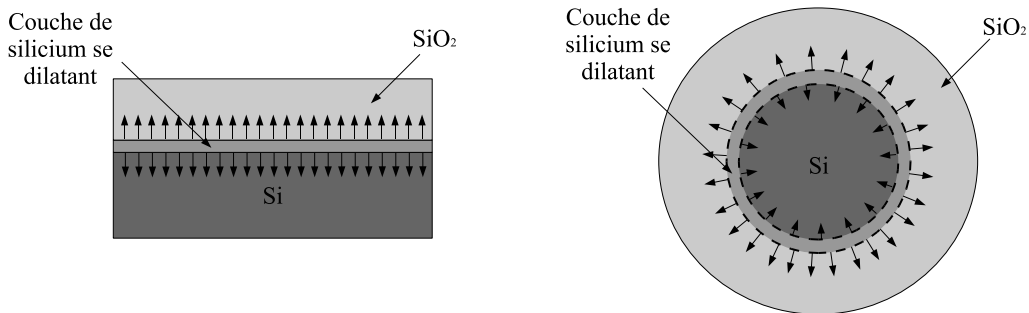
De même que pour les nanofils catalysés cuivre, on observe un décalage de la raie vers les plus basses énergies. Le meilleur rapport signal sur bruit nous a cependant poussé à focaliser nos efforts sur les nanofils catalysés cuivre plus denses, quitte à perdre l'avantage de la faible dispersion en taille.

Discussions sur l'origine de la modification du gap

Les spectres de photoluminescence de la section précédente montrent que l'oxydation des nanofils qui donne naissance à une structure coeur-coquille de Si-SiO₂, modifie l'énergie des recombinaisons radiatives lorsque l'épaisseur d'oxyde devient importante. Différents phénomènes peuvent expliquer la modification du diagramme de bandes électroniques. La diminution de l'énergie du gap peut s'expliquer par l'apparition de contraintes ou de charges de surface. Le décalage vers le bleu est quant à lui corrélé au confinement quantique des porteurs.

Contraintes

L'oxydation d'un cristal de silicium nécessite l'incorporation d'atomes d'oxygène au sein de la structure cristalline pour former du dioxyde de silicium. Ainsi, lors de son oxydation, 1 nm d'une couche plane de silicium [100] donne 2.27 nm d'oxyde de silicium. Dans le cas d'une couche plane, cette dilatation n'induit pas de déformation du réseau cristallin non-oxydé car les couches d'oxyde et de silicium peuvent translater librement dans les demi-espaces disponibles (cf figure 5.9(a)). Au contraire, dans le cas d'une structure cylindrique, le coeur de silicium est encapsulé dans une coquille d'oxyde et la dilatation d'un élément de silicium sous la coquille d'oxyde induit des contraintes à l'interface des deux matériaux [101] représentées sur la figure 5.9(b).



(a) Oxydation d'une couche plane de silicium. Les flèches indiquent que les couches d'oxyde et de silicium peuvent se translater librement dans l'espace.

(b) Oxydation d'un nanofil de silicium. Des contraintes peuvent apparaître entre l'oxyde et le silicium lors de l'oxydation.

FIG. 5.9 – Schéma de l'oxydation d'une couche plane et d'un nanofil de silicium. L'incorporation d'atomes d'oxygène provoque une dilatation de la couche de silicium lors de son oxydation.

D'autre part, les oxydations se font à des températures supérieures à 900 C (1176 K) alors que les expériences sont à basses température (10 K). La différence des coefficients de dilatation thermique du silicium et de l'oxyde va également conduire à des déformations.

Charges de surface

La surface apparait comme un défaut du point de vue cristallin. Ces défauts de surface sont à l'origine de nouveaux états électroniques sur lesquels peuvent se piéger et/ou se recombiner des porteurs. Les charges piégées en surface induisent une courbure des bandes électroniques à la surface de façon à assurer la continuité du niveau de Fermi au sein de la structure [31, 79] (cf figure 5.10). Des recombinaisons radiatives croisées de plus faibles énergies sont alors envisageables. Ce phénomène de courbure des bandes a déjà été étudié pour des nanofils dopés [31], et la courbure des bandes devient d'autant plus importante que le diamètre des fils diminue, et que la charge fixe de l'oxyde augmente.

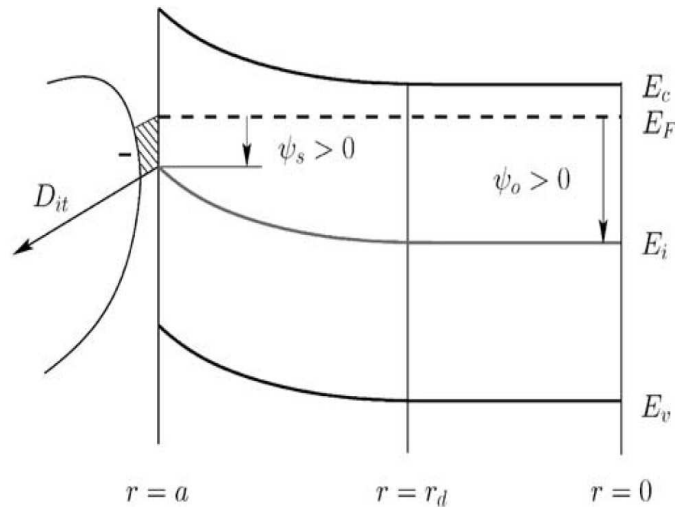


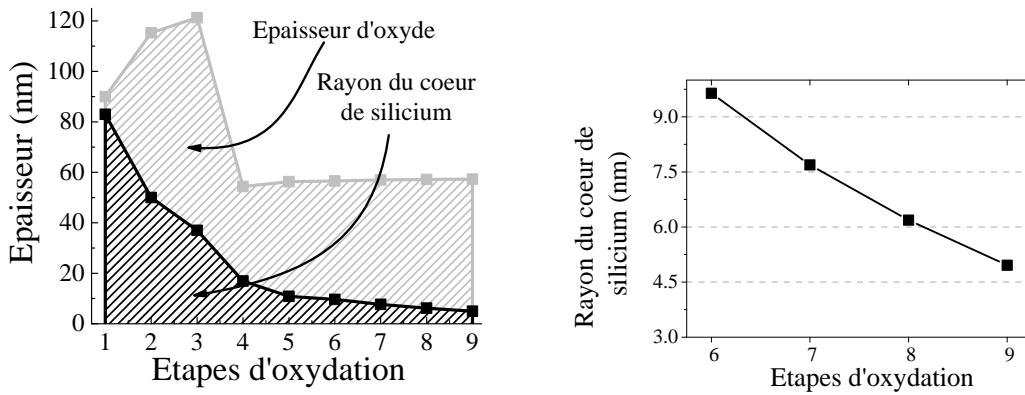
FIG. 5.10 – Schéma de la courbure des bandes à l'interface Si-SiO₂ en présence de charges de surface. L'oxyde chargé se trouve au delà de $r=a$, et le centre du nanofil est en $r=0$. Cette figure est issue de la référence [79].

Cet effet dépend de la charge contenue dans l'oxyde, et devrait donc dépendre de sa qualité. Or, le recuit forming-gas modifie la qualité de l'oxyde en limitant par exemple la quantité de liaisons pendantes, ainsi, pour différents recuits nous devrions observer une modification de la position spectrale de la recombinaison radiative, et pour un même recuit et une même oxydation, la raie ne devrait pas se décaler car l'oxyde serait de même qualité. Les observations ne vont pas dans ce sens et nous négligerons donc cet effet dans la suite.

Confinement quantique

Finalement, le décalage vers les hautes énergies du maximum de la raie de recombinaison associée aux phonons TO/LO (à partir de l'étape 6) peut être corrélée à l'apparition d'effets quantiques : le confinement des porteurs engendre une déformation du diagramme de bandes, et conduit plus particulièrement à augmenter l'énergie du gap. La figure 5.11(b) présente la simulation de l'évolution du rayon d'un nanofils de rayon initial 85 nm (rayon moyen de la distribution initiale des nanofils) au fur et à mesure des étapes d'oxydation. Au delà de l'étape 6, le rayon moyen devient inférieur aux dimensions à partir desquelles des effets quantiques peuvent être observés.

Dans la suite de ce chapitre, nous présenterons les résultats de simulations concernant l'influence de la déformation du cristal de silicium sur l'énergie du gap indirect. Ces simulations seront mises en relation avec les décalages de la raie de luminescence



(a) Évolution du rayon du coeur de silicium ainsi que l'épaisseur de la coquille d'oxyde d'un nanofil de diamètre initial 85 nm au fur et à mesure des différentes étapes décrites en 5.4.

(b) Taille du coeur d'un nanofil de silicium de diamètre initial de 170 nm sur les dernières étapes d'oxydation.

FIG. 5.11

observés expérimentalement. L'étude des effets de confinement quantique conduira à estimer l'élargissement du gap qui sera comparé aux modèles théoriques.

5.5 Simulation du diagramme de bandes d'un cristal déformé

5.5.1 Modèle

5.5.1.1 Le potentiel

La résolution de l'équation de Schrödinger 5.5 permet d'obtenir la structure de bandes électroniques d'un cristal. Cette équation prend typiquement en compte les interactions entre toutes les charges du cristal. La résolution de ce type d'équation est impossible dès que le nombre de particules à considérer augmente, et en première approximation, on cherche à résoudre cette équation pour un électron se déplaçant dans un réseau de charges fixes.

$$H = p^2/2m + V(\vec{r}) \quad (5.5)$$

où $V(\vec{r})$ est le potentiel coulombien d'interaction entre un électron mobile et toutes les autres charges fixes du cristal. Typiquement, il évolue comme $-Z/r$ au voisinage du centre des atomes. La divergence du potentiel coulombien au coeur des atomes rend difficile la résolution analytique et numérique du problème. Une approximation consiste à trouver une expression approchée du potentiel $V(\vec{r})$ qui permette d'obtenir un diagramme de bandes le plus proche possible du diagramme de bandes réel du matériau, et qui permette d'expliquer et de prévoir les propriétés électroniques de la structure. Différents potentiels ont été décrits dans la littérature [33, 102, 103], mais la valeur calculée pour l'énergie du gap indirect du silicium est généralement relativement éloignée de la valeur expérimentale.

Dans le cadre de ce travail, l'équation de Schrödinger a été résolue en utilisant le pseudo-potential local de J.R. Chelikowsky [104] qui permet de décrire qualitativement les principales propriétés électroniques du silicium. L'utilisation d'un pseudo-potential local limite la description des mouvements compliqués des électrons de coeur (proche du centre des atomes où apparaissent les divergences des potentiels coulombiens). Dans cette approche, les électrons de coeur sont considérés

"immobiles", et seuls les électrons de valence se déplacent dans le cristal. Cette méthode possède l'avantage de converger rapidement car on ne considère qu'un électron et la base sur laquelle les fonctions d'onde sont projetées est de faible dimension (typiquement, 30 bandes sont considérées).

La méthode de calcul consiste à chercher les valeurs propres de l'hamiltonien via la résolution de l'équation [104] :

$$\det|H_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{k}) - E(\vec{k})\delta_{\vec{G}\vec{G}'}| = 0 \quad (5.6)$$

avec

$$H_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k} + \vec{G})^2\delta_{\vec{G}\vec{G}'} + V(|\vec{G} - \vec{G}'|)\cos[(\vec{G} - \vec{G}') \cdot \tau] \quad (5.7)$$

où $\tau = a/8(1, 1, 1)$ et a est le paramètre de maille (5.43 Å). Les paramètres décrivant le potentiel : $V(|\vec{G} - \vec{G}'|)$ sont donnés dans l'ouvrage [104]. D'un point de vue quantitatif, les grandeurs obtenues grâce à ce potentiel sont relativement proches des valeurs expérimentales : la valeur du gap indirect est de 1.22 eV pour une valeur expérimentale de 1.17 eV à 0 K, le gap direct est mesuré expérimentalement à 3.43 eV pour une valeur calculée à 3.40 eV (soit une erreur inférieure à 4%), et le minimum de la bande de conduction est obtenu pour un vecteur d'onde de 0.86 [100], conformément à la valeur communément admise.

5.5.1.2 La déformation

Maintenant que nous pouvons calculer le diagramme de bande électronique d'un électron dans un réseau cristallin, il reste à introduire la déformation de ce réseau pour calculer l'énergie du gap en fonction des déformations appliquées. Aux vues des énergies de décalage des raies de luminescence (< 30 meV), les déformations peuvent être considérées comme des perturbations du réseau cristallin, et nous supposons que le potentiel n'est pas modifié, c'est à dire que nous utiliserons les mêmes valeurs pour les $V(|\vec{G} - \vec{G}'|)$.

Cette partie présente la description des déformations étudiées qui dépendent du type de contraintes envisagées : radiales ou axiales, et de l'orientation cristalline des nanofils. Avec une catalyse d'or, les nanofils de silicium obtenus par une croissance CVD ont majoritairement une direction de croissance [111] pour des diamètres supérieurs à 30 nm et une direction [110] pour des diamètres inférieurs [49]. Cependant, des études MET ont montré que la direction cristallographique de l'axe de croissance de nanofils catalysés par du cuivre se répartit équitablement selon les trois directions : [111], [110] et [112]. Dans la suite, nous nous restreindrons à l'étude de déformations de nanofils dont les axes de croissance sont orientés selon les directions [111] et [110].

L'aspect géométrique des nanofils impose de dissocier le comportement radial du comportement axial et l'hypothèse d'une contrainte hydrostatique ne peut être retenue pour ce type de géométrie. Dans la suite, les deux types de déformations envisagés sont provoqués par :

- l'application d'une contrainte le long de l'axe de croissance (l'élongation ou la contraction axiale est exprimée en fonction de la pression appliquée), ou
- l'application d'une contrainte radiale biaxiale (similaires à celles qui apparaissent lors d'une croissance épitaxiée d'un cristal sur un substrat de paramètre de maille différent [105], la déformation est alors exprimée comme la différence relative de paramètre de maille (en %)).

La figure 5.12 schématise ces contraintes radiales et axiales.

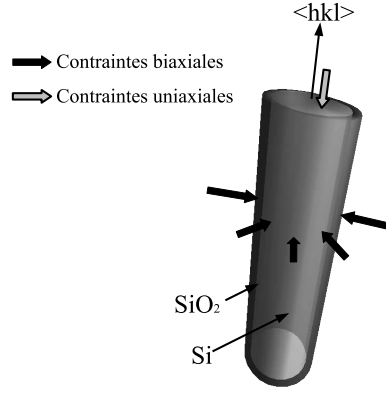


FIG. 5.12 – Schéma d'un nanofil de direction de croissance $[hkl]$ soumis à des contraintes radiales biaxiales et des contraintes uniaxiales.

La déformation de la maille se traduit par un tenseur de contraintes $[\varepsilon]_{[hkl]}$ qui dépend de la nature (uniaxiale ou biaxiale) de la contrainte et de l'orientation $[hkl]$ du cristal [106–108] :

$$[\varepsilon]_{[111]} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xx} \end{bmatrix}, \text{ et } [\varepsilon]_{[110]} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & 0 \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix} \quad (5.8)$$

où les éléments de matrices ε_{ij} sont définis ci-dessous [2]

Contrainte biaxiale

pour une direction de croissance $[111]$:

$$\varepsilon_{xx} = \frac{4C_{44}}{4C_{44} + C_{11} + 2C_{12}}\varepsilon_0 \text{ et } \varepsilon_{xy} = -\frac{C_{11} + 2C_{12}}{4C_{44} + C_{11} + 2C_{12}}\varepsilon_0 \quad (5.9)$$

pour une direction de croissance $[110]$:

$$\varepsilon_{xx} = \frac{2C_{44} - C_{12}}{2C_{44} + C_{11} + C_{12}}\varepsilon_0, \quad \varepsilon_{zz} = \varepsilon_0 \text{ et } \varepsilon_{xy} = -\frac{C_{11} + 2C_{12}}{2C_{44} + C_{11} + C_{12}}\varepsilon_0 \quad (5.10)$$

avec $\varepsilon_0 = \frac{a_s - a_0}{a_0}$ où a_s et a_0 sont respectivement les paramètres de maille déformé et du silicium non-contraint. Les coefficients C_{ij} valent respectivement [2, 109] :

$$C_{11} = 1.675 \text{ Mbar}, \quad C_{12} = 0.650 \text{ Mbar}, \text{ et } C_{44} = 0.801 \text{ Mbar} \quad (5.11)$$

Contrainte uniaxiale

pour une contrainte selon la direction $[111]$:

$$\varepsilon_{xx} = \frac{1}{3}(S_{11} + S_{12})P \text{ et } \varepsilon_{xy} = \frac{1}{6}S_{44}P \quad (5.12)$$

pour une contrainte selon la direction [110] :

$$\varepsilon_{xx} = \frac{1}{2}(S_{11} + 2S_{12})P, \quad \varepsilon_{zz} = S_{12}P \quad \text{et} \quad \varepsilon_{xy} = \frac{1}{6}S_{44}P \quad (5.13)$$

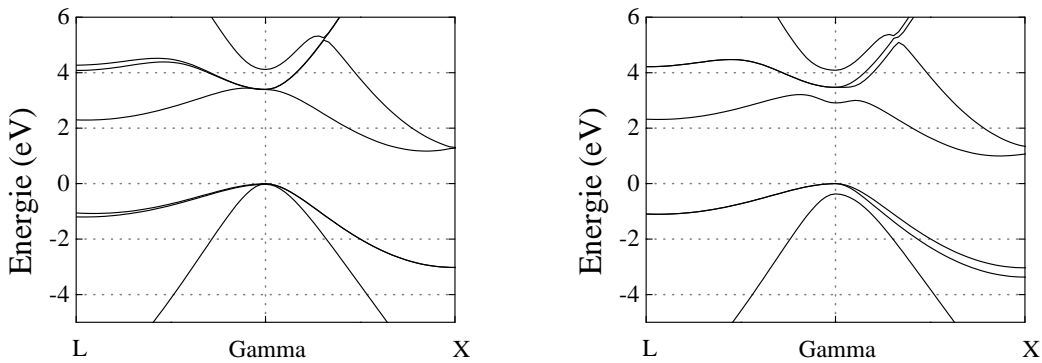
où P est la pression appliquée et les paramètres S_{ij} sont donnés par¹ :

$$S_{11} = \frac{C_{11} + C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}, \quad S_{12} = \frac{-C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}, \quad (5.14)$$

$$\text{et} \quad S_{44} = \frac{1}{C_{44}}$$

5.5.2 Résultats

Dans le cadre de ce modèle, le diagramme de bande peut être calculé pour chaque type de déformation, et un exemple de diagramme de bandes électronique d'un nanofil contraint est présenté sur la figure 5.13(b). Les bandes de trous lourds et légers se séparent, et pour des nanofils orientés [110], il y aura en plus une levée de dégénérescence des vallées des bandes de conduction. De ce calcul du diagramme de bandes, la valeur du gap indirect peut être extraite.



(a) Partie du diagramme de bandes électroniques du silicium non déformé.

(b) Partie du diagramme de bandes électroniques d'un nanofil orienté selon la direction [111] subissant une déformation biaxiale de -1.5% . L'origine des énergies est fixée au maximum d'intensité de la bande de valence.

FIG. 5.13 – Comparaison d'un diagramme de bande correspondant à une maille déformée avec celui du silicium non contraint.

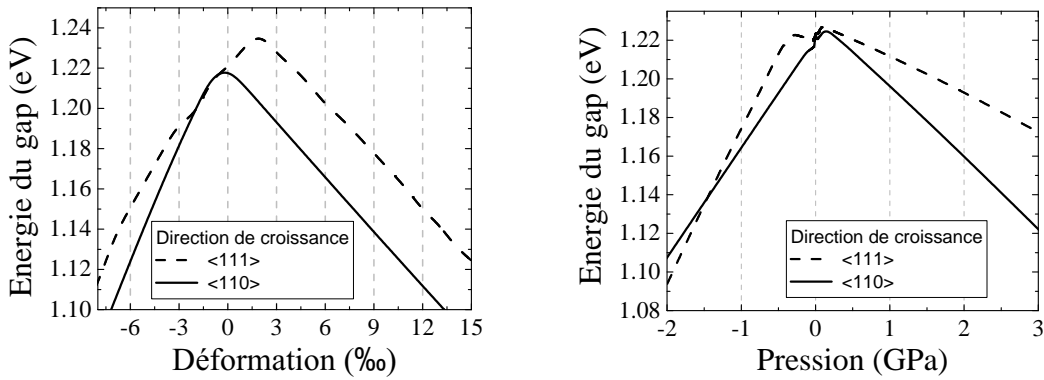
Les figures 5.14(a) et 5.14(b) représentent l'énergie du gap indirect de nanofils orientés selon les directions [111] et [110] et soumis à des déformations radiales (figure 5.14(a)) ou axiales (figure 5.14(b)).

Estimation des déformations des nanofils

La comparaison de ces simulations avec les résultats expérimentaux permet d'estimer l'amplitude des déformations subies par les nanofils.

D'après la figure 5.14(a), lorsque la direction de croissance des nanofils est [111], la contrainte radiale ne peut être qu'une compression ($\varepsilon < 0$) puisque l'énergie augmente pour une dilatation du paramètre de maille. Pour une direction de croissance

¹Les coefficients C_{ij} ont les mêmes valeurs que pour les contraintes biaxiales.



(a) Modification de l'énergie du gap du silicium en fonction de la déformation appliquée au cristal dans un plan perpendiculaire au direction de croissance [111] et [110].

(b) Modification de l'énergie du gap du silicium en fonction de la pression appliquée au cristal selon les directions [111] et [110].

FIG. 5.14

selon l'axe [110], une compression ou une dilatation radiale aboutissent toutes deux à une diminution du gap.

La figure 5.14(b) montre que pour les directions de croissance [111] et [110], la contrainte axiale peut aussi bien être un étirement qu'une compression axiale car elles aboutissent toutes deux à une diminution du gap.

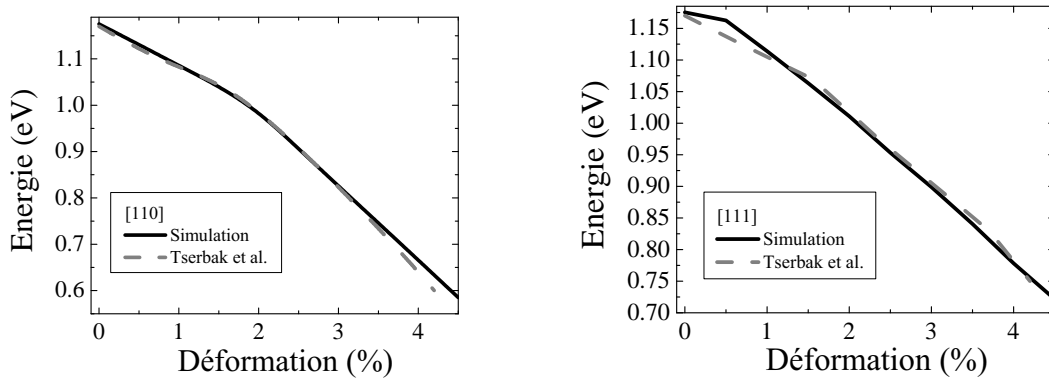
5.5.3 Validité du modèle

C. Tserbak et G. Theodorou ont calculé dans le cadre d'un modèle empirique de liaisons fortes, l'énergie du gap indirect d'un cristal de silicium contraint lors de la croissance épitaxiée sur des substrats [111] et [110] de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ [105]. Ces résultats sont reportés sur les figures 5.15(a) et 5.15(b), et comparés aux résultats issus de nos simulations (pour des contraintes biaxiales). Le potentiel utilisé par C. Tserbak et G. Theodorou conduit à une valeur du gap indirect de l'ordre de 1.02 eV. Sur ces figures, les courbes issues de leurs travaux [103, 105] ainsi que celles issues de nos simulations sont translatées de façon à faire coïncider la valeur calculée du gap indirect avec la valeur expérimentale afin de comparer les évolutions relatives de l'énergie du gap. Notre modèle possède cependant l'avantage d'être quantitativement plus proche des valeurs expérimentales du gap indirect.

La figure 5.16 montre le bon accord entre l'énergie du gap d'un cristal de silicium déformé par une contrainte biaxiale orthogonale à la direction [100] calculée selon notre modèle avec les valeurs expérimentales mesurées par Munguia et al [110]. Pour ce type de contraintes, le tenseur s'écrit [2] :

$$[\varepsilon]_{[100]} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{yy} \end{bmatrix}, \text{ avec } \varepsilon_{xx} = -2\frac{C_{12}}{C_{11}}\varepsilon_0, \text{ et } \varepsilon_{yy} = \varepsilon_0 \quad (5.15)$$

Les résultats de nos calculs du gap pour des contraintes biaxiales orthogonales aux axes [111] et [110] sont en excellent accord avec les résultats présentés par C. Tserbak et G. Theodorou [105]. De même, la comparaison avec les résultats expérimentaux (cf figure 5.16) montre un accord très satisfaisant. Le modèle utilisé est donc valide.



(a) Déformation biaxiale pour un axe de croissance [110], la courbe pointillée est issue du travail de C. Tserbak et G. Theodorou [105]

(b) Déformation biaxiale pour un axe de croissance [111], la courbe pointillée est issue du travail de C. Tserbak et G. Theodorou [105]

FIG. 5.15 – Comparaison de l'énergie du gap indirect d'un cristal déformé calculée avec notre modèle et le modèle de C. Tserbak et G. Theodorou pour différentes orientations.

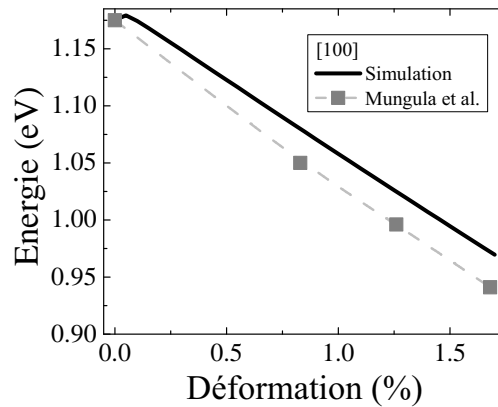


FIG. 5.16 – Déformation biaxiale pour un axe de croissance [100], les points expérimentaux sont issus du travail de Munguia et al. [110]

5.5.4 Conclusion

Finalement, le modèle que nous avons développé et validé par la confrontation avec les simulations de C. Tserbak et G. Theodorou et avec les résultats expérimentaux de Munguia et al, permet d'estimer les déformations et les contraintes des nanofils oxydés. Nos simulations aboutissent aux conclusions suivantes pour la catalyse par du cuivre :

- Pour des nanofils orientés selon la direction [111], les décalages observés peuvent s'expliquer par une compression radiale correspondant à une déformation du paramètre de maille inférieure à -4 ‰. Des déformations axiales de l'ordre de - 0.8 GPa ou + 1.9 GPa peuvent également expliquer le décalage de la raie de luminescence.

- Pour des nanofils orientés selon la direction [110], l'ensemble des déformations envisagées peut expliquer le décalage de la raie de luminescence observé, et un décalage énergétique de 30 meV correspond à une déformation radiale de l'ordre de $\pm 3-4$ ‰ et à un étirement axial de l'ordre de - 0.65 GPa ou une compression de l'ordre de 1.2 GPa.

Les directions de croissance [111] des nanofils obtenus par une catalyse à partir de colloïdes d'or sont identiques sur l'ensemble de la population de nanofils. D'après les résultats des simulations, après l'oxydation (3), les contraintes obtenues sur ces nanofils correspondent à une déformation radiale de $\sim -1.90\%$ (resp. $\sim -1.65\%$) ou à une élongation correspondant à une pression de ~ -0.67 GPa (resp. ~ -0.60 GPa) pour les nanofils de rayon initial 57 nm (resp. 112 nm).

Ces résultats donnent un ordre de grandeur des déformations du réseau cristallin du silicium : quelques pour mille ou quelques Giga Pascals. Deux phénomènes ont été identifiés comme pouvant être à l'origine de ces déformations :

- les contraintes qui apparaissent pendant l'oxydation sont de l'ordre de quelques dixièmes de Giga Pascal d'après les simulations [96],
- la déformation liée à la différence des coefficients d'expansion thermique de l'oxyde et du silicium engendre également des contraintes. En effet, le silicium se contracte d'environ 3.7% lors du refroidissement de 1176 à 10 K (aux vues des coefficients d'expansions thermiques issus de l'ouvrage [68]). L'oxyde se contracte quant à lui d'environ 0.5% (son coefficient de dilatation thermique est $0.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ de 20 C à 900 C [111]). Ainsi, lors du refroidissement post-oxydation, des contraintes apparaissent entre ces deux matériaux, et la déformation de la maille de silicium sera d'autant plus importante que le volume d'oxyde est important et que celui du silicium est faible.

Ces déformations est relativement faibles, ce qui les rend difficilement mesurables par d'autres méthodes comme la diffraction (cf annexe B) ou encore la diffusion Raman.

5.6 Vers le confinement quantique

5.6.1 Origine du décalage vers les hautes énergies

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'origine du décalage vers les hautes énergies de la raie de photoluminescence reporté sur la figure 5.17.

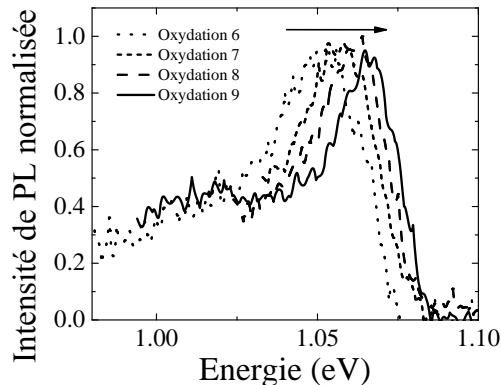


FIG. 5.17 – Évolution de la réponse spectrale de l'échantillon de nanofils catalysés cuivre au fur et à mesure des étapes 6 à 9. Les spectres sont lissés pour améliorer la clarté du graphe. Le maximum d'intensité de la réponse spectrale se décale vers les hautes énergies.

Le modèle de simulation de l'oxydation des nanofils [96] permet, à partir des paramètres d'oxydation (épaisseur initiale de la coquille d'oxyde, rayon initial du

coeur de silicium, température et durée de l'oxydation) de déterminer l'épaisseur d'oxyde et le rayon du coeur de silicium à la fin de l'oxydation. L'évolution du rayon du coeur de silicium calculé pour les étapes d'oxydation 6 à 9 est reportée sur la figure 5.18 pour des rayons initiaux de 50 nm, 85 nm et 120 nm². L'auto-limitation de l'oxydation conduit à déformer la distribution qui se resserre du côté des petits diamètres. La courbe correspondant à un diamètre initial de 85 nm ne représente donc pas l'évolution de la moyenne de la distribution des rayons, mais l'évolution du rayon médian de cette distribution.

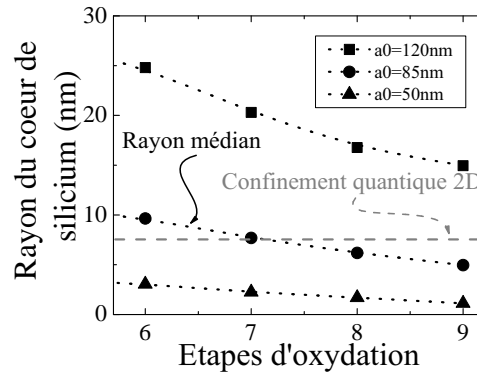


FIG. 5.18 – Évolution du rayon des nanofils au cours des étapes 6 à 9. Les rayons initiaux des nanofils caractérisent la distribution initiale des rayons de l'échantillon (rayon moyen, rayon moyen \pm l'écart type).

À partir de l'étape 6, les fils ont en majorité un rayon inférieur 10 nm, et des effets quantiques peuvent être attendus. Le décalage vers les hautes énergies de la raie de luminescence est donc tout naturellement attribué au confinement quantique des porteurs qui se manifeste par une augmentation du gap du semiconducteur.

5.6.2 Estimation du décalage associé aux effets quantiques

A partir de l'étape 6, deux phénomènes permettant à la raie de se décaler entrent en compétition :

- d'une part la présence de contraintes contribue à diminuer l'énergie du gap,
- d'autre part, le confinement quantique induit une augmentation de son énergie.

Les deux phénomènes coexistent, mais le décalage vers les hautes énergies attribué au confinement quantique prédomine à partir de l'étape 6 face au décalage vers les plus basses énergies provoqué par la présence de contraintes.

Afin d'évaluer l'élargissement quantique du gap, il convient d'estimer l'influence des contraintes sur l'énergie du gap pour les étapes 6 à 9.

La première idée est d'étudier le lien entre le rayon des nanofils et le décalage énergétique de la raie de luminescence. La figure 5.19 représente l'évolution de l'énergie du gap en fonction du rayon médian de la distribution. Pour les étapes 1 à 6 (rayons de 85 nm à \sim 10 nm), le décalage vers les basses énergies de la raie de luminescence ne varie pas de façon simple avec le rayon, et notamment l'énergie augmente entre les étapes 3 et 4 alors que le rayon diminue. Le rayon n'est donc pas l'unique paramètre à prendre en compte pour estimer la modification de l'énergie du gap imputable aux contraintes.

²Ces trois rayons sont caractéristiques de la distribution initiale des rayons des nanofils de l'échantillon : la distribution est centrée à 85 nm et l'écart type est d'environ 35 nm.

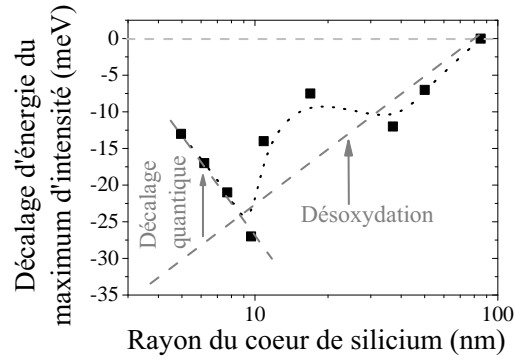
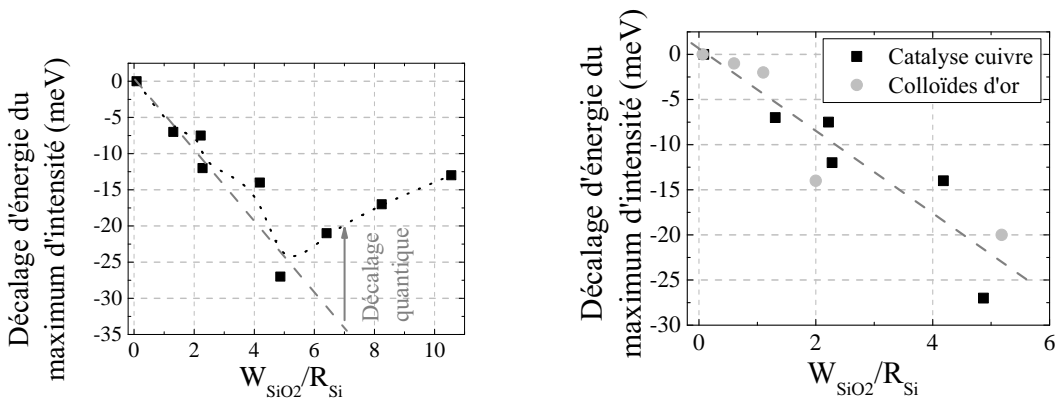


FIG. 5.19 – Décalage de la raie de photoluminescence en fonction du rayon d'un nanofils de rayon initial 85 nm oxydé.

L'épaisseur d'oxyde apparaît comme un des paramètres entrant en jeu dans la diminution de l'énergie de la raie de luminescence. En effet, l'épaisseur d'oxyde augmente de l'étape 1 à 3, puis diminue après la désoxydation/réoxydation de l'étape 4, et dans le même temps, le décalage de la raie augmente des étapes 1 à 3 et diminue après l'étape 4, ce qui prouve l'existence d'une corrélation entre le décalage énergétique et l'épaisseur d'oxyde enrobant le coeur de silicium.

De plus, entre les étapes 4 et 6, l'épaisseur d'oxyde reste sensiblement constante et inférieure à celle après l'étape 3 tandis que le rayon du coeur de silicium diminue et le décalage énergétique devient plus important. Ces observations montrent que l'amplitude du décalage énergétique augmente lorsque le rayon du coeur de silicium diminue.

L'énergie du gap semble donc dépendre de ces deux paramètres (épaisseur d'oxyde et rayon du coeur de silicium), et la figure 5.20(a) montre qu'en première approximation l'écart de l'énergie du gap est bien décrite par une dépendance linéaire avec le paramètre $\frac{W_{SiO_2}}{R_{Si}}$, où W_{SiO_2} est l'épaisseur de la coquille d'oxyde et R_{Si} est le rayon du coeur de silicium.



(a) Décalage de l'énergie en fonction du rapport entre l'épaisseur d'oxyde et le rayon du coeur de silicium.

(b) La dépendance du décalage d'énergie du maximum d'intensité de la raie de luminescence de la phase dense dans des fils catalysés par du cuivre et par des colloïdes d'or a un comportement linéaire en première approximation.

FIG. 5.20

Les résultats issus des mesures effectuées sur les nanofils dont la distribution en taille est contrôlée confirment cette observation comme le montre la figure 5.20(b) qui reporte l'ensemble des variations de l'énergie du gap obtenues avec les deux types de nanofils (catalysés par de l'or et du cuivre) en fonction du ratio $\frac{W_{SiO_2}}{R_{Si}}$. En première approximation, l'hypothèse d'une dépendance linéaire de l'énergie du gap en fonction du ratio W_{SiO_2}/R_{Si} est validée.

Dans le cadre de cette approximation, l'énergie associée aux effets quantiques qui apparaissent à partir de l'étape 7 peut être estimée et la figure 5.21 reporte l'élargissement du gap attribué au confinement quantique des porteurs en fonction du rayon médian de la distribution de nanofils de silicium.

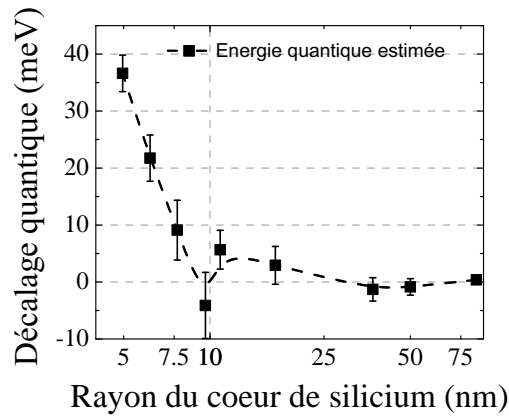


FIG. 5.21 – Décalage de l'énergie du gap attribué aux effets de confinement quantique tracés en fonction du rayon médian de la distribution de nanofils.

La figure 5.22 compare l'estimation de l'élargissement du gap présentée précédemment avec les résultats issus des modèles théoriques discutés précédemment.

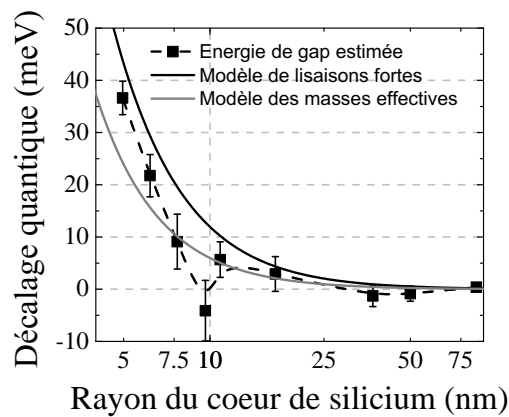


FIG. 5.22 – Comparaison de l'élargissement quantique de l'énergie du gap obtenu expérimentalement avec le modèle théorique développé par Y.M. Niquet.

L'accord entre l'élargissement quantique expérimental et les modèles théoriques des liaisons fortes et des masses effectives est satisfaisant. Le décalage de la raie vers les plus hautes énergies après la sixième étape d'oxydation est donc naturellement attribué à l'apparition d'un effet de confinement quantique des porteurs dans les

nanofils.

5.6.3 Discussion

Le décalage de la raie de luminescence vers les hautes énergies est corrélé aux faibles dimensions du rayon médian de la distribution des nanofils pour lesquelles l'apparition d'effets quantiques est attendue. De plus, l'estimation de l'élargissement du gap attribué à ces effets est en bon accord avec le modèle théorique développé par Y.M. Niquet [99].

La dispersion en taille des nanofils apparaît toutefois comme un aspect limitant la portée de cette étude puisqu'à l'étape 7, par exemple, les rayons des nanofils sont compris entre 3 et 20 nm. Ainsi, certains nanofils présentent un fort confinement quantique, et d'autres au contraire, n'y sont pas sensibles.

L'élargissement attendu de la raie d'émission n'est pas observé. Ceci pourrait toutefois s'expliquer par la diminution de la luminescence quand le diamètre du fil décroît. L'intensité émise par un nanofils est proportionnelle au volume de matériau émetteur qui décroît quadratiquement avec le rayon et d'autre part, l'émission des plus petits nanofils peut se retrouver en deçà du seuil de sensibilité de notre détecteur. Par ailleurs, l'absorption des nanofils est dépendante de leurs dimensions, et la longueur d'onde du laser pourrait ne plus permettre l'excitation des porteurs des plus petits nanofils.

Conclusion

L'émergence de nouvelles techniques de croissance de nanofils pousse actuellement l'ensemble de la communauté scientifique à s'interroger sur les propriétés de ces nouveaux objets obtenus par des mécanismes catalytiques. En effet, la compréhension et le contrôle de leurs propriétés électroniques sont indispensables pour leur avenir applicatif. C'est dans ce cadre exploratoire que s'inscrit mon travail de thèse au cours duquel des éléments de réponses ont été apportés aux questions fondamentales qui se posent à la communauté scientifique.

Tout d'abord, le mode d'élaboration de ces nouveaux objets apporte son lot d'interrogations quant à la possibilité qu'ont les porteurs d'être libres, élément indispensable pour toutes les applications futures envisagées. L'utilisation de catalyseurs métalliques dans le procédé de croissance pourrait générer de nouveaux états pièges liés à l'incorporation d'atomes métalliques au sein du nanofil altérant ainsi ses propriétés électroniques. D'autre part, l'importance de la surface sur les propriétés électroniques des nanofils augmente à mesure que leur diamètre réduit, et ce jusqu'à les dominer totalement [67].

Les expériences de photoluminescence menées au cours de ce travail sur des nanofils obtenus par des croissances utilisant différents catalyseurs métalliques montrent une bande de luminescence à basse énergie qui semble être liée à la présence de pièges sur les flancs et/ou dans les nanofils. L'élimination des catalyseurs (d'or et de cuivre), le nettoyage des nanofils par des procédés chimiques suivis d'une passivation des états de surface permettent d'observer une phase dense d'électrons-trous libres. Cette phase originale, déjà observée dans le silicium massif et dans des couches minces de silicium est une preuve de la qualité électronique des nanofils une fois les états de surface passivés. Cette qualité électronique est à relier à une grande qualité cristallographique des nanofils, et l'observation de ce système électronique observé pour des nanofils obtenus via deux catalyses différentes indique que leurs propriétés électroniques sont largement similaires à celles d'un cristal de silicium standard utilisé en micro-électronique.

Ce résultat fait partie des faits marquants de ce travail puisqu'il va à l'encontre de l'idée selon laquelle l'or détériorerait de façon dramatique les propriétés électroniques des fils catalysés par ce métal.

L'étude approfondie de cette phase dense a permis de mettre en évidence la stabilisation du système électronique sous la forme d'un liquide d'électron-trou, et les propriétés intrinsèques de cette phase rendent possible l'étude et la mesure de la qualité électronique de la surface via la mesure de la vitesse de recombinaison de surface (VRS). Ainsi, des VRS d'interfaces Si-SiO₂ de très grandes qualités ont pu être déterminées.

Trois points fondamentaux ressortent de ces études quantitatives :

- Cette méthode originale a permis de démontrer que la dynamique de recom-

binaison des porteurs reste gouvernée par les recombinaisons de surface, et en première approximation, les propriétés volumiques électroniques des nanofils passivés sont similaires à celles d'un massif de silicium standard.

- D'autre part, les VRS mesurées pour un même procédé de passivation sont similaires à celles mesurées sur des couches planaires ce qui permet d'envisager l'utilisation de procédés de passivation déjà maîtrisés sur des couches planes pour les nanofils.

- Enfin, il s'agit de la première méthode efficace de mesure de la qualité électronique de la surface des nanofils, les autres techniques étant plus difficiles à mettre en oeuvre de par la difficulté à manipuler et contacter des nanofils passivés.

Ces études laissent entendre que la réalisation de structures performantes à base de nanofils est envisageable, y compris avec des nanofils catalysés par de l'or.

Finalement, ce travail se conclut par l'observation de modifications de l'énergie du gap suite à des oxydations importantes des nanofils. En effet, la réduction des diamètres par une série d'oxydations successives a conduit à la réduction de l'énergie du gap électronique corrélée à l'apparition de contraintes du coeur de silicium encapsulé dans la coquille d'oxyde. Lorsque le coeur de silicium devient suffisamment faible ($R < 10$ nm), le gap électronique augmente de façon similaire aux effets induits par le confinement quantique des porteurs attendus pour de telles dimensions.

Perspectives

L'ensemble des travaux présentés dans ce manuscrit apporte des éléments de réponse concrets aux questions liées à la problématique des nanofils. Le travail exploratoire que j'ai effectué durant ma thèse m'a également mené à m'interroger sur un certain nombre de points qu'il ne m'a pas été possible de traiter, et qu'il me semble intéressant à explorer de façon à approfondir les connaissances sur les propriétés électroniques des nanofils.

Dans un premier temps, l'amélioration des procédés de passivation a permis la caractérisation statistique des propriétés électroniques d'une population de nanofils. L'étude des propriétés de nanofils uniques reste cependant à mener. En effet, les questions concernant la proportion de nanofils luminescents ou l'homogénéité des propriétés électroniques d'un nanofils le long de son axe de croissance n'ont pas été abordées dans le cadre de ce travail et restent en suspens. Des expériences de micro-photoluminescence menées sur un nanofil unique passivé pourraient permettre de répondre à ces questions. L'émission radiative d'un nanofil unique étant relativement faible, l'analyse des propriétés électroniques par des techniques de champs proche optique (SNOM) pourrait permettre d'obtenir des éléments de réponse à ces différentes questions.

D'autre part, l'ensemble des résultats concernant les propriétés électroniques des nanofils (notamment l'étude de la qualité électronique des surfaces) a été obtenu dans le cadre de fortes densités de porteurs. Or, la théorie de Shockley–Read–Hall [72,73] concernant l'étude des recombinaisons via des niveaux électroniques profonds aboutit à différents modèles en fonction du niveau d'injection (ie. de la quantité de porteurs générés) [74]. Ainsi, la confrontation des propriétés électroniques de surface obtenues sous de fortes densités de porteurs avec des mesures classiques de VRS faisant intervenir des porteurs minoritaires [92,112] reste à étudier.

La croissance catalysée de nanofils est une technique unique pour l'obtention d'hétérostructures coeur-coquille telles que celles que j'ai étudiées durant ma thèse. La croissance et l'étude de nouvelles hétérostructures axiales ou radiales Ge-Si (ou Si-Ge), ou faisant intervenir des jonctions sont dans le prolongement logique de ce travail qui s'est focalisé sur l'étude de structures intrinsèques.

Pour conclure, d'un point de vue plus fondamental, les nanofils offrent la possibilité unique d'étude le comportement de systèmes électroniques 1D. En particulier, une transition de phase apparaît lorsque les liquides de Fermi se retrouvent confinés à une dimension : cette nouvelle phase porte le nom de liquide de Luttinger [113], et est notamment caractérisée par le découplage des ondes de spins et de charges qui se propagent à des vitesses différentes [114].

Appendices

Annexe A

Passivation : Effet de la température du recuit forming-gas et de l'épaisseur d'oxyde

A.1 Température du recuit Forming-gas

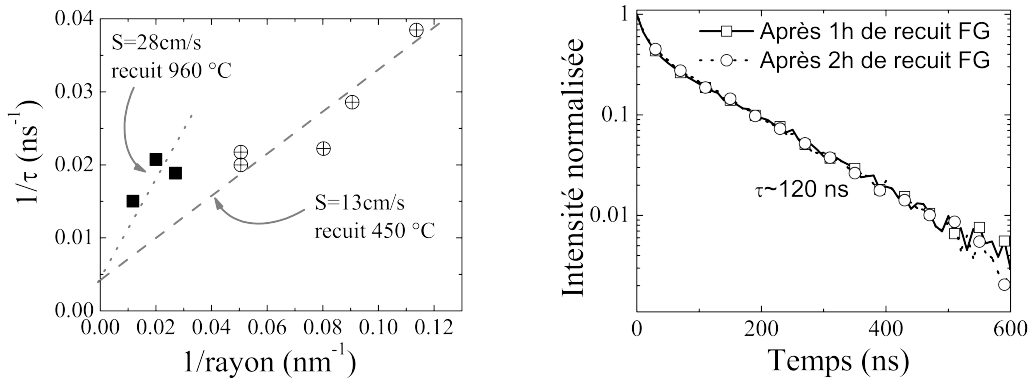
La figure A.1(a) présente l'évolution de l'inverse du temps de déclin d'un échantillon de nanofils en fonction de l'inverse des rayons au fur et à mesure d'oxydations successives. Initialement, la distribution des diamètres des nanofils - catalysés par une couche de cuivre démouillée - est centrée à 170 nm et a un écart type de 65 nm. Les oxydations successives sont effectuées à pression atmosphérique pendant plusieurs heures et l'évolution du diamètre moyen est simulée à l'aide d'un logiciel développé en collaboration avec le CEMES (Toulouse) se basant sur le modèle décrit par [96]. L'épaisseur d'oxyde formée lors des oxydations successives est supposée suffisamment importante pour pouvoir négliger son influence sur la qualité de la passivation. Les trois premières oxydations sont suivies d'un recuit à 960°C, et les cinq suivantes d'un recuit à 450°C. Cette figure montre l'influence de la température de recuit sur la valeur de la VRS. Un recuit effectué à 450°C induit de meilleures propriétés passivantes que celui effectué à 960°C. Si ce résultat est en accord avec le fait que les recuits effectués en micro-électronique se font généralement à 450°C, une étude exhaustive reste à faire pour optimiser ce paramètre¹.

La figure A.1(b) montre quant à elle que la qualité de la passivation reste inchangée lorsque le recuit dure plus d'une heure. En effet, la VRS de nanofils oxydés reste inchangée lorsque les nanofils subissent un nouveau recuit forming-gas d'une heure. Ce résultat est également en accord avec les recuits utilisés en micro-électronique qui durent généralement 30 min. Une étude complémentaire de l'influence du recuit sur des temps plus courts pourrait être effectuée pour minimiser les coûts énergétiques.

A.2 Épaisseur d'oxyde

L'oxyde formé autour du coeur de silicium joue également un rôle sur la qualité passivante de l'interface. La température, la pression à laquelle s'effectuent l'oxydation ainsi que l'étape de recuit peuvent modifier la structure et la stoechiométrie de l'oxyde. Cependant, il est délicat d'étudier l'oxyde formé autour du coeur de silicium, et seule l'épaisseur de la coquille sera ici considérée. L'oxyde formé sera

¹Les valeurs des VRS sont indicatives, compte tenu de la dispersion en taille de l'échantillon



(a) Influence de la température du recuit forming-gas sur la vitesse de recombinaison de surface. (b) Influence de la durée du recuit forming-gas à 450°C pour une épaisseur d'oxyde d'environ 40 nm.

FIG. A.1

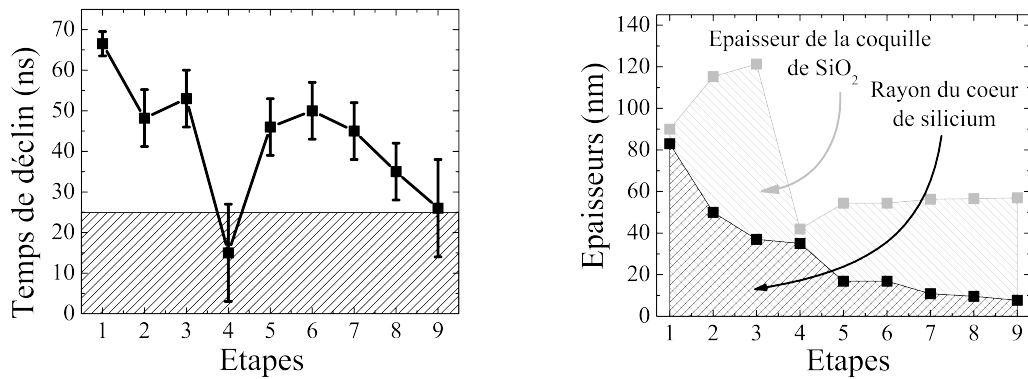
supposé avoir la même structure, et l'influence de la température et de la pression de l'oxydation seront négligées.

Étapes	Oxydation	Recuit
1	1h ; 10 mbar ; 960°C	1h ; 960°C
2	3h ; PA ; 960°C	1h ; 960°C
3	1h ; PA ; 1000°C	1h ; 960°C
4	Désoxydation ; 1h ; 10 mbar 960°C	1h ; 960°C
5	1h ; PA ; 1000°C	1h ; 450°C
6	--	1h ; 450°C
7	1h ; PA ; 1000°C	1h ; 450°C
8	30 min ; PA ; 960°C	1h ; 450°C
9	1h ; PA ; 960°C	1h ; 450°C

FIG. A.2 – Tableau répertoriant l'ensemble des étapes successives d'oxydation et de recuit subies par un échantillon de fils catalysés cuivre. PA signifie pression atmosphérique

L'échantillon oxydé selon les étapes décrites par le tableau A.2 voit la durée de vie de ses porteurs évoluer au fur et à mesure des oxydations successives comme le montre la figure A.3(a).

L'effondrement de la durée de vie des porteurs entre les étapes 3 (53 ns) et 4 (15 ns) est à corréliser avec la désoxydation de l'échantillon entre ces deux étapes avant qu'il ne soit ré-oxydé à basse pression (cf. A.2). La figure A.3(b) montre que l'épaisseur d'oxyde de 85 nm à l'étape 3 n'est plus que de 7 nm après la quatrième étape. Une forte oxydation conduit ensuite à une épaisseur d'environ 37 nm d'oxyde à l'étape 5 directement liée à une augmentation de la durée de vie à 46 ns malgré une diminution du diamètre des fils. L'épaisseur d'oxyde semble donc agir directement sur la surface de recombinaison. L'augmentation de la durée de vie entre les étapes 2 et 3 va également dans ce sens puisque l'épaisseur d'oxyde augmente alors de 65 nm à 84 nm quand le rayon diminue. Au delà de l'étape 5, l'épaisseur d'oxyde ne varie plus de façon significative : l'oxydation s'auto-limite pour les petits diamètres. La diminution de la durée de vie doit alors être corrélée à la diminution progressive



(a) Temps de déclin de la luminescence en fonction de l'étape d'oxydation.

(b) Évolution de l'épaisseur de la coquille d'oxyde et du rayon du coeur de silicium au fur et à mesure des différentes étapes d'oxydation. Les valeurs sont tirées de la simulation utilisant le modèle [96].

FIG. A.3

du rayon et donc à l'augmentation du rapport *surface/volume*.

Ces interprétations sont cependant à considérer avec précautions car les fortes oxydations induisent un décalage de la raie de luminescence ce qui indique que les diagrammes de bande électroniques et phononiques sont modifiés, et les mécanismes de recombinaison, ainsi que la densité du liquide $e-h$ peuvent être perturbés.

Annexe B

Caractérisation structurales des nanofils par diffraction

B.1 Introduction

Des expériences de diffraction ont été réalisées afin d'étudier les propriétés cristallines des nanofils de silicium. Deux approches différentes ont été envisagées : la première met en jeu la diffraction d'un faisceau d'électrons de taille nanométrique sur des nanofils uniques, et permet via une sonde de quelques nanomètres de diamètre de mesurer le paramètre de maille local. La seconde approche, plus classique, consiste à utiliser la diffraction de rayons X via une expérience de type diffraction de poudres qui permet d'obtenir le paramètre cristallin d'une population de nanofils. Les résultats de ces expériences ont permis de mettre en évidence la qualité cristalline des nanofils. Les études de nanofils fortement oxydés ont été réalisées, et sont discutées ci-après.

B.2 Principe de diffraction

Les ondes électromagnétiques interagissent avec la matière et provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dont l'amplitude est liée à l'énergie transportée par l'onde. Ces oscillations provoquent la réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence : ce phénomène porte le nom de diffusion Rayleigh. La façon dont chaque atome diffuse le rayonnement électromagnétique dépend de son cortège électronique et est caractérisé par sa fonction de diffusion Rayleigh notée $f_{atome}(\vec{Q})$ où \vec{Q} est le vecteur d'onde du rayon diffusé. Lorsque la longueur d'onde du rayonnement est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques, les ondes diffusées par chaque atome interfèrent en fonction de la direction de l'espace et forment une figure de diffraction. L'intensité de l'onde diffractée (le carré de son amplitude) dépend de l'amplitude et de la différence de phase des ondes diffusées par chaque atome qui n'est en fait qu'un facteur géométrique lié à la position des différents atomes de la structure cristalline. L'intensité de l'onde diffractée est proportionnelle au carré du facteur de structure défini par :

$$F(\vec{Q}) = \sum_{atome} f_{atome}(\vec{Q}) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{atome}} \quad (\text{B.1})$$

L'étude des figures de diffraction d'un cristal renseigne directement sur sa structure cristalline.

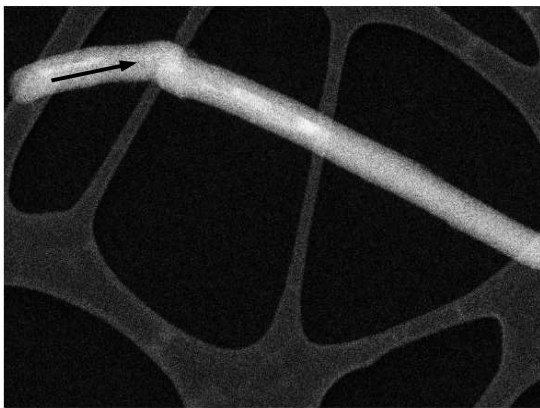
B.3 Diffraction par un faisceau nanométrique d'électrons

La diffraction par un faisceau nanométrique d'électrons (NBD pour "nano-beam electron diffraction") consiste à balayer le nanofil avec une sonde électronique de taille nanométrique (typiquement 5 nm) et les clichés de diffraction du faisceau quasi-parallèle renseigne sur le paramètre de maille local. Les champs de déformation des réseaux direct et réciproque du nanofil sont ensuite mesurés par comparaison du cliché de diffraction avec un cliché de référence.

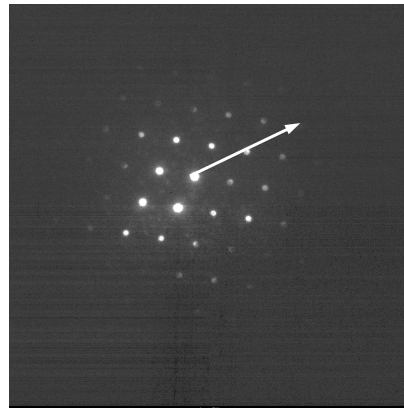
Les nanofils sont visualisés, repérés et orientés par MET (cf figure B.1(a) et B.1(c)). La direction cristallographique axiale doit également être repérée afin de repérer les différents axes des clichés de diffraction. La précision sur les déformations mesurables par cette méthode est de l'ordre de 6×10^{-4} sur des couches minces.

Cette technique a été développée sur le microscope électronique Titan par Armand Béché dans le cadre de sa thèse au CEA-Grenoble et l'ensemble des résultats présentés ici (images MET, clichés de diffraction et simulation des déformations) lui sont dûs. Plus de détails concernant la technique peuvent être trouvés dans l'article à paraître [115].

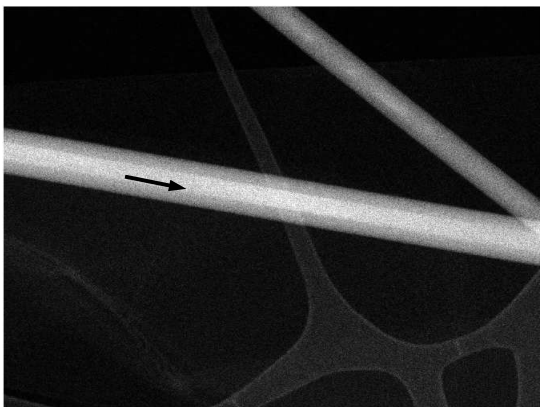
Cette technique aboutit à une mesure du paramètre de maille de nanofils non-oxydés de l'ordre de 5.43 Å.



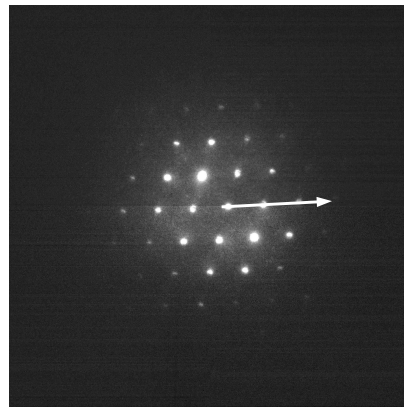
(a) Image TEM d'un nanofil oxydé 1h. L'axe de croissance de ce nanofil est 110.



(b) Cliché de NBD du nanofil de la figure B.1(a)



(c) Image TEM d'un nanofil oxydé 2h. L'axe de croissance de ce nanofil est 111.



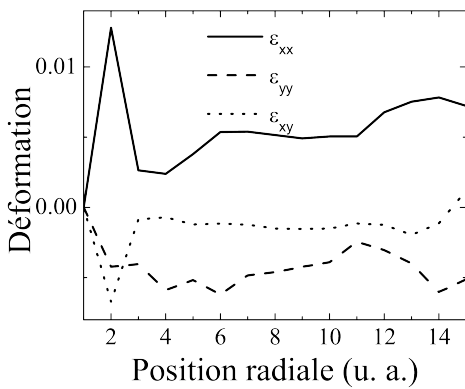
(d) Cliché de NBD du nanofil de la figure B.1(c).

FIG. B.1 – Images MET de nanofils coeur-coquille et clichés de NBD correspondants. Les flèches blanches des clichés de diffraction correspondent aux directions de croissance indiquées par les flèches noires des images MET.

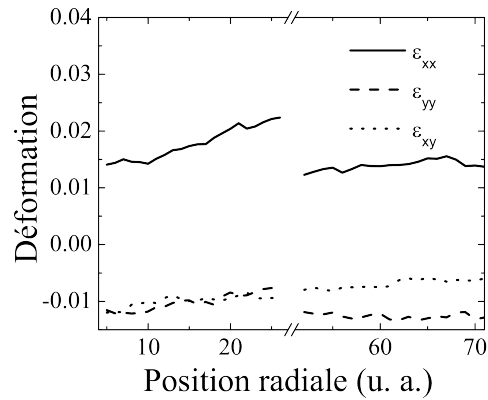
Mesure de déformations

Cette technique permet également de mesurer les champs de déformation locale. L'étude des paramètres de maille de nanofils fortement oxydés a été menée, et l'idée sous-jacente est de remonter au champ de contraintes axial et radial d'un nanofil.

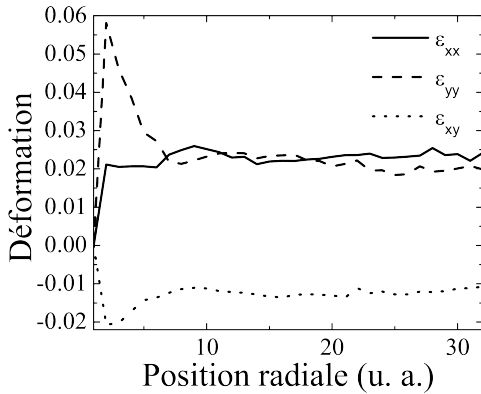
Les figures B.1(a) et B.1(c) montrent des images MET de nanofils coeur-coquille Si-SiO₂ dont le champ de déformation a été mesuré, et un exemple de cliché de diffraction de chacun de ces fils est présenté sur les figures B.1(b) et B.1(d). Une fois la direction cristallographique de croissance (flèche noire) identifiée, les indices des différents pics peuvent être annotés, et les distances séparant les pics de diffraction sont comparées à celles d'un échantillon de silicium de référence, ce qui permet d'estimer la déformation ($\epsilon = \frac{l-l_0}{l_0}$) du cristal.



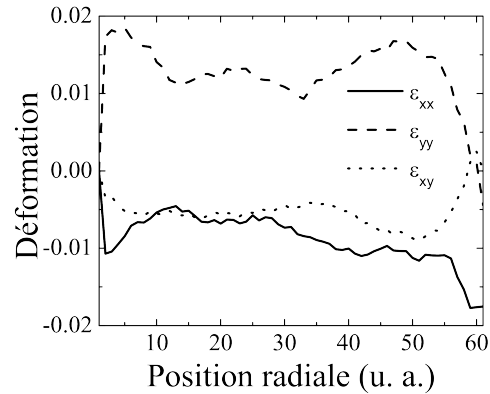
(a) Estimation des déformations d'un nanofil oxydé 1h et d'axe de croissance 110.



(b) Estimation des déformations d'un nanofil oxydé 1h et d'axe de croissance 111.



(c) Estimation des déformations d'un nanofil oxydé 2h et d'axe de croissance 111.



(d) Estimation d'un nanofil oxydé 2h et d'axe de croissance 311.

FIG. B.2 – Estimation des déformations axiale ϵ_{xx} et radiales ϵ_{yy} ainsi que de cisaillement ϵ_{xy} de différents nanofils.

Les 4 graphes de la figure B.2 montrent les variations des déformations axiale et radiale obtenues par cette méthode pour des nanofils oxydés une et deux heures. Les champs de déformation de douze nanofils différents ont ainsi été obtenus. Cependant, aucune tendance explicite ne peut être extraite de ces résultats : en fonction des nanofils étudiés, les déformations axiales ϵ_{xx} peuvent être positives (élongation) ou négatives (contraction), il en est de même pour les déformations radiales ϵ_{yy} .

En effet, deux nanofils de même direction cristallographique ayant subi la même oxydation ont des champs de déformations différents.

Si elle permet des mesures de déformations locales extrêmement précises pour des couches planes, différents aspects de cette technique la rende cependant peu adaptée à l'étude de nanofils :

- La profondeur de champs des images en mode MET, de l'ordre de $10\ \mu\text{m}$, rend quasi-impossible l'orientation de l'échantillon dans un plan exactement perpendiculaire au faisceau, et ce problème de planéité de l'échantillon peut être amplifié par une courbure éventuelle des nanofils. Or, l'orientation de l'échantillon dans le plan focal du microscope est essentielle pour indexer les tâches de diffraction, repérer les différents axes cristallographiques et surtout mesurer correctement les distances entre les différents pics de diffraction. En effet, un échantillon tilté par rapport au plan focale peut conduire à une mauvaise détermination des axes cristallographiques. Cela pourrait expliquer que des axes de croissance originaux comme l'axe [311] ont pu être déterminés par cette méthode (cf figure B.2(d)), alors qu'aucun autre groupe n'a observé cette direction de croissance pour des nanofils de silicium, et que les études MET "*classiques*" ont seulement montré la présence d'axes [111], [110] et [112].

- Les clichés de diffraction présentent parfois des aberrations (tâches coupées, dédoublées, déformées, absentes, comme le montre la figure B.3). Ces aberrations ont une influence directe sur la pertinence des mesures des distances entre tâches et toute l'analyse qui en découle se retrouve faussée.

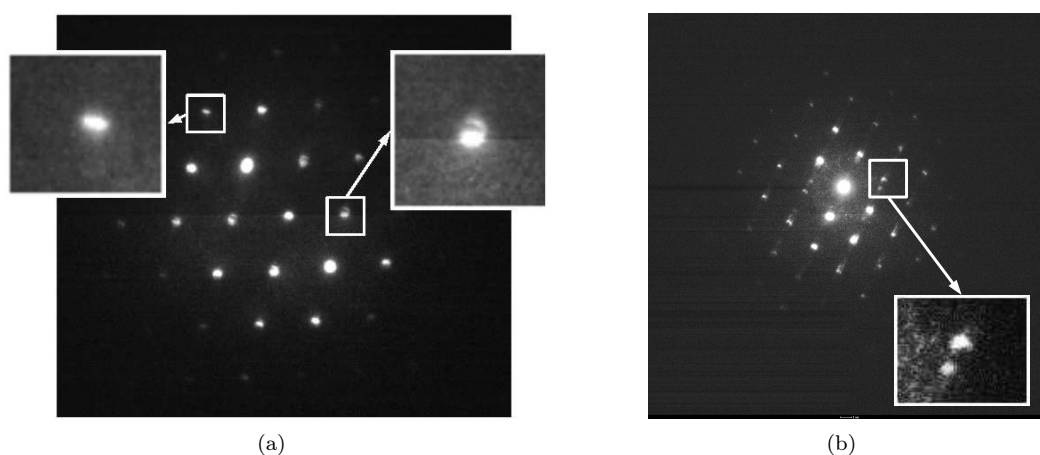


FIG. B.3 – Les aberrations des clichés de diffraction engendrent des erreurs dans l'estimation des déformations.

- Enfin, il est possible que la dispersion observée soit réelle, et résulte de la diversité initiale (taille, axes de croissance différents, défauts cristallins, etc...) des nanofils.

Une étude plus systématique à partir d'échantillons présentant une diversité initiale plus faible a été envisagée mais n'a pu être menée à terme. Il serait également nécessaire d'ajouter un système permettant un contrôle plus précis de l'orientation du nanofil dans le plan focal.

B.4 Diffraction de rayons X

La taille macroscopique du faisceau de rayons X (typiquement 10 mm) permet d'étudier la réponse statistique d'une population de fils. Aux vues des images MEB des nanofils de la figure B.4, aucun ordre d'orientation entre les nanofils n'apparaît : les fils se courbent de façon aléatoire. Par conséquent, la méthode de diffraction dite de "poudres" est la plus adaptée puisqu'elle repose sur l'hypothèse selon laquelle une "bonne poudre" est formée d'un grand nombre de cristallites orientées aléatoirement les unes par rapport aux autres. Ainsi toutes les familles de plans sont représentées dans toutes les directions de l'espace. Lors d'une expérience de diffraction, chaque pic de diffraction relatif à une famille de plans donne finalement naissance à une sphère de diffraction (dans l'espace réciproque) : il s'agit de la sphère d'Ewald dont le rayon est inversement proportionnel à la distance inter-réticulaire de la famille de plans concernée.

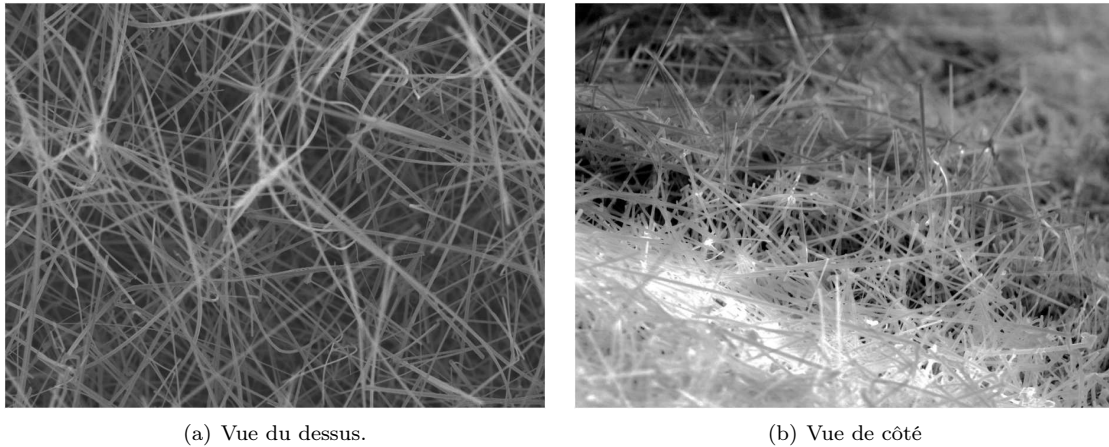


FIG. B.4 – Images MEB de nanofils oxydés : aucun ordre n'est apparent.

La figure B.5 présente le schéma d'une expérience de diffraction de rayons X sur une poudre où l'angle formé entre le faisceau issu de la cathode émettrice et le récepteur vaut 2θ , de telle sorte que l'amplitude du vecteur d'onde de diffraction vaut $\vec{Q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i = \frac{2\pi}{\lambda} \sin(\theta)$ varie avec l'angle θ , et l'ensemble des sphères d'Ewald peuvent être sondées (\vec{k}_i et \vec{k}_f sont les vecteurs d'onde incident et diffracté). Le spectre de diffraction présente un pic pour chaque valeur de 2θ telle que l'amplitude du vecteur de diffraction \vec{Q} coïncide avec le rayon d'une sphère d'Ewald.

Le faisceau de rayons X est issu d'une cathode de cobalt, sa longueur d'onde est $\lambda = 1.7890 \text{ \AA}$. Les pics de diffraction d'une poudre de silicium non contraint (c'est à dire avec une maille de type diamant de paramètre de maille de $a=5.431 \text{ \AA}$) sont donnés dans le tableau B.1.

Les expériences de diffraction effectuées sur des nanofils bruts de croissance, présentées en figure B.6, conduisent à une mesure du paramètre de maille de 5.432 \AA . L'écart de moins de 0.2% entre cette valeur celle communément utilisée est de l'ordre de la précision expérimentale. Les expériences réalisées sur des nanofils oxydés n'ont pas permis à ce jour d'observer de différence significative du paramètre de maille, les mesures étant plus difficiles à analyser lorsque l'oxydation devient importante car l'oxyde induit un bruit de fond important, et la quantité de matière diffractante diminue. De plus, des effets de tailles (élargissement et déformation des pics) apparaissent pour des nanofils inférieurs à 100 nm de diamètre, ce qui rend l'analyse difficile.

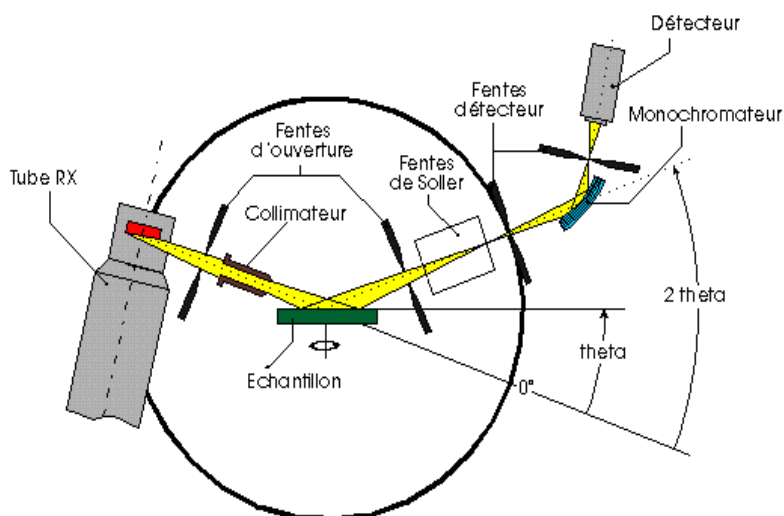


FIG. B.5 – Schéma d'un diffractomètre pour une expérience de diffraction de poudre.

θ	direction
33.1504	(111)
55.530	(022)
66.2212	(113)
82.4184	(004)
91.7664	(133)
107.5834	(224)
117.7009	(115) ; (333)
137.4024	(044)

TAB. B.1 – Directions cristallines associées aux angles de diffraction d'un diagramme de poudre de silicium de paramètre de maille 5.431 Å pour une cathode de cobalt.

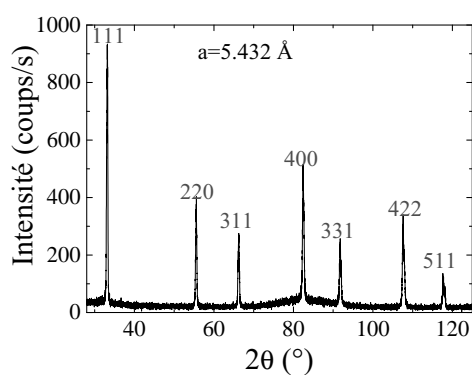


FIG. B.6 – Spectre de diffraction (de type poudres) de nanofils de silicium non-oxydés.

B.5 Conclusion

Les expériences de diffraction menées sur des nanofils non oxydés ont permis de démontrer leur bonne qualité cristallographique : la maille est bien de type diamant avec un paramètre de maille de 5.432 Å. L'étude de nanofils oxydés pour lesquels

les expériences de luminescence montrent un décalage de l'énergie du gap attribué à une déformation du cristal ne permettent pas de mesurer cette déformation¹. Les mesures de NBD restent cependant prometteuses, et sont actuellement menées sur des nanofils catalysés par des colloïdes d'or oxydés.

¹Si la déformation du cristal est liée à la différence des coefficients de dilatation thermique du silicium et de l'oxyde entre 300 K et 10 K, cette déformation ne peut être mesurée à 300 K par diffraction.

Bibliographie

- [1] G. Basile, A. Bergamin, G. Cavagnero, G. Mana, E. Vittone and G. Zosi, *Measurement of the silicon (220) lattice spacing*, Phys. Rev. Lett., **72**(20), 3133 (1994).
- [2] J. Weber, Properties of cristalline silicon, Inspec (1999).
- [3] J. Czochralski, ,, Zeitschrift des Vereines Deutscher Ingenieure, **61**, 345 (1917).
- [4] J. Czochralski, *Ein neues Verfahren zur Messung des Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle, "A new method for the measurement of crystallisation rate of metals"*, Z. phys. Chem., **92**, 219 (1918).
- [5] W. von Wartenberg, ,, Verhandlungen der Deutsche Phys. Gesellschaft, **20**, 113 (1918).
- [6] G. K. Teal and J. B. Little, *Growth of germanium single crystals*, Phys. Rev., **78**, 647 (1950).
- [7] G. K. Teal, M. Sparks and E. Buehler, *Growth of Germanium Single Crystals Containing p – n Junctions*, Phys. Rev., **81**(4), 637 (1951).
- [8] J. Bardeen and W. H. Brattain, *Three-electrode circuit element utilizing semiconductive materials*, Patent Pending (Bell Telephone Labs) (1950), us 2524035 (A).
- [9] N. Jukam and M. S. Sherwin, *Two-dimensional terahertz photonic crystals fabricated by deep reactive ion etching in Si*, Appl. Phys. Lett., **83**(1), 21 (2003).
- [10] S. Sriram, H. E. Jackson and J. T. Boyd, *Distributed-feedback dye laser integrated with a channel waveguide formed on silicon*, Appl. Phys. Lett., **36**(9), 721 (1980).
- [11] J. Jager, P. Noé, E. Picard, V. Calvo, E. Delamadeleine and E. Hadji, *Whispering gallery modes in Er-doped silicon-rich oxide toroidal microcavities on chip*, in Proceedings of the E-MRS 2008 Symposium C : Frontiers in Silicon-Based Photonics, vol. 41, 1127 – 1129 (2009).
- [12] Z. Huang, J. E. Carey, M. Liu, X. Guo, E. Mazur and J. C. Campbell, *Microstructured silicon photodetector*, Appl. Phys. Lett., **89**(3), 033506 (2006).
- [13] L. Hu and G. Chen, *Analysis of Optical Absorption in Silicon Nanowire Arrays for Photovoltaic Applications*, Nano Lett., **7**(11), 3249 (2007).
- [14] B. Tian, T. J. Kempa and C. M. Lieber, *Single nanowires photovoltaics*, Chem. Soc. Rev., **38**, 16 (2009).
- [15] T. J. Seebeck, *Magnetische polarisation der matalle un erze durch temperatur-differenz*, Abhandlungen der königlichen Preussischen Akademie der Wissenschaft zu Berlin, 265 (1823).
- [16] D. Li, Y. Wu, P. Kim, L. Shi, P. Yang and A. Majumdar, *Thermal conductivity of individual silicon nanowires*, Appl. Phys. Lett., **83**(14), 2934 (2003).

-
- [17] A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar and P. Yang, *Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires*, *Nature*, **451**(3), 163 (2008).
- [18] N. Elfstrom, R. Juhasz, I. Sychugov, T. Engfeldt, A. E. Karlstrom and J. Linnros, *Surface Charge Sensitivity of Silicon Nanowires : Size Dependence*, *Nano Lett.*, **7**(9), 2608 (2007).
- [19] V. Schmidt, J. V. Wittemann, S. Senz and U. Gösele, *Silicon Nanowires : A Review on Aspects of their Growth and their Electrical Properties*, *Adv. Mater.*, **21**(25-26), 2681 (2009).
- [20] R. S. Wagner, W. C. Ellis, K. A. Jackson and S. M. Arnold, *Study of the Filamentary Growth of Silicon Crystals from the Vapor*, *J. Appl. Phys.*, **35**(10), 2993 (1964).
- [21] R. S. Wagner and W. C. Ellis, *Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth*, *Appl. Phys. Lett.*, **4**(5), 89 (1964).
- [22] A. M. Morales and C. M. Lieber, *A Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires*, *Science*, **279**(5348), 208 (1998).
- [23] X. Duan and C. M. Lieber, *General Synthesis of Compound Semiconductor Nanowires*, *Adv. Mater.*, **12**(4), 298 (2000).
- [24] J.-Y. Yu, S.-W. Chung and J. R. Heath, *Silicon Nanowires : Preparation, Device Fabrication, and Transport Properties*, *J. Phys. Chem. B*, **104**(50), 11864 (2000).
- [25] Y. Cui, L. J. Lauhon, M. S. Gudixsen, J. Wang and C. M. Lieber, *Diameter-controlled synthesis of single-crystal silicon nanowires*, *Appl. Phys. Lett.*, **78**(15), 2214 (2001).
- [26] Y. Wu, Y. Cui, L. Huynh, C. J. Barrelet, D. C. Bell and C. M. Lieber, *Controlled Growth and Structures of Molecular-Scale Silicon Nanowires*, *Nano Lett.*, **4**(3), 433 (2004).
- [27] J. Arbiol, B. Kalache, P. R. i Cabarrocas, J. R. Morante and A. F. i Morral, *Influence of Cu as a catalyst on the properties of silicon nanowires synthesized by the vapour-solid-solid mechanism*, *Nanotech.*, **18**(30), 305606 (2007).
- [28] J. D. Prades, J. Arbiol, A. Cirera, J. R. Morante and A. F. i Morral, *Concerning the 506 cm^{-1} band in the Raman spectrum of silicon nanowires*, *Appl. Phys. Lett.*, **91**(12), 123107 (2007).
- [29] F. Iacopi, P. M. Vereecken, M. Schaeckers, M. Caymax, N. Moelans, B. Blanpain, O. Richard, C. Detavernier and H. Griffiths, *Plasma-enhanced chemical vapour deposition growth of Si nanowires with low melting point metal catalysts : an effective alternative to Au-mediated growth*, *Nanotech.*, **18**(50), 505307 (7pp) (2007).
- [30] B.-S. Kim, T.-W. Koo, J.-H. Lee, D. S. Kim, Y. C. Jung, S. W. Hwang, B. L. Choi, E. K. Lee, J. M. Kim and D. Whang, *Catalyst-free Growth of Single-Crystal Silicon and Germanium Nanowires*, *Nano Lett.*, **9**(2), 864 (2009).
- [31] M. T. Bjork, H. Schmid, J. Knoch, H. Riel and W. Riess, *Donor deactivation in silicon nanostructures*, *Nat. Nano.*, **4**(2), 103 (2009).
- [32] E. C. Garnett, Y.-C. Tseng, D. R. Khanal, J. Wu, J. Bokor and P. Yang, *Dopant profiling and surface analysis of silicon nanowires using capacitance-voltage measurements*, *Nat. Nano.*, **4**(5), 311 (2009).

-
- [33] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, *Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors*, Phys. Rev. B, **14**(2), 556 (1976).
- [34] Z. Vardeny and J. Tauc, *Hot-Carrier Thermalization in Amorphous Silicon*, Phys. Rev. Lett., **46**(18), 1223 (1981).
- [35] M. J. Kerr and A. Cuevas, *Very low bulk and surface recombination in oxidized silicon wafers*, Semicond. Sci. Technol., **17**(1), 35 (2002).
- [36] J. R. Haynes, *Experimental Observation of the Excitonic Molecule*, Phys. Rev. Lett., **17**(16), 860 (1966).
- [37] L. Keldysh, ,, in 9th International Conference on the Physics of Semiconductors, 1307 (1968).
- [38] T. M. Rice, J. C. Hensel, T. G. Philips and G. A. Thomas, Solid States Physics, vol. 32, Academic Press, New York (1977).
- [39] M. Tajima and S. Ibuka, *Luminescence due to electron-hole condensation in silicon-on-insulator*, Journal of Applied Physics, **84**(4), 2224 (1998).
- [40] N. Pauc, *Condensation d'excitons dans les nanostructures de silicium*, Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier (2004).
- [41] N. Pauc, V. Calvo, J. Eymery, F. Fournel and N. Magnea, *Electronic and optical properties of Si-SiO₂ nanostructures. I. Electron-hole collective processes in single Si-SiO₂ quantum wells*, Phys. Rev. B, **72**(20), 205324 (2005).
- [42] N. Pauc, V. Calvo, J. Eymery, F. Fournel and N. Magnea, *Electronic and optical properties of Si-SiO₂ nanostructures. II. Electron-hole recombination at the Si-SiO₂ quantum-well-quantum-dot transition*, Phys. Rev. B, **72**(20), 205325 (2005).
- [43] N. Pauc, V. Calvo, J. Eymery, F. Fournel and N. Magnea, *Two-Dimensional Electron-Hole Liquid in Single Si Quantum Wells with Large Electronic and Dielectric Confinement*, Phys. Rev. Lett., **92**(23), 236802 (2004).
- [44] P. Vashishta and R. K. Kalia, *Universal behavior of exchange-correlation energy in electron-hole liquid*, Phys. Rev. B, **25**(10), 6492 (1982).
- [45] C. D. Thurmond, *The standard thermodynamic functions for the formation of electrons and holes in Ge, Si, GaAs, and GaP*, J. Electrochem. Soc., **67**(8), 1133 (1975).
- [46] G. G. Macfarlane, T. P. McLean, J. E. Quarrington and V. Roberts, *Fine Structure in the Absorption-Edge Spectrum of Si*, Phys. Rev., **111**(5), 1245 (1958).
- [47] I. Balslev, *The metal-insulator transition in electron-hole systems*, Phys. Stat. Sol. B, **101**(2), 749 (1980).
- [48] R. Martin and H. Störmer, *On the low energy tail of the electron-hole drop recombination spectrum*, Solid. State. Commun., **22**, 523 (1977).
- [49] V. Schmidt, S. Senz and U. Gosele, *Diameter-Dependent Growth Direction of Epitaxial Silicon Nanowires*, Nano Lett., **5**(5), 931 (2005).
- [50] A. Mao, H. Ng, P. Nguyen, M. McNeil and M. Meyyappan, *Silicon Nanowire Synthesis by a VaporLiquidSolid Approach*, J. Nanosci. Nanotechnol., **5**, 831 (2005).
- [51] S. Kodambaka, J. Tersoff, M. C. Reuter and F. M. Ross, *Diameter-Independent Kinetics in the Vapor-Liquid-Solid Growth of Si Nanowires*, Phys. Rev. Lett., **96**(9), 096105 (2006).

-
- [52] S. Kodambaka, J. B. Hannon, R. M. Tromp and F. M. Ross, *Control of Si Nanowire Growth by Oxygen*, Nano Lett., **6**(6), 1292 (2006).
- [53] J. B. Hannon, S. Kodambaka, F. M. Ross and R. M. Tromp, *The influence of the surface migration of gold on the growth of silicon nanowires*, Nature, **440**(7080), 69 (2006).
- [54] E. I. Givargizov, *Periodic instability in whisker growth*, J. Cryst. Growth, **20**(3), 217 (1973).
- [55] Y. Zhang, Q. Zhang, N. Wang, Y. Yan, H. Zhou and J. Zhu, *Synthesis of thin Si whiskers (nanowires) using SiCl₄*, J. Cryst. Growth, **226**(2-3), 185 (2001).
- [56] T. I. Kamins, R. S. Williams, D. P. Basile, T. Hesjedal and J. S. Harris, *Ti-catalyzed Si nanowires by chemical vapor deposition : Microscopy and growth mechanisms*, Journal of Applied Physics, **89**(2), 1008 (2001).
- [57] L. Gangloff, E. Minoux, K. B. K. Teo, P. Vincent, V. T. Semet, V. T. Binh, M. H. Yang, I. Y. Y. Bu, R. G. Lacerda, G. Pirio, J. P. Schnell, D. Pribat, D. G. Hasko, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne and P. Legagneux, *Self-Aligned, Gated Arrays of Individual Nanotube and Nanowire Emitters*, Nano Lett., **4**(9), 1575 (2004).
- [58] S. Sharma, T. Kamins and R. S. Williams, *Synthesis of thin silicon nanowires using gold-catalyzed chemical vapor deposition*, Appl. Phys. Lett., **80**(6), 1225 (2005).
- [59] S. Sharma, T. Kamins, M. Islam, R. S. Williams and A. Marshall, *Structural characteristics and connection mechanism of gold-catalyzed bridging silicon nanowires*, J. Cryst. Growth, **280**(3-4), 562 (2005).
- [60] T. I. Kamins, S. Sharma, A. A. Yasserli, Z. Li and J. Straznicki, *Metal-catalysed, bridging nanowires as vapour sensors and concept for their use in a sensor system*, Nanotech., **17**(11), S291 (2006).
- [61] F. Oehler, P. Gentile, T. Baron and P. Ferret, *The effects of HCl on silicon nanowire growth : surface chlorination and existence of a 'diffusion-limited minimum diameter'*, Nanotechnology, **20**(47), 475307 (2009).
- [62] M. I. den Hertog, *Characterization of Silicon Nanowires by Transmission Electron Microscopy*, Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier (2009).
- [63] M. Inoue, H. Sugimoto, M. Tajima, Y. Ohshita and A. Ogura, *Microscopic and spectroscopic mapping of dislocation-related photoluminescence in multi-crystalline silicon wafers*, J. Mater. Sci-Mater. El., **19**, S133 (2008).
- [64] G. Jia, T. Arguirov, M. Kittler, Z. Su, D. Yang and J. Sha, *Cathodoluminescence investigation of silicon nanowires fabricated by thermal evaporation of SiO*, Semiconductors, **41**(4), 391 (2007).
- [65] P. Gentile, T. David, F. Dhalluin, D. Buttard, N. Pauc, M. D. Hertog, P. Ferret and T. Baron, *The growth of small diameter silicon nanowires to nanotrees*, Nanotech., **19**(12), 125608 (2008).
- [66] M. I. den Hertog, J.-L. Rouviere, F. Dhalluin, P. J. Desre, P. Gentile, P. Ferret, F. Oehler and T. Baron, *Control of Gold Surface Diffusion on Si Nanowires*, Nano Lett., **8**(5), 1544 (2008).
- [67] J. E. Allen, E. R. Hemesath, D. E. Perea, J. L. Lensch-Falk, LiZ.Y., F. Yin, M. H. Gass, P. Wang, A. L. Bleloch, R. E. Palmer and L. J. Lauhon, *High-resolution detection of Au catalyst atoms in Si nanowires*, Nat. Nano., **3**(3), 168 (2008).

-
- [68] W. M. Bullis, *Properties of gold in silicon*, Solid. State. Electron., **9**, 143 (1966).
- [69] N. Nilsson, *Band-to-band Auger Recombination in Silicon and Germanium*, Physica Scripta, **8**, 165 (1973).
- [70] J. C. Hensel, T. G. Phillips and T. M. Rice, *Evaporation of Metallic Exciton Droplets in Optically Pumped Germanium*, Phys. Rev. Lett., **30**(6), 227 (1973).
- [71] R. M. Westervelt, T. K. Lo, J. L. Staehli and C. D. Jeffries, *Decay Kinetics of Electron-Hole-Drop and Free-Exciton Luminescence in Germanium : Evidence for Large Drops.*, Phys. Rev. Lett., **32**(23), 1331 (1974).
- [72] W. Shockley and W. T. Read, *Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons*, Phys. Rev., **87**(5), 835 (1952).
- [73] R. N. Hall, *Electron-Hole Recombination in Germanium*, Phys. Rev., **87**(2), 387 (1952).
- [74] W. D. Eades and R. M. Swanson, *Calculation of surface generation and recombination velocities at the Si-SiO₂ interface*, Journal of Applied Physics, **58**(11), 4267 (1985).
- [75] A. G. Aberle, S. Glunz and W. Warta, *Impact of illumination level and oxide parameters on Shockley-Read-Hall recombination at the Si-SiO₂ interface*, Journal of Applied Physics, **71**(9), 4422 (1992).
- [76] K.-i. Seo, S. Sharma, A. A. Yasseri, D. R. Stewart and T. I. Kamins, *Surface Charge Density of Unpassivated and Passivated Metal-Catalyzed Silicon Nanowires*, Electrochem. Sol. St., **9**(3), G69 (2006).
- [77] B. E. Deal, M. Sklar, A. S. Grove and E. H. Snow, *Characteristics of the Surface-State Charge (Q_{ss}) of Thermally Oxidized Silicon*, J. Electrochem. Soc., **114**(3), 266 (1967).
- [78] E. Nicollian and J. Brews, *MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology*, Wiley, New York (1992).
- [79] V. Schmidt, S. Senz and U. Gösele, *Influence of the Si/SiO₂ interface on the charge carrier density of Si nanowires*, Appl. Phys. A, **86**(2), 187 (2007).
- [80] P. M. Lenahan and P. V. Dressendorfer, *Hole traps and trivalent silicon centers in metal/oxide/silicon devices*, Journal of Applied Physics, **55**(10), 3495 (1984).
- [81] R. H. Silsbee, *Electron Spin Resonance in Neutron-Irradiated Quartz*, Journal of Applied Physics, **32**(8), 1459 (1961).
- [82] D. L. Griscom, *E' center in glassy SiO₂ : O17, H1, and "very weak" Si²⁹ superhyperfine structure*, Phys. Rev. B, **22**(9), 4192 (1980).
- [83] R. A. Weeks, *Paramagnetic Resonance of Lattice Defects in Irradiated Quartz*, Journal of Applied Physics, **27**(11), 1376 (1956).
- [84] Y. Nishi, K. Tanaka and A. Ohwada, *Study of Silicon-Silicon Dioxide Structure by Electron Spin Resonance II*, J. J. Appl. Phys., **11**(1), 85 (1972).
- [85] P. J. Caplan, E. H. Poindexter, B. E. Deal and R. R. Razouk, *ESR centers, interface states, and oxide fixed charge in thermally oxidized silicon wafers*, Journal of Applied Physics, **50**(9), 5847 (1979).
- [86] E. H. Poindexter, P. J. Caplan, B. E. Deal and R. R. Razouk, *Interface states and electron spin resonance centers in thermally oxidized (111) and (100) silicon wafers*, Journal of Applied Physics, **52**(2), 879 (1981).

-
- [87] N. M. Johnson, D. K. Biegelsen, M. D. Moyer, S. T. Chang, E. H. Poindexter and P. J. Caplan, *Characteristic electronic defects at the Si-SiO₂ interface*, Appl. Phys. Lett., **43**(6), 563 (1983).
- [88] J.-S. Lyu, K.-S. Nam and C. Lee, *Determination of the Interface Trap Density in Metal Oxide Semiconductor Field-Effect Transistor through Subthreshold Slope Measurement*, Jpn. J. Appl. Phys., **32**(Part 1, No. 10), 4393 (1993).
- [89] R. B. Laughlin, J. D. Joannopoulos and D. J. Chadi, *Theory of the electronic structure of the Si-SiO₂ interface*, Phys. Rev. B, **21**(12), 5733 (1980).
- [90] S. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley, New York (1981).
- [91] K. Watanabe and C. Munatak, *Recombination lifetime in a gold-doped p-type silicon crystal*, Semicond. Sci. Technol., **8**, 230 (1993).
- [92] A. W. Stephens, A. G. Aberle and M. A. Green, *Surface recombination velocity measurements at the silicon-silicon dioxide interface by microwave-detected photoconductance decay*, Journal of Applied Physics, **76**(1), 363 (1994).
- [93] D. D. D. Ma, C. S. Lee, F. C. K. Au, S. Y. Tong and S. T. Lee, *Small-Diameter Silicon Nanowire Surfaces*, Science, **299**(5614), 1874 (2003).
- [94] A. R. Guichard, D. N. Barsic, S. Sharma, T. I. Kamins and M. L. Brongersma, *Tunable Light Emission from Quantum-Confined Excitons in TiSi₂-Catalyzed Silicon Nanowires*, Nano Lett., **6**(9), 2140 (2006).
- [95] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan and C. Delerue, *Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots : The Role of Oxygen*, Phys. Rev. Lett., **82**(1), 197 (1999).
- [96] P. F. Fazzini, C. Bonafos, A. Hubert, J. Colonna, T. Ernst, M. Respaud and F. Gloux, *Modelling of the oxidation of suspended silicon nanowires*, MRS Fall Meeting 2008 (2008).
- [97] B. E. Deal and A. S. Grove, *General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon*, Journal of Applied Physics, **36**(12), 3770 (1965).
- [98] D. Konig, R. Scholz, D. R. T. Zahn and G. Ebest, *Band diagram of the AlF₃/SiO₂/Si system*, Journal of Applied Physics, **97**(9), 093707 (2005).
- [99] Y. M. Niquet, A. Lherbier, N. H. Quang, M. V. Fernandez-Serra, X. Blase and C. Delerue, *Electronic structure of semiconductor nanowires*, Phys. Rev. B, **73**(16), 165319 (2006).
- [100] L. V. Keldysh, *Excitons in Semiconductor-Dielectric Nanostructures*, physica status solidi (a), **164**(1), 3 (1997).
- [101] T. Shimura, K. Yasutake, M. Umeno and M. Nagase, *X-ray diffraction measurements of internal strain in Si nanowires fabricated using a self-limiting oxidation process*, Appl. Phys. Lett., **86**(7), 071903 (2005).
- [102] E. O. Kane, *Band Structure of Silicon from an Adjusted Heine-Abarenkov Calculation*, Phys. Rev., **146**(2), 558 (1966).
- [103] C. Tserbak, H. M. Polatoglou and G. Theodorou, *Unified approach to the electronic structure of strained Si/Ge superlattices*, Phys. Rev. B, **47**(12), 7104 (1993).
- [104] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, *Electronic structure of silicon*, Phys. Rev. B, **10**(12), 5095 (1974).
- [105] C. Tserbak and G. Theodorou, *Energy band structure and linear optical properties of Si and Ge strained along the [111] and [110] directions*, Phys. Rev. B, **52**(16), 12232 (1995).

-
- [106] F. H. Pollak and M. Cardona, *Piezo-Electroreflectance in Ge, GaAs, and Si*, Phys. Rev., **172**(3), 816 (1968).
- [107] G. Bir and G. Pikus, *Symmetry and Strain-Induced effects in semiconductors*, Wiley (1974).
- [108] M. Chandrasekhar and F. H. Pollak, *Effects of uniaxial stress on the electroreflectance spectrum of Ge and GaAs*, Phys. Rev. B, **15**(4), 2127 (1977).
- [109] C. G. Van de Walle, *Band lineups and deformation potentials in the model-solid theory*, Phys. Rev. B, **39**(3), 1871 (1989).
- [110] J. Munguia, G. Bremond, J. M. Bluet, J. M. Hartmann and M. Mermoux, *Strain dependence of indirect band gap for strained silicon on insulator wafers*, Appl. Phys. Lett., **93**(10), 102101 (2008).
- [111] <http://www.globalopticsuk.co.uk>.
- [112] J. F. Kauffman, C. S. Liu and M. W. Karl, *Surface Recombination Kinetics at the GaAs/Electrolyte Interface via Photoluminescence Efficiency Measurements*, J. Phys. Chem. B, **102**(35), 6766 (1998).
- [113] M. Bockrath, D. H. Cobden, J. Lu, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, L. Balents and P. L. McEuen, *Luttinger-liquid behaviour in carbon nanotubes*, Nature, **397**(6720), 598 (1999).
- [114] H. J. Schulz, G. Cuniberti and P. Pieri, *Fermi liquids and Luttinger liquids* (2000).
- [115] A. Beche, J. L. Rouviere, L. Clement and J. M. Hartmann, *Improved precision in strain measurement using nanobeam electron diffraction*, Appl. Phys. Lett., **95**(12), 123114 (2009).

Liste de publications

Articles

O. Demichel, V. Calvo, A. Besson, P. Noé, B. Salem, N. Pauc, F. Oehler, P. Gentile and N. Magnea, *Surface recombination velocity measurements of efficiently passivated gold catalyzed silicon nanowires by a new optical method*, soumis à Nano Letters.

O. Demichel, V. Calvo, N. Pauc, A. Besson, P. Noé, F. Oehler, P. Gentile and N. Magnea, *Recombination Dynamics of Spatially Confined Electron-Hole System in Luminescent Gold Catalyzed Silicon Nanowires*, Nano Letters, 9(7), 2575 (2009).

P. Noé, H. Okuno, J.-B. Jager, E. Delamadeleine, O. Demichel, J.-L. Rouvière, V. Calvo, C. Maurizio and F. D'Acapito, *The evolution of the fraction of Er ions sensitized by Si nanostructures in silicon-rich silicon oxide thin films*, Nanotechnology, 20(35), 355704 (2009).

O. Demichel, F. Oehler, P. Noé, V. Calvo, N. Pauc, P. Gentile, T. Baron, D. Peyrade and N. Magnea, *Photoluminescence of confined electron-hole plasma in core-shell silicon/silicon oxide nanowires*, Applied Physics Letters, 93(21), 213104 (2008).

O. Demichel, L. Mahler, T. Losco, C. Mauro, R. Green, A. Tredicucci, J. Xu, F. Beltram, H. E. Beere, D. A. Ritchie and V. Tamosinuas, *Surface plasmon photonic structures in terahertz quantum cascade lasers*, Optics Express, 14(12), 5335 (2006).

Articles de conférence

O. Demichel, V. Calvo, N. Pauc, A. Besson, P. Noé, F. Oehler, P. Gentile and N. Magnea, *Growth and low temperature photoluminescence of silicon nanowires for different catalysts*, accepté dans Physica E.

O. Demichel, F. Oehler, V. Calvo, P. Noé, N. Pauc, P. Gentile, P. Ferret, T. Baron and N. Magnea, *Photoluminescence of silicon nanowires obtained by epitaxial chemical vapor deposition*, Physica E, 41(6), 963 (2009).

Présentations orales

O. Demichel, V. Calvo, A. Besson, P. Noé, T. Baron, N. Pauc, F. Oehler, P. Gentile and N. Magnea, *Silicon nanowires : Recombination mechanisms*, GDR, Autrans, France, 07-2009.

O. Demichel, V. Calvo, A. Besson, P. Noé, T. Baron, N. Pauc, F. Oehler, P. Gentile and N. Magnea, *Towards Quantum Confinement in Silicon Nanowires*, MRS San Francisco, 04-2009.

O. Demichel, V. Calvo, A. Besson, P. Noé, T. Baron, N. Pauc, F. Oehler, P. Gentile and N. Magnea, *Study and Comparison of the Catalyst and Surface/Volume Ratio influence on the Electronic Properties of Silicon Nanowires*, MRS San Francisco, 04-2009.

O. Demichel, V. Calvo, P. Noé, T. Baron, N. Pauc, F. Oehler, P. Gentile and N. Magnea, *Electron-hole plasma photoluminescence in Silicon Nanowires*, E-MRS Strasbourg 05-2008.

O. Demichel, V. Calvo, P. Noé, T. Baron, N. Pauc, F. Oehler, P. Gentile and N. Magnea, *Observation by photoluminescence of electronic states in Silicon Nanowires*, International Conference of Luminescence lyon 07-2008.

Posters

O. Demichel, V. Calvo, A. Besson, P. Noé, T. Baron, N. Pauc, F. Oehler, P. Gentile and N. Magnea, *Silicon nanowires : PL-study of their electronic properties*, GDR, Autrans, France, 07-2009, Best Poster Awards.

O. Demichel, V. Calvo, A. Besson, P. Noé, T. Baron, N. Pauc, F. Oehler, P. Gentile and N. Magnea, *Photoluminescence of CVD-Silicon Nanowires : Observation of Electron-hole Plasma*, MRS, Boston USA, 12-2008.

O. Demichel, V. Calvo, P. Noé, T. Baron, N. Pauc, F. Oehler, D. Peyrade, P. Gentile and N. Magnea, *Electronic properties of silicon nanowires*, Transalp'Nano, Lyon-France, 10-2008.

O. Demichel, V. Calvo, P. Noé, T. Baron, N. Pauc, F. Oehler, P. Gentile and N. Magnea, *Photoluminescence of CVD-VLS Silicon Nanowires*, Summer School on semiconductor nanowires, Roscoff-France, 06-2008.

O. Demichel, V. Calvo, P. Noé, T. Baron, N. Pauc, F. Oehler, P. Gentile and N. Magnea, *Investigation of electronic states of silicon nanowires grown by vapor-liquid-solid method*, E-MRS, Strasbourg-France, 05-2007.