



HAL
open science

Dynamique d'émission de champ photo-assistée à partir de nanofils de silicium individuels

Arnaud Derouet

► **To cite this version:**

Arnaud Derouet. Dynamique d'émission de champ photo-assistée à partir de nanofils de silicium individuels. Physique Générale [physics.gen-ph]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2014. Français. NNT : 2014LYO10111 . tel-01063545

HAL Id: tel-01063545

<https://theses.hal.science/tel-01063545>

Submitted on 12 Sep 2014

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

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

THESE DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
Délivrée par



Ecole doctorale "Physique et Astrophysique"

DIPLOME DE DOCTORAT
(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le **Lundi 23 juin 2014**

**DYNAMIQUE D'ÉMISSION DE CHAMP
PHOTO-ASSISTÉE
À PARTIR DE NANOFILS DE SILICIUM
INDIVIDUELS**

Par : **Arnaud DEROUET**

Institut Lumière Matière

Directeur de thèse : Stephen Purcell

Membres du jury :

- PRÉSIDENTE DU JURY : Natalia Del Fatti
- RAPPORTEUR : Costel-Sorin Cojocaru
- RAPPORTEUR : Alistair Rowe
- EXAMINATEUR : Jean-Michel Gérard
- EXAMINATEUR : Pierre Legagneux
- MEMBRE INVITÉ : Richard Martel

A mes parents
A mes grands-parents

"Tout dans mes oeuvres est issu du sentiment de certitude que nous appartenons à un univers énigmatique."
René Magritte

"La distance qui relie la terre au ciel est celle de la pensée."
Proverbe mongol

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe de Physique des Nanostructures et Emission de Champ, dans un premier temps au laboratoire LPMCN devenu par la suite l'Institut Lumière Matière. Je remercie donc Marie-France Joubert et Alfonso San Miguel pour m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires depuis mes stages de Master jusqu'à la fin de ma thèse.

Le déroulement d'une thèse est souvent accompagné de difficultés et la réussite de celle-ci doit beaucoup à l'environnement scientifique et humain dans lequel le jeune thésard, parfois perdu, évolue. Je souhaiterais ici remercier toutes celles et ceux, qui de près ou de loin, ont contribué à la réussite de cette thèse.

Tout d'abord, un très grand merci à Stephen Purcell, alias Steve, qui a dirigé cette thèse et qui a été d'un soutien sans faille, tant d'un point de vue scientifique qu'humain, au cours de ces quasi quatre années. Ta disponibilité et tes idées, parfois dures à suivre, m'ont permis d'acquérir beaucoup de compétences mais également de persister alors que le travail s'annonçait (souvent) difficile. Même lorsque j'ai fait le choix de prendre un chemin s'écartant de la recherche pure tu m'as encore épaulé, merci.

Il est difficile de mettre un "ordre" ensuite sur les personnes à remercier, toute l'équipe PNEC ayant été largement impliquée dans ces travaux. Alors merci à tous pour votre disponibilité quand j'en avais besoin et pour ces pauses café à débattre, toujours avec une pointe d'humour un peu acide, sur des sujets originaux : l'ambiance est bonne au 5^e !

Merci à Philippe Poncharal pour ces heures passées au TEM à désorber nombre d'échantillons. Même si au final peu ont survécu, ce fut une aide essentielle à la réalisation de ces travaux, merci !

Merci à Anthony Ayari pour m'avoir accompagné face aux difficultés mathématiques et théoriques de l'émission de champ appliquée aux semiconducteurs et pour son aide en photoconductivité.

Merci à Pascal Vincent, pour les réflexions et calculs sur la thermique, la mécanique et les séances MEB du début.

Merci à Sorin Perisanu, pour son aide en mécanique et également sur les simulations en thermique.

Merci à Dominique Guillot, sans qui la résolution de tous les problèmes techniques rencontrés et la confection de nouvelles pièces n'auraient pu se faire.

Un grand merci à Richard Martel et May Choueib pour leur importante implication dans ce travail, tant d'un niveau expérimental, théorique, qu'humain. Nos discussions animées furent essentielles à chaque étape.

Merci à Etienne Perteux et Natalia Del Fatti, de l'équipe FemtoNanoOptics, qui nous ont permis via leurs mesures, d'avancer de façon significative dans l'interprétation de nos données.

Merci à Ruben Mascart, pour toute son aide en Labview et en informatique en général. Tu m'as appris beaucoup et fait gagner un temps précieux !

Merci à Nicholas Blanchard, alias Nick, pour toutes ces séances TEM, MEB, notre initiation au pudding et pour avoir animé les éternels débats : "Le Canada doit-il alléger à la Reine?", "Young ou Champollion?", "Peut-on parler de gastronomie anglaise?"...

Merci à François Gay et Jean-Michel Combes pour la compréhension du fonctionnement électronique de l'analyseur en énergie et le développement du nouveau logiciel d'acquisition.

Merci à Christelle Macheboeuf et Delphine Kervella pour le support administratif, que ce soit pour les commandes, missions ou contrats, ce qui permet également le bon déroulement d'un travail de recherche.

Je tiens également à remercier les membres du jury ainsi que les rapporteurs, pour avoir évalué mes travaux, m'avoir autorisé à soutenir et pour leur présence le jour J.

Merci à Alina, Hong, Khalid et Thomas pour ces bons moments passés au bureau, en soirée ou autour d'un barbecue.

Un énorme merci à tous mes amis pour ces soirées de coudes levés, de clavicule cassée, de poule humaine, de paquitos, de tentative d'évasion de mon appartement, de nanards et de vraie camaraderie. Merci pour cette bonne humeur, ce soutien et pour cette amitié que nous avons réussi à faire perdurer au sein du groupe et qui ont rendu ces années de thèse si agréables !

Je remercie du fond du coeur mes parents, qui ont toujours été disponibles et m'ont toujours soutenu durant ces années. Vous avez cru en mes choix et m'avez accompagné dans mes projets, mes voyages, merci !

Merci Aude, d'avoir été une grande soeur toujours présente et pour ton soutien tout aussi important.

Merci à mes grands-parents pour leur générosité et leur enthousiasme perpétuel.

Merci à toute ma famille qui m'a toujours encouragé à poursuivre ma voie.

Enfin je tiens à te remercier, Julie. Tu es cette personne spéciale avec qui les projets fous et impossibles deviennent bien moins inaccessibles et je suis heureux de continuer à tracer un sacré bout de chemin avec toi...

Table des matières

Glossaire	1
Introduction	3
1 Nanofils de Silicium : synthèse, propriétés et applications	9
1.1 Introduction	9
1.2 Propriétés et applications	10
1.2.1 Effet piézo-resistif et Nanojauges	10
1.2.2 Capteurs chimiques ou biologiques	12
1.2.3 Nanoélectronique et transport	12
1.2.4 Electrochimie	13
1.2.5 Propriétés thermiques	14
1.2.6 Cellules photovoltaïques	15
1.2.7 Elasticité et élongation des SiNWs	16
1.3 Fabrication des SiNWs	17
1.3.1 Techniques de croissance ascendantes : Bottom-Up	17
1.3.2 Techniques de gravure : approche Top-Down	22
1.4 Synthèse et caractérisation des échantillons	24
1.4.1 Procédé expérimental de synthèse	24
1.4.2 Caractérisation par microscopie électronique	26
1.5 Collage et nettoyage de la surface des échantillons	27
1.5.1 La pointe métallique, support de l'échantillon	27
1.5.2 Techniques de collage	28
1.5.3 Sélection des échantillons	30
1.5.4 Désorption et évaporation de champ	30
1.6 Système d'émission de champ	34
1.6.1 Tête à émission de champ	34
1.6.2 Micro Channel Plate, Channeltron et Analyseur en énergie	36
1.6.3 Ligne optique	38
1.6.4 Ultra vide	39
1.6.5 Utilisation de gaz	39
1.6.6 Instruments électroniques, pilotage d'instruments et analyse des données	40
1.7 Caractérisations sous vide	41
1.7.1 La microscopie ionique FIM	41
1.7.2 Mesures en vibration	42
1.7.3 Difficultés rencontrées	47
1.8 Conclusion	48

Références du Chapitre 1	49
2 Emission de champ et semiconducteurs	55
2.1 Introduction	55
2.2 Emission de champ à partir d'un métal	56
2.2.1 Barrière de potentiel de la surface sous champ	56
2.2.2 Probabilité de passage d'un électron à travers la barrière de potentiel.	58
2.2.3 Densité de courant d'émission de champ : équation de Fowler-Nordheim.	59
2.2.4 Emission de champ d'une pointe : facteur d'amplification.	60
2.2.5 Distribution en énergie des électrons émis	61
2.3 Généralités sur les semiconducteurs	62
2.3.1 Introduction	62
2.3.2 semiconducteur intrinsèque	63
2.3.3 semiconducteur dopé	64
2.3.4 Jonction pn	71
2.3.5 Barrière Schottky	77
2.4 Emission de champ à partir d'un semiconducteur	79
2.4.1 Introduction	79
2.4.2 Caractéristique courant/tension	79
2.4.3 Pénétration de champ	81
2.4.4 Distribution en énergie des électrons	88
2.4.5 Représentation du système par les lignes de charge	89
2.5 Conclusion	90
Références du Chapitre 2	93
3 Emission de champ à partir de SiNWs	95
3.1 Introduction	95
3.2 Saturation et chute de potentiel	96
3.2.1 Modèle de la jonction pn	96
3.2.2 Quid de nos échantillons?	97
3.2.3 Distribution en énergie et chute de potentiel	98
3.3 Caractéristiques I-V-T	102
3.3.1 Mesure I-V dans les 3 régions	102
3.3.2 Dépendance en température et courant de saturation	102
3.3.3 Temps de vie des porteurs	111
3.4 Passivation in-situ	112
3.4.1 Effets de passivation	112
3.4.2 Influence des états de surface	116
3.5 Conclusion	119
Références du Chapitre 3	121
4 Photoconductivité	123
4.1 Introduction	123
4.2 Emission de champ photo-assistée : $I(V,P)$	124
4.2.1 Caractéristiques Laser	124
4.2.2 Effets du laser et photocourant	125
4.3 Modulation optique et temps de réponse	130
4.3.1 Principe de la mesure	130

4.3.2	TEDs et modulation optique	130
4.3.3	Paramètre étudié	132
4.4	Temps de réponse thermique	133
4.4.1	Equation de la chaleur	133
4.4.2	Chauffage	134
4.4.3	Refroidissement	134
4.4.4	Température après N cycles	135
4.4.5	Confrontation théorie/mesures	137
4.4.6	Evolution du courant en fonction de la température	138
4.5	Absorption optique	139
4.5.1	Principe de la Spectroscopie à Modulation Spatiale	139
4.5.2	Résultats	140
4.6	Photoconductivité	143
4.6.1	Nombre de photons incidents et photocourant	143
4.6.2	Dépendance temporelle du courant	143
4.6.3	Courant et position des pics	144
4.6.4	Mise en évidence de 2 constantes de temps τ_1, τ_2	147
4.6.5	Origines des temps de réponse	150
4.7	Conclusion	160
	Références du Chapitre 4	161
5	Résistance différentielle négative	163
5.1	Introduction	163
5.2	Où trouve-t-on des NDRs ?	164
5.2.1	Diodes à effet tunnel	164
5.2.2	Diodes à effet tunnel résonant	165
5.2.3	Diodes IMPATT	167
5.2.4	Diodes à effet Gunn	168
5.3	NDRs et nanofils de Silicium	169
5.3.1	Effets de la puissance Laser	169
5.3.2	Influence des états de surface	171
5.3.3	Evolution des TEDs	172
5.4	Discussion	175
5.4.1	Modèle - Hypothèses	175
5.4.2	Effets de la température	181
5.4.3	Mesure des NDRs à 100K sous éclairage intense	181
5.5	Conclusion et perspectives	185
	Références du Chapitre 5	187
	Conclusion	189
	Annexe A Calculs Thermiques	191
	Annexe B Photocourant et constantes de temps	197
	Résumé - Abstract	207

Glossaire

- **CVD** : Chemical Vapor Deposition - Croissance par voie chimique en phase vapeur
- **EC** : Emission de Champ
- **FEM** : Field Emission Microscopy - Microscopie à Emission de Champ
- **FIM** : Field Ion Microscopy - Microscopie à Emission Ionique
- **FN** : Fowler Nordheim
- **GR** : Génération Recombinaison
- **IVPT** : Courant Tension Puissance Température
- **MCP** : Micro Channel Plate - Galette de Micro Canaux
- **NDR** : Negativ Differential Resistance - Resistance Differentielle Negative
- **NEMS** : Nanoscale Electromechanical Systems - Système Electromécaniques Nanométriques
- **NFET** : Nanoscale Field Effect Transistor - Transistor à Effet de Champ Nanométrique
- **PVR** : Pic/Valley Ratio - Rapport Pic/Vallée
- **SC** : SemiConducteur
- **SCR** : Space Charge Region - Zone de Charges d'Espace
- **SiNWs** : Silicon NanoWires - Nanofils de silicium
- **TED** : Total Energy Distribution - Distribution de l'Energie Totale
- **VLS** : Vapor Liquid Solid - Vapeur Liquide Solide

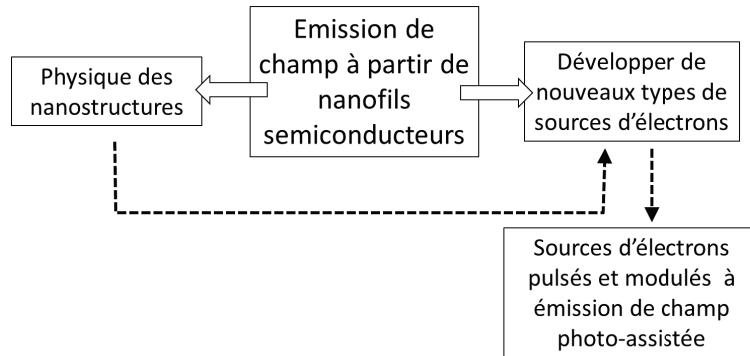
Introduction

Un des sujets en émission de champ qui a beaucoup attiré l'attention de la communauté scientifique ces dernières années est la mise au point de sources électroniques à émission de champ photo-assistée et particulièrement, les sources modulées en temps. Un premier exemple concerne le domaine des excitations femto et atto secondes d'émetteurs de champ dans le but de produire des sources électroniques pulsées [1–7]. Ces travaux ouvrent la voie vers la manipulation et le contrôle de la dynamique des électrons à des échelles de temps ultra courtes. Ce type de source pourrait être utilisé pour la création, par exemple, de laser à électrons libres, ou appliquées dans la microscopie résolue en temps, dans des dispositifs très hautes fréquences (THz) sous vide ou encore dans la conception de photocathodes à hautes performances. On peut également citer la conception de cathodes photosensibles à base de nanotubes de carbone couplés à des diodes *pin* [8, 9], permettant générer des pulses d'électrons sur une large gamme de fréquences allant jusqu'au GHz. Elle ne nécessitent que l'utilisation de lasers modulés déjà existants pour les télécommunications et ouvre les perspectives vers le développement de sources à rayons X compactes avec des applications directes et multiples dans, par exemple, le domaine médical ou de la sécurité.

Ces études reposent sur des sources à électrons de type métalliques qui ne peuvent être améliorée que par la conception de meilleurs designs souvent complexes et offrent parfois peu de physique nouvelle. Une voie étudiée sporadiquement depuis les années 60 [10, 11] serait d'utiliser des émetteurs à base de matériaux semiconducteurs, qui présentent des propriétés de transport et de photosensibilité originales, notamment dues à la présence d'une bande interdite qui les rend très sensibles à la température et à la lumière. Ce dernier point est donc très intéressant pour la conception de photocathodes ou de sources électroniques modulées. Dans ce domaine, l'utilisation de nanofils issus de croissances bottom-up et pouvant être produits en masse constitue une nouvelle voie quasiment inexplorée.

C'est dans ce contexte que se situe ce travail de thèse, de nature très expérimentale, exploratoire et phénoménologique, visant à sonder les propriétés physiques de nanofils de silicium individuels ainsi que leur réponse à une excitation optique modulée. L'émission de champ est un outil nous permettant à la fois d'étudier la physique de nanostructures tels que nos nanofils et son principe physique est également exploité dans la mise au point de sources électroniques (figure 1). Or, la compréhension de la physique des nanostructures est également essentielle pour la mise au point de ces nouvelles sources : l'émission de champ nous permet alors d'allier ces deux études en une seule expérience.

L'expertise de notre équipe dans le domaine de l'émission de champ et une collaboration avec le Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces (sous la direction de

FIGURE 1: *Connexions et motivations de nos travaux.*

CS. Cojocar, Ecole Polytechnique) nous offrant l'accès à des nanofils de silicium de très haute qualité cristalline issus de croissance CVD, ainsi que l'intérêt porté à nos travaux par le Pr. R. Martel et le Dr. M. Choueib (Université de Montréal) ayant déjà travaillé sur ces types d'échantillons [12, 13] ont constitué les motivations principales de cette étude.

On ne présente plus le silicium massif ou en couche mince, présent dans la majorité des composants électroniques actuels. Cependant, toujours dans le but d'accroître les performances tout en gagnant en compacité, on atteint des limites dans les composants conventionnels. Les nanofils de silicium (et en général les nanofils semiconducteurs) se présentent alors comme des candidats très attractifs dans la poursuite de la loi de Moore [14]. Ils présentent des propriétés de transport, des propriétés optiques, de réactivité de surface et des propriétés multiphysiques se démarquant fortement de la structure massive. Ces nanostructures sont alors très prometteuses pour remplacer leurs homologues massifs dans de nombreuses applications : transistors, cellules photovoltaïques, nanobalances, capteurs chimiques et biologiques... Une revue de très récente de Neil P. Dasgupta et Peidong Yang, référence les applications et avancées majeures réalisées à partir de nanofils de silicium (et de nanofils semiconducteurs issus d'autres matériaux), elle est donnée dans la référence [15].

Cependant ces travaux sont encore très prospectifs, et on est parfois loin de la réalisation en masse de dispositifs intégrant ces nanostructures dans des composants conventionnels. Dans la majorité des cas, les nanofils incorporés dans ces composants sont issus de croissances de type top-down. Les nanofils bottom-up ressemblent en taille et en forme aux nanofils top-down et sont par définition également intégrables dans les circuits électroniques. Etudier des nanofils issus de croissance bottom-up tels que les nôtres, permet non seulement d'améliorer leur possibilités d'applications mais sert également à la compréhension des mécanismes physiques pour les composants bottom-up. De plus, la tendance actuelle va vers l'élaboration de composants mélangeant à la fois des nanofils issus de croissances top-down et bottom-up via la synthèse de nanofils par CVD ou epitaxy directement sur des motifs top-down et dans lesquels il est difficile de distinguer les différences entre ces nanofils [16]. Cela appuie la nécessité d'une maîtrise des propriétés des nanofils en général, quelle que soit leur technique de fabrication.

Bien que certains processus de synthèse de nanofils de silicium peuvent maintenant offrir un quasi contrôle des dimensions et du dopage, une maîtrise des propriétés multiphysiques de ces structures est donc capitale tant du point de théorique que pour des applications.

L'utilisation originale de l'émission de champ pratiquée dans notre équipe nous permet à travers ces travaux, d'aller vers une caractérisation très fournie de nos échantillons (transport, thermique, mécanique, optique) et ce, dans un environnement ultra-vide nous offrant la possibilité de nombreux traitements in-situ. De plus notre configuration présente un avantage non négligeable, il n'y a qu'un seul contact physique sur l'échantillon et la fabrication de ce dernier ne nécessite pas d'outils de microfabrication. Cela nous offre donc une grande souplesse et une bonne qualité dans nos mesures.

Notre manuscrit s'articulera sur deux grands axes : les propriétés intrinsèques de nanofils de silicium individuels et leur réponse à une photo-excitation modulée et continue.

L'ensemble sera réparti sur 5 chapitres :

- Le premier chapitre donne dans un premier temps un aperçu général des principales propriétés, applications et voies de synthèse des nanofils de silicium. Il a pour but de montrer les propriétés attractives de ces nanostructures qui en font un outil performant dans les dispositifs physiques. Nous nous concentrerons ensuite sur la fabrication de nos échantillons, de la synthèse, à la sélection de nanofils individuels et leur caractérisation. Et enfin nous présenterons notre système à émission de champ et les possibilités de mesures multiphysiques qu'il offre.
- Dans un second chapitre, nous présenterons les aspects théoriques de l'émission de champ à partir d'un métal, puis à partir d'un semiconducteur qui s'avère beaucoup plus complexe. Nous introduirons également les propriétés générales liées aux semiconducteurs. Nous étudierons de plus les mécanismes de la jonction pn : l'émission de champ à partir d'un semiconducteur y est fortement liée.
- Le troisième chapitre sera consacré à l'émission de champs de nanofils de silicium individuels. Nous verrons que les caractéristiques courant-tension présentent 3 régimes dont un marqué par de forts paliers de saturation et étudierons l'influence des états de surface sur ces paliers. Nous pourrions alors remonter à la concentration de dopants et au temps de vie des porteurs dans le nanofil.
- Dans le quatrième chapitre, nous nous intéresserons à la réponse dynamique des nanofils à une excitation optique modulée à haute fréquence (kHz - MHz). Grâce à une étude théorique et une mesure de l'absorption optique nous excluons les effets thermiques et mettrons en évidence l'existence de deux constantes de temps liées à l'excitation et la relaxation du nanofil.
- Dans le cinquième et dernier chapitre, nous mettrons en évidence l'apparition d'un phénomène nouveau de résistance différentielle négative. Cet effet, similaire aux diodes à temps de transit, est associé à une oscillation du courant (GHz). Cela peut alors ouvrir des perspectives vers la mise au point de sources électroniques à émission de champ compacte et auto-oscillantes.

Enfin, nous concluons ce manuscrit par une synthèse des principaux résultats et les perspectives envisagées.

Références de l'introduction

- [1] G. Herink, DR. Solli, M. Gulde, and C. Ropers. Field-driven photoemission from nanostructures quenches the quiver motion. *Nature*, 483 :190, 2012.
- [2] M. Krüger, M. Schenk, and P. Hommelhoff. Attosecond control of electrons emitted from a nanoscale metal tip. *Nature*, 475 :78–81, 2011.
- [3] H. Yanagisawa, M. Hengsberger, D. Leuenberger, M. Klockner, C. Hafner, T. Greber, and J. Osterwalder. Energy distribution curves of ultrafast laser-induced field emission and their implications for electron dynamics. *Phys. Rev. Lett.*, 107 :087601, 2011.
- [4] M. Schenk, M. Krüger, and P. Hommelhoff. Strong-field above-threshold photoemission from sharp metal tips. *Phys. Rev. Lett.*, 105 :257601, 2010.
- [5] H. Yanagisawa, C. Hafner, P. Dona, M. Klockner, D. Leuenberger, T. Greber, M. Hengsberger, and J. Osterwalder. Optical control of field-emission sites by femtosecond laser pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 103 :257603, 2009.
- [6] C. Ropers, DR. Solli, CP. Schulz, and T. Elsaesser. Localized multiphoton emission of femtosecond electron pulses from metal nanotips. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :043907, 2007.
- [7] P. Hommelhoff, C. Kealhofer, and MA. Kasevich. Ultrafast electron pulses from a tungsten tip triggered by low-power femtosecond laser pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 97 :247402, 2006.
- [8] L. Hudanski. *Etude de la modulation d'un faisceau électronique issu d'une cathode à base de nanotubes de carbone. Applications tubes hyperfréquences.* PhD thesis, Ecole Polytechnique, 2008.
- [9] L. Hudanski, E. Minoux, L. Gangloff, KB. Teo, JP. Schnell, S. Xavier, J. Roberston, WI. Milne, D. Pribat, and P. Legagneux. Carbon nanotube based photocathodes. *Nanotechnology*, 19 :105201, 2008.
- [10] J.R. Arthur. Photosensitive field emission from p-type germanium. *Applied Physics*, 36 :3221, 1965.
- [11] CJ. Chiang, KX. Liu, and JP. Heritage. Optically stimulated picosecond field emission pulses from gated p-silicon field emitter arrays. *Appl. Phys. Lett.*, 90 :083506, 2007.
- [12] M. Choueib, A. Ayari, P. Poncharal, C. Journet, CS. Cojocar, R. Martel, and ST. Purcell. Field emission measure of the time response of individual semiconducting nanowires to laser excitation. *Appl. Phys. Lett.*, 99 :072115, 2011.
- [13] M. Choueib, R. Martel, CS. Cojocar, A. Ayari, P. Vincent, and ST. Purcell. Current saturation in field emission from h-passivated si nanowires. *ACS Nano*, 6 :7463–7471, 2012.
- [14] GE. Moore. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics*, 38, 1965.
- [15] NP. Dasgupta, J. Sun, C. Liu, S. Brittman, SC. Andrews, J. Lim, H. Gao, R. Yan, and P. Yang. Semiconductor nanowires - synthesis, characterization, and applications. *Advanced Materials*, 26 : 2137–2184, 2014.
- [16] M. Borg, H. Schmid, KE. Moselund, G. Signorello, L. Gignac, J. Bruley, C. Breslin, P. Das Kanungo, P. Werner, and H. Riel. Vertical iii-v nanowire device integration on si(100). *Nano Letters*, 14 : 1914–1920, 2014.

Chapitre 1

Nanofils de Silicium : synthèse, propriétés et applications

1.1 Introduction

Un nanofil est défini par une nanostructure dont le rapport d'aspect (longueur/largeur) est élevé et dont la dimension de la section de l'ordre de la centaine de nanomètres jusqu'au nanomètre en théorie. Souvent, ce terme est également étendu à toute nanostructure dont la largeur ou l'épaisseur est submicronique. Des nanofils de tous types peuvent être produits : métalliques (Ni, Pt, Au) [1–3], semiconducteurs (Si, InP, GaN) [4–6], diélectriques (SiO_2 , TiO_2) [7, 8], piézorésistifs (ZnO) [9], etc. Les nanofils semi-conducteurs issus de croissances bottom-up et top-down présentent généralement des propriétés électroniques, mécaniques, optiques, thermiques et chimiques uniques et de qualité supérieure (absence de joints de grain, uniformité du matériau, rapport d'aspect élevé, etc...). Ils sont activement utilisés dans la recherche fondamentale et pour les applications technologiques allant des capteurs environnementaux, chimiques et biologiques aux transistors à effet de champs dans les circuits logiques.

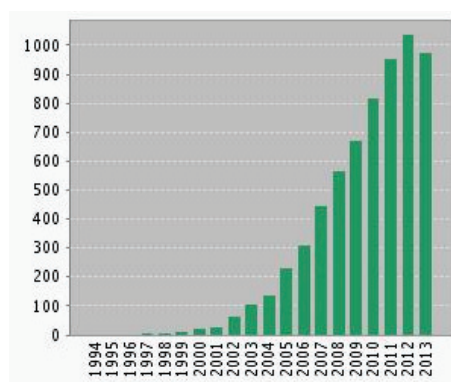


FIGURE 1.1: Nombre de publications par an comportant "silicon nanowires" dans le titre. (Source : ISI Web of knowledge).

Les nanofils de silicium (SiNWs) ont une part très importante dans le panel des nanofils semiconducteurs, notamment pour la micro/nano-électroniques, l'élaboration de capteurs et le photovoltaïque. Le silicium étant le matériau le plus utilisé dans l'industrie des semiconducteurs, beaucoup de travaux ont naturellement été consacrés aux SiNWs (figure 1.1). Le but de ce chapitre est de recenser une partie de l'état de l'art des propriétés et des applications des SiNWs et nous tenterons simplement de donner au lecteur un panorama des propriétés et des utilisations marquantes des SiNWs afin de situer cette thèse dans la recherche actuelle.

La littérature concernant la synthèse des SiNWs est riche et abondante et il existe de nombreux procédés de synthèse (CVD, Ablation Laser, Lithographie...) et de mécanismes de croissance (VLS, VSS, ...). Chacun possède ses spécificités, avantages et inconvénients que ce soit du point de vue de la pureté chimique ou de la qualité cristallographique, mais aussi en terme de quantité de nanofils produits ou du coût de fabrication.

Après avoir présenté les principales propriétés attractives des SiNWs, nous passerons brièvement en revue les différentes voies permettant de synthétiser ces nanostructures. Nous nous focaliserons ensuite sur nos échantillons depuis leur fabrication à la sélection des plus intéressants via la caractérisation sous MEB et sous TEM ainsi que la désorption de champ. Enfin, nous présenterons en détails notre système polyvalent d'émission de champ et exposerons des méthodes de caractérisations supplémentaires sous vide.

1.2 Propriétés et applications

La particularité des SiNWs (et des nanofils semiconducteurs en général) réside dans le fait que leurs propriétés dépendent fortement du ratio surface/volume élevée et donc des états de surfaces, plus précisément des niveaux d'énergies associés aux états de surface pouvant jouer le rôle de donneurs ou d'accepteurs d'électrons et modifiant grandement les propriétés de transports de ces nano-objets. Les manifestations de ces effets sont multiples : hystérésis de la courbe courant/tension, augmentation de l'effet piezo-résistif [10], diminution de la conductivité thermique [11, 12], etc.

Les SiNWs ont montré leur efficacité dans des applications récentes telles que la conception de nanojagues, pour des mesures de masse très faibles ou des capteurs chimiques très sensibles, et dans la réalisation de transistors toujours plus miniatures et performants. Ils sont également très utiles dans des applications telles que pour le photovoltaïque ou de stockage électrique. Dans cette partie, nous allons donc nous intéresser aux principales propriétés des SiNWs et leur applications associées qui font de ces nano-objets, des matériaux très attractifs pour des applications actuelles et futures.

1.2.1 Effet piézo-resistif et Nanojagues

La piézorésistance est définie par le changement de la résistance électrique d'un matériau sous l'application d'une contrainte mécanique. Pour les métaux, elle est liée au changement des dimensions physiques du conducteur. Dans le cas des semiconducteurs, c'est un changement de la structure de la bande interdite qui implique cet effet. Plus précisément, la piézorésistance est due à un changement de la mobilité des porteurs de charge. En 1950, Bardeen and Shockley [13] mesurèrent cet effet pour la première fois dans un

semiconducteur et trouvèrent un résultat bien plus grand que dans les métaux.

Des effets de piézoresistance géante (apparemment 100 fois plus élevée que dans le matériau massif) ont été mis en évidence dans des SiNWs bottom-up par He and Yang [10]. Bien que son origine ait été controversée (sensibilité particulière du transport des nanofils aux contraintes mécaniques, rôle de la surface...) ce phénomène n'en serait moins très intéressant pour des applications en tant que capteurs de déformation mécanique (pression, masse). En 2011, une équipe de Polytechnique Palaiseau a réduit cette découverte à un "mirage expérimental" [14] en démontrant que cette mesure venait d'un biais expérimental : la résistance électrique des fils gardait en mémoire les mesures précédentes. Après une refonte totale du système expérimental, ils ont alors démontré que le coefficient piézorésistif de nanofils top-down était en fait très proche de celui du silicium massif [15]. D'autres travaux ont confirmé ce résultat en mesurant, via un système de flexion 4 points à température ambiante, les coefficients piézorésistifs de SiNWs top-down de type p [16, 17].

Bien que la mesure de l'effet piézorésistif ait fait l'objet de débats, des applications ont vu le jour dans les années qui suivirent la première mesure de cet effet. En 2010, par exemple, une équipe du CEA-LETI en collaboration avec CalTech a mis au point un résonateur électromécanique (NEMS) à détection de mouvement via l'utilisation de nanojauges piézorésistives de part et d'autre du résonateur (figure 1.2a) [18]. Cette technique a ensuite été améliorée par Koumela et al. [17] par la mise au point d'un dispositif dans lequel le nanofil est à la fois dispositif vibrant et la jauge de détection piézorésistive (figure 1.2b).

Une autre application remarquable est la conception de nanobalances. Les SiNWs possèdent une très faible masse et une fréquence de résonance élevée, ils sont donc les candidats idéaux pour la détection de très petites variations de masse (figure 1.3). Via l'utilisation d'un dispositif NEMS résonant à plusieurs centaines de MHz, Li et al. [19] ont pu détecter un changement de masse de l'ordre de l'attogramme (10^{-18} g) tandis que Feng et al. [20] ont réussi à s'approcher d'une variation de 10 zeptogrammes (10^{-21} g). Le principe de fonctionnement d'un tel dispositif est relativement simple à comprendre : la fréquence de résonance du fil est décalée de δf lorsqu'une masse δm est ajoutée sur ce même nanofil.

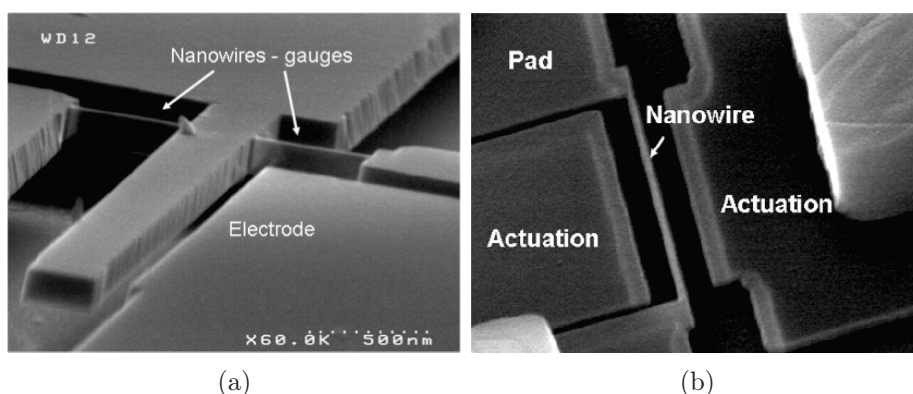


FIGURE 1.2: a) Résonateur NEMS couplé à deux nanojauges piézorésistives [18]. b) Dispositif amélioré dans lequel le SiNW est à la fois le dispositif vibrant et la nanojauge [17].

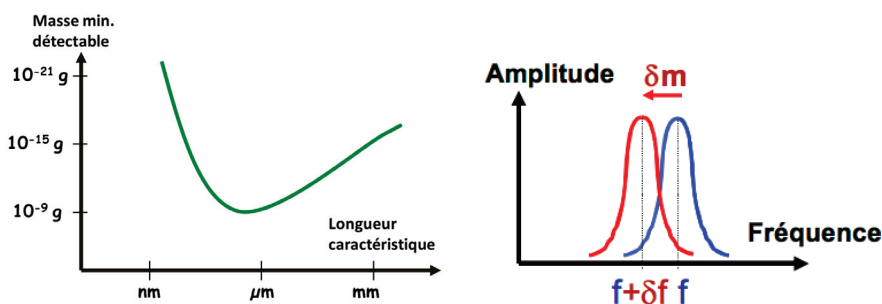


FIGURE 1.3: Les NEMS permettent la détection de variation de très faibles masses (à gauche) et ce, par une simple mesure de variation de la fréquence de résonance (à droite). [21]

1.2.2 Capteurs chimiques ou biologiques

Par fonctionnalisation de la surface, il est possible de rendre les SiNWs sensibles à la présence d'entités chimiques ou biologiques. En détectant la variation de l'état mécanique, de la charge de surface ou encore de la conductivité, on est alors capable de concevoir des capteurs de pH, de gaz mais aussi, du côté biologique, des capteurs de virus, protéines et autres entités [22].

On peut citer par exemple, la détection de la PSA (Prostate Specific Antigen) dans le diagnostic du cancer de la prostate, qui utilise les nanofils fonctionnalisés en tant que NEMS. On est capable de détecter une concentration de 1fg.ml^{-1} ($1\text{fg}=10^{-15}\text{g}$) [23] pour une concentration de 1ng.ml^{-1} chez un patient sain et 10ng.ml^{-1} chez le patient malade. A titre de comparaison, cela revient à détecter la dissolution du contenu d'une saignée ($\sim 90\text{g} \leftrightarrow \sim 4.10^{-5}\text{m}^3$) dans un volume d'eau équivalent à celui du lac Léman ($\sim 89.10^3\text{m}^3$)!

1.2.3 Nanoélectronique et transport

L'usage le plus fréquent pour les SiNWs concerne le domaine de l'électronique et plus particulièrement celui des transistors à fil unique. Ce dispositif est monté sur un substrat (généralement de silicium dopé), recouvert d'un isolant et surmonté de deux électrodes, la source et le drain, connectant un nanofil. Un tel dispositif est plus communément appelé transistor à effet de champ à nanofil (NFET) [24]. Le nanofil sert de canal de conduction et il est alors possible, en appliquant une différence de potentiel entre le drain, la source et la grille (gate), de contrôler le courant passant à travers le SiNW.

De nouveaux types de transistors "multi-gate", ouvrent la perspective vers la poursuite de la tendance initiée par la loi de Moore, menant à une miniaturisation et des performances toujours plus poussées [25]. Dans le cas du MOSFET planaire "classique" (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor, figure 1.4a), la tension de grille n'empêche pas totalement les fuites entre la source et le drain. Dans le cas des NFETs, la grille entoure le nanofil (FinFet, figure 1.4b; Gate-All-Around, figure 1.4c) permettant ainsi un contrôle précis du canal de conduction. Parmi les réalisations récentes remarquables, on peut noter l'élaboration d'un NFET dont la longueur de grille est seulement de 20nm [26] et un autre exemple pour lequel les porteurs atteignent des vitesses de saturation élevées ($1.5 \times 10^7\text{cm/s}$) [27].

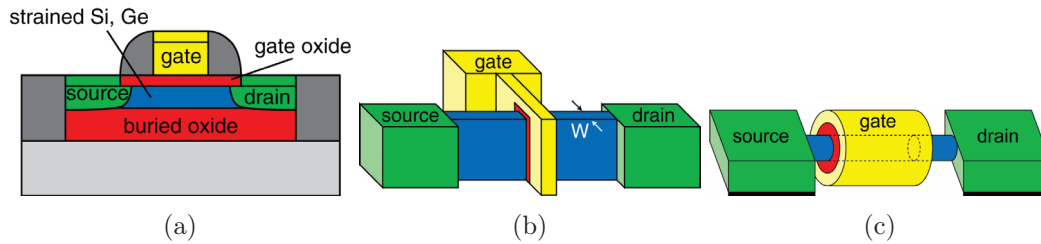


FIGURE 1.4: Différents types de NFETs réalisables avec des SiNWs de type bottom-up [11, 28]. a) MOSFET amélioré : l'utilisation d'un semi-conducteur contraint améliore la conduction et offre donc de meilleurs rendements. b) Structure FinFET : le canal de conduction est enveloppé par un aileron fin qui forme le corps du dispositif. c) Structure GAA : la grille entoure le canal de conduction sur toute sa longueur.

L'amélioration des performances des transistors va de pair avec l'amélioration du transport des électrons et des trous dans les SiNWs. En 2008, Gunawan et al. [29] ont mesuré pour la première fois la mobilité des porteurs dans des SiNWs qui s'est avérée bien plus faible que dans le Si massif ($\sim 450\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ contre $\sim 1400\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ dans le silicium massif). Ces valeurs ne sont pas surprenantes, les états de surfaces et les pièges profonds jouant un rôle important dans la conductivité électrique des SiNWs, ajouter ces défauts ne peut que dégrader la mobilité. En 2010 une équipe de l'université de Tokyo [30] a réussi à augmenter de 240% la mobilité des trous en changeant l'orientation du substrat en (110) dans leur configuration transistor MOSFET (par rapport à la mobilité des trous sur un substrat (100) communément utilisé dans la technologie CMOS). Ils ont également montré des augmentations significatives de cette même mobilité en fonction de l'orientation cette fois-ci du stress mécanique appliqué aux SiNWs. Ces améliorations ouvrent donc la voie à la conception de dispositifs électroniques toujours plus performants.

1.2.4 Electrochimie

En électrochimie, le Lithium est un matériau clé majoritairement utilisé pour le stockage de l'énergie car il possède une capacité spécifique théorique élevée¹ ($3860\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$). Les batteries Li-ion fonctionnent sur l'échange réversible de l'ion Li entre une électrode positive (oxyde de métal de transition lithiné type dioxyde de cobalt ou de manganèse) et une électrode négative. En raison de sa stabilité temporelle, on utilise généralement pour l'anode du LiC_6 dont l'énergie spécifique est cependant beaucoup plus faible : $500\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. Des piles à anodes de $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$, dont la capacité spécifique est nettement supérieure à la configuration classique ($3600\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$), ont déjà été utilisées. Mais hélas, elles sont trop instables physiquement et subissent jusqu'à 400% de déformation de volume durant un cycle de charge-décharge et se détruisent très rapidement [31]. C'est à ce niveau que l'utilisation d'anodes à base de SiNWs entre en jeu : celles-ci pourraient palier cet effet. En effet, Chan et al. [32] ont réussi à élaborer de telles électrodes ayant une capacité spécifique d'environ $3000\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ et ne subissant aucun dommage ou perte même après 10 cycles de charge/décharge (figure 1.5).

1. La capacité spécifique théorique est définie comme étant la charge stockable par gramme de matériau. De façon usuelle, elle est exprimée en $\text{A}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, soit la quantité de courant maximale que peut délivrer un gramme de matériau en une heure.

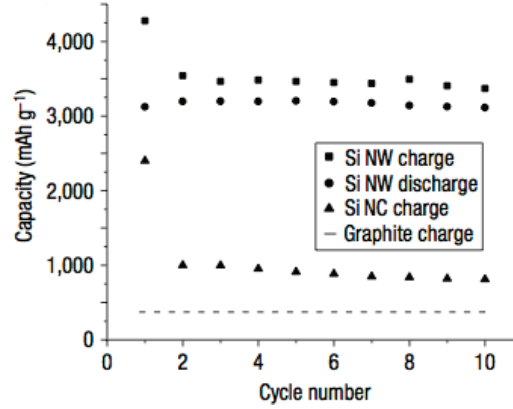


FIGURE 1.5: Evolution de la capacité spécifique de différents types d'anodes en fonction du nombre de cycle de charge/décharge [32].

1.2.5 Propriétés thermiques

Un des défis des recherches actuelles consiste à réussir à produire de l'électricité à partir de la chaleur. Les puissances dissipées à l'échelle mondiale sont de l'ordre du térawatt, récupérer ne serait-ce que quelques pourcents pour le recycler en électricité serait une avancée majeure [11]. Pour répondre à ce défi, les matériaux dits thermoélectriques, font l'objet de recherches approfondies et les SiNWs prennent place entière dans celles-ci.

Le rendement d'un matériau thermoélectrique augmente selon son facteur de mérite ZT défini selon [11] :

$$ZT = \frac{S^2 T}{\kappa \rho} \quad (1.1)$$

Avec $S(T)$ le pouvoir thermoélectrique ou coefficient de Seebeck exprimé en $V.K^{-1}$, T la température en K , $\rho(T)$ est ici la résistivité électrique du matériau en $\Omega.m$ et $\kappa(T)$ la conductivité thermique exprimée en $W.K^{-1}.m^{-1}$.

D'après l'équation (1.1), la diminution de la conductivité thermique permet donc d'augmenter le facteur de mérite des matériaux thermoélectriques. A 300K, le ZT du Si massif est de l'ordre de 0.01 [11]. Dans le cas des SiNWs, tous les coefficients restent identiques, sauf la conductivité thermique qui devient beaucoup plus faible en fonction du diamètre du fil [11, 12] (figure 1.6, on a $\kappa_{massif} \simeq 1300 W.K^{-1}.m^{-1}$). Ainsi des valeurs de ZT égales à 0.6 (à 300K) et 1 (200K) ont respectivement été obtenues par Hochbaum et al. [11] et Boukai et al. [33].

Il est connu qu'une grande quantité d'énergie est dégagée, par exemple, dans les circuits intégrés types microprocesseurs, les SiNWs peuvent donc être de bon candidats comme récupérateurs thermoélectriques pour ce type de dispositifs.

Dans le chapitre 4, nous aborderons les phénomènes d'absorption et de transport de la chaleur dans des SiNWs sous éclairage laser.

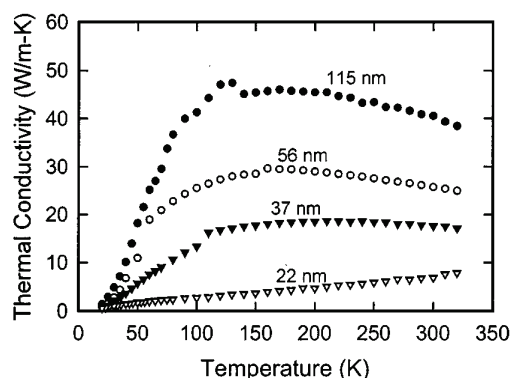


FIGURE 1.6: Evolution de la conductivité thermique de SiNWs en fonction de leur diamètre [12].

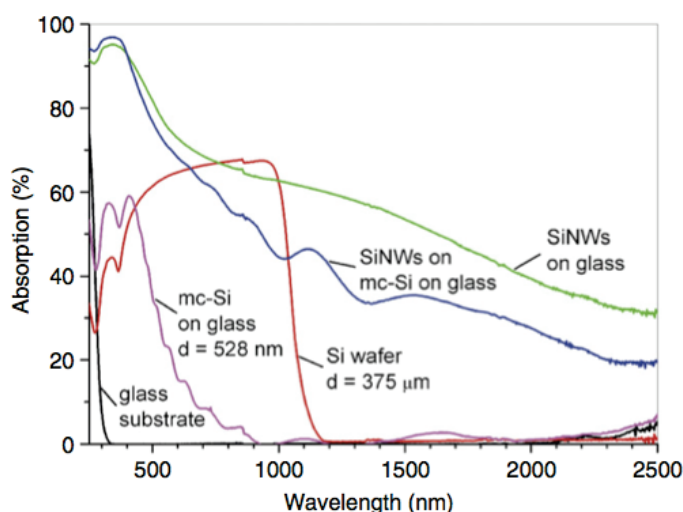


FIGURE 1.7: Absorption du silicium multi-cristallin (mc) et de SiNWs [34].

1.2.6 Cellules photovoltaïques

Le silicium, sous forme de couches minces, est très majoritairement utilisé dans les cellules photovoltaïques. L'absorption d'un photon induit la création d'une paire électron/trou. Lors de sa relaxation, cette paire tend à s'annihiler mais la présence d'un champ électrique fait migrer chacun des éléments vers une face opposée de la cellule. Ce champ électrique est dû à la présence de jonctions pn induites par la superposition de couches minces de silicium ou SiNWs dopés n et p de part et d'autre du dispositif.

Le silicium cristallin possède un gap fixe de 1.12eV, le domaine d'absorption spectral de la cellule est alors fin et le rendement de l'ordre de $\sim 5-7\%$ pour le silicium amorphe et $\sim 20\%$ pour le silicium monocristallin dont le coût de fabrication est élevé. De plus l'énergie apportée par les photons de plus haute énergie sera dissipé (sous forme de chaleur essentiellement) et ne participera pas au courant total de la cellule. Pour tenter de palier à ces pertes, l'insertion d'un matériau à gap plus élevé est utile, on utilise généralement pour cela du silicium amorphe (couche mince ou nanofils). Dans le cas des nanofils l'énergie du gap dépend de leur taille et de leur dopage pour des fils dont le diamètre est inférieur à $\sim 10nm$ [21, 31]. Pour un film de SiNWs avec une grande distribution de tailles, le

domaine d'absorption sera alors d'autant plus large et cela permettra donc de limiter les pertes d'énergie des photons de haute énergies initialement non-absorbés. De plus, la réflexion de SiNWs est plus faible que celle du silicium massif ce qui abonde dans le sens de l'amélioration du domaine d'absorption lorsque le silicium est sous la forme de nanofils. L'idéal consiste donc à coupler les deux types de structures, films minces et nanofils, permettant ainsi de recouvrir une absorption maximale sur toute la gamme des longueurs d'ondes du visible et donc, toute la gamme d'énergie des photons incidents (figure 1.7). Il est alors possible d'atteindre des rendements (théoriques) allant jusqu'à 10-12%, supérieurs au silicium amorphe [35, 36].

1.2.7 Elasticité et élongation des SiNWs

Les modules d'élasticité des SiNWs diffèrent de ceux du matériau massif [37] par la présence d'oxyde natif en surface dans une proportion non négligeable. Afin de caractériser ces modules (module de Young par exemple) et les limites de rupture, on réalise généralement une flexion ou une élongation à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) [38]. Pour des nanofils de dimensions supérieures à 50nm, le module d'élasticité est proche de celui du matériau massif [37]. Jin et al. [39] ont montré que ce module pouvait être mesuré par différentes méthodes (élongation, résonance ou flexion) et que pour un nanofil de 20nm, le module de Young est environ 10 fois plus faible que celui du matériau massif.

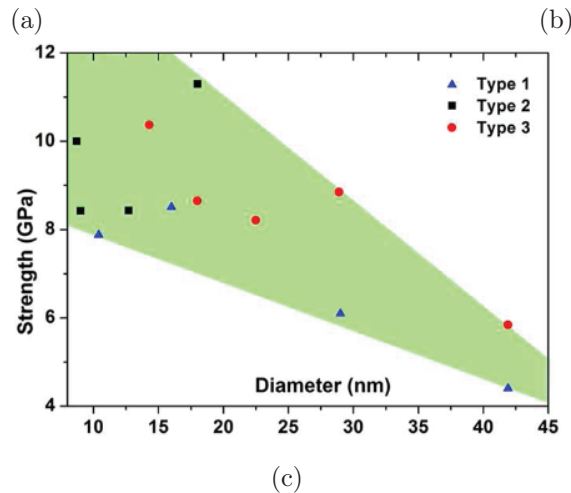
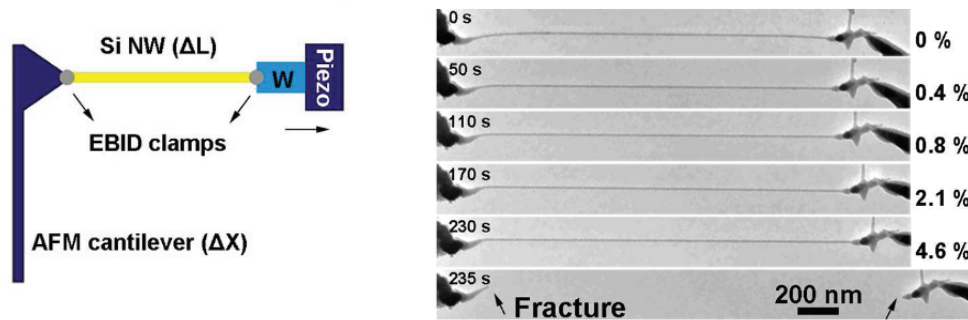


FIGURE 1.8: *a,b*) Mesure in-situ de l'élongation d'un SiNW. *Figure c*) : Position de la fracture près d'un point d'accroche (type 1), au milieu (type 2) ou les deux à la fois (type 3). [40]

De la même façon que pour la mesure d'élasticité, un AFM peut être utilisé pour mesurer la limite de rupture de SiNWS [40]. La pointe AFM vient directement appliquer des contraintes de tirage sur le fil (figure 1.8a) et on peut suivre l'élongation de ce dernier en temps réel (figure 1.8b) : elle est 10 fois plus élevée que celle du matériau massif (0.4% de la longueur). Comme le montre la figure 1.8c, plus le nanofil est fin, plus la limite de rupture est élevée : le silicium semble devenir plus plastique et la limite de rupture d'un SiNW peut atteindre 11 GPa, valeur nettement supérieure à celle du silicium massif de 7 GPa.

1.3 Fabrication des SiNWS

Nous venons de voir que les SiNWS possédaient des propriétés remarquables, notamment du point de vue mécanique, du transport et de la nanothermique, ce qui en faisait des outils idéaux et performants pour des applications directes en NEMS ou nanoélectronique. Il convient maintenant de s'intéresser aux différentes façon de produire ces échantillons. Nous nous intéresserons ici aux techniques liées aux voies bottom-up et top-down.

1.3.1 Techniques de croissance ascendantes : Bottom-Up

Mécanisme Vapeur-Liquide-Solide (VLS)

Le mécanisme VLS, proposé pour la première fois par Wagner et Ellis dans les années 1960 [41], régit la grande majorité des techniques de croissances bottom-up (ci-après) des SiNWS. Le mécanisme proposé repose sur deux constats : l'ajout d'impuretés métalliques est une condition essentielle à la croissance des SiNWS et, les petites particules constituées par ces impuretés métalliques se situent à l'extrémité du fil durant la croissance. De ce fait, Wagner et Ellis ont déduit que ces particules jouaient un rôle important dans la croissance des fils et agissaient soit comme un site préférentiel d'arrivée des atomes de Si, soit en tant que catalyseur chimique dans les processus impliqués dans la croissance. Dans le cas de l'or, par exemple, lorsque celui-ci est déposé sur un substrat de Si puis chauffé à des températures $\gtrsim 363^\circ\text{C}$ [41], des gouttelettes d'alliage Au-Si se forment à la surface. L'exposition d'un tel substrat à un précurseur gazeux, tel que le tétrachlorure de silicium SiCl_4 ou le silane SiH_4 , entraîne le craquage de ces molécules à la surface des gouttelettes de Au-Si et l'introduction du Si à l'intérieur de celles-ci. Lorsque la gouttelette est saturée en Si, celui-ci va se condenser à l'interface substrat/gouttelettes. S'en suit alors la croissance d'un fil avec une goutte d'alliage à son sommet (figure 1.9).

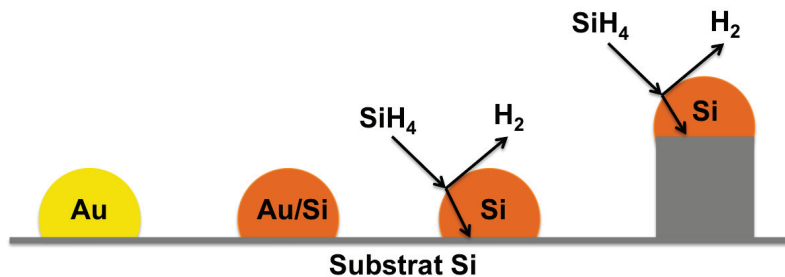


FIGURE 1.9: Mécanisme de croissance VLS avec l'or en catalyseur et le silane en précurseur.

Le mécanisme VLS fait référence au fait que le silicium issu de la phase vapeur est dissout dans une gouttelette puis transformé en solide. Par analogie, d'autres mécanismes de croissance ont été proposés et nommés sur le même principe. Le plus intéressant dans le mécanisme de croissance des nanofils est le mécanisme VSS (Vapeur-Solide-Solide) qui entre en jeu lorsque la croissance du fil est catalysée par une particule solide et non une gouttelette de liquide.

Quel que soit l'un ou l'autre de ces mécanismes, ils dépendent tous deux du type de catalyseur utilisé et de la température de réaction et il est difficile de juger lequel des deux mécanismes prévaut lors d'une croissance. En l'absence de caractérisations in-situ, seul l'aspect final de l'extrémité du fil et de la particule s'y trouvant peut fournir des indices. Il est souvent observé que dans le cas du mécanisme VLS, le rayon de la gouttelette à l'extrémité du fil est supérieur à celui du fil. La caractéristique la plus remarquable du mécanisme VLS est que celui-ci est valable sur une large gamme de tailles allant de quelques nanomètres de diamètre à plusieurs centaines de microns [42].

• Chemical Vapor Deposition (CVD)

Comme dans la plupart des méthodes, la CVD tire son nom de la façon dont le silicium, nécessaire à la croissance du fil, est fourni. En CVD, un précurseur gazeux, tel que le tétrachlorure de silicium SiCl_4 ou le silane SiH_4 , est utilisé comme source du silicium. Il est amené à la surface du substrat et est craqué en ses constituants élémentaires. Cette méthode permet alors la croissance épitaxiale de fils de silicium mono ou polycristallins (figure 1.10), avec une vitesse de croissance variant de 10^{-2} à 10^3 nm/min [43, 44] et dépendant de la température et du gaz précurseur. Il existe une variété de méthodes dérivant de la CVD classique, celle-ci peuvent être classées selon des paramètres tels que la pression de base et de fonctionnement ou le traitement du gaz précurseur.

Le silicium est connu pour s'oxyder facilement lorsqu'il est exposé à l'oxygène, il donc est crucial de réduire au maximum la présence de ce gaz durant une croissance de façon à pouvoir faire croître des fils uniformes. En particulier, lorsque des catalyseurs eux-mêmes sensibles à l'oxygène sont utilisés, il est plus qu'utile de combiner dans une seule et même expérience le dépôt de catalyseur et la croissance sans rompre le vide entre ces deux étapes [45]. De façon générale, abaisser la pression de base du réacteur jusqu'à un vide élevé, permet de réduire les contaminations indésirables et permet des croissances à des plus basses températures [46].

Les pressions durant la croissance dépendent essentiellement du type de précurseur gazeux et de sa probabilité de craquage à la surface du catalyseur. Une croissance avec du disilane (Si_2H_6) par exemple, peut être réalisée à des pressions partielles extrêmement faibles, de l'ordre de 10^{-6} mbar, permettant ainsi la combinaison de la CVD et de la microscopie électronique environnementale en transmission afin d'observer in-situ et en temps réel la croissance d'un nanofil [47]. En comparaison, les pressions partielles de silane nécessaires à la croissance de fils sont d'ordres de grandeurs environ cinq fois plus élevés.

En modifiant le précurseur avant sa réaction sur la surface du substrat, la température de ce dernier peut être abaissée. Dans les cas où l'excitation thermique est critique ou pour lesquels une forte sursaturation de la gouttelette est nécessaire, la croissance des SiNWs

peut être améliorée via l'utilisation d'un plasma : Plasma-Enhanced CVD (PECVD) [48–50].

Un des autres avantages concernant la CVD, est sa diversité concernant la taille finale du fil. Les diamètres peuvent avoir des dimensions inférieures à 10nm [51] et aller jusqu'à plusieurs centaines de microns [42]. Puisque la diffusion de surface ne joue qu'un rôle mineur dans la CVD, la longueur des fils peut être simplement contrôlée en augmentant ou diminuant le temps de croissance, ainsi un large panel de fils de diamètre et longueur diverses peuvent être synthétisés [52]. Néanmoins, une des difficultés liée à la CVD réside dans la variation de la direction des fils durant la croissance (on parle de croissance en spaghetti, figure 1.10), en particulier pour les fils dont le diamètre est inférieur à 50nm [53].

La CVD ne permet pas seulement de jouer sur la taille de l'échantillon, elle permet de jouer sur le type de défauts induits par les conditions de croissance (changement de direction cristallographique, irrégularité du diamètre [54], diffusion du catalyseur le long du fil [55]...) et également de modifier les propriétés intrinsèques du fil. Elle offre, par exemple, la possibilité d'un dopage contrôlé en ajoutant intentionnellement des précurseurs de dopage additionnels durant le processus de croissance. En changeant le dopant précurseur à différents moments de la croissance, on peut alors créer des profils de dopage dans le sens axial du fil [56–58].

La CVD est la méthode qui offre le meilleur compromis entre la qualité des échantillons (diamètre régulier sur la longueur, bonne qualité cristalline, longueurs et diamètres variés, faible couche d'oxyde...), la quantité et le coût de fabrication.

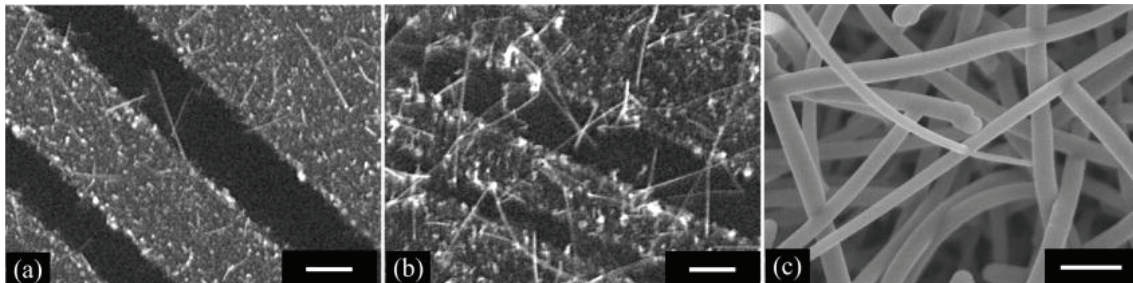


FIGURE 1.10: Croissances de SiNWs par CVD à une température de 300°C. L'or est utilisé comme catalyseur et le gaz précurseur est le silane. On observe une croissance multidirectionnelle de fils monocristallins. [59]

• Recuit sous atmosphère réactive

Déjà pionnière dans les années 60, une méthode de synthèse de whiskers² de silicium consistait à exposer un morceau de silicium cristallin, contaminé par des impuretés métalliques réactives à certains gaz (Hydrogène, Iode, Brome) et de faire chauffer l'ensemble à des températures allant jusqu'à 990°C [60–62]. A ces températures, ces gaz peuvent réagir avec le silicium solide et génèrent localement des composés du silicium tels que SiH_4 [63], SiI_2 ou SiBr_2 [64]. Il y a alors formation, au niveau de l'impureté, d'une gouttelette métal-

2. En cristallographie, la barbe, traduit de l'anglais whisker, est une formation de filaments monocristallins

lique agissant comme un catalyseur et la croissance a lieu comme dans la CVD classique (figure 1.11). L'avantage de cette méthode est sa simplicité technique, ce qui explique certainement pourquoi elle fut utilisée dans les premiers travaux sur la croissance des fils de silicium. Une variante de cette méthode est encore utilisée de nos jours : la hot-filament CVD [65].

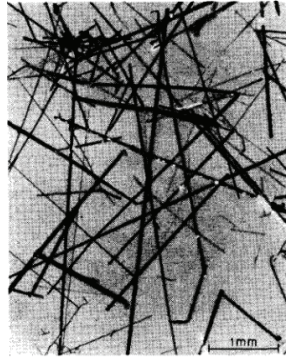


FIGURE 1.11: Image MEB de whiskers et rubans de Si [62].

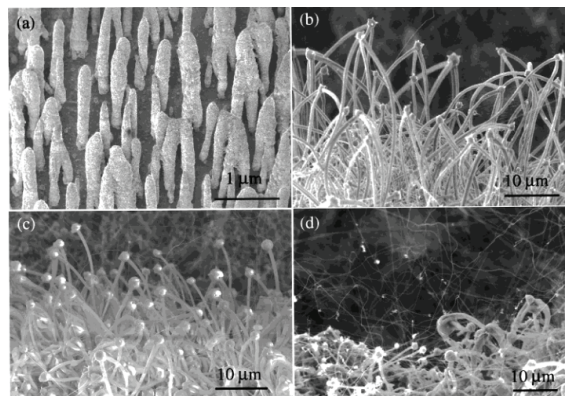


FIGURE 1.12: Nanofils obtenus par évaporation de SiO [66]. L'aspect de ces fils semble grossier : ils sont épais et rugueux avec des diamètres irréguliers, ce ne sont donc pas de bon candidats pour des études en émission de champ.

• Evaporation de SiO

Une méthode pour la production de SiNWs sur une grande surface est la vaporisation de monoxyde de silicium massif, SiO. Un élément crucial pour une telle croissance est la température : celle-ci doit être distribuée en un gradient allant de 900 à 1350°C le long du tube de synthèse. Le SiO est évaporé du côté chaud du tube et s'écoule avec le flux de gaz inerte vers la partie plus froide où il subit une dismutation en Si et SiO₂ sur un substrat catalytique, formant ainsi des nanofils polycristallins ou amorphes (figure 1.12) [66]. Bien que cette méthode à l'avantage de ne pas nécessiter de catalyseur et d'éviter les pollutions associés, les échantillons obtenus sont très épais, rugueux et de diamètres irréguliers ce qui les rend inintéressants pour des études en émission de champ.

- **Epitaxie par jets moléculaires**

En MBE (Molecular Beam Epitaxy), une source de silicium massif de haute pureté est chauffée jusqu'à évaporation du silicium. Un faisceau directionnel d'atomes gazeux de silicium est dirigé vers le substrat, puis les atomes gazeux sont absorbés et une fois la saturation atteinte, on a cristallisation et croissance (figure 1.13). Afin d'avoir une contamination minimale, un système MBE est généralement maintenu sous ultra vide, ce qui permet de suivre la croissance des fils en utilisant la diffraction d'électrons [67] ou tout autre méthode sensible à la variation de la surface. La MBE a été initialement conçue pour la déposition épitaxiale couche par couche mais la contamination métallique non désirée a alors donné naissance à la croissance de nanofils. A la différence de la CVD, aucun gaz précurseur n'est craqué à la l'interface métal/silicium liquide. En MBE, deux flux de silicium gazeux régissent la croissance : le flux direct de silicium émis à partir de la source solide et le flux d'adatoms diffusant à partir de la surface du substrat de silicium. Les nanofils obtenus par MBE sur généralement produits sur des substrats de silicium $\langle 111 \rangle$, sont monocristallins et orientés $\langle 100 \rangle$.

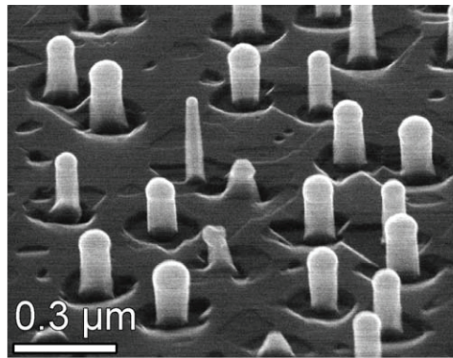


FIGURE 1.13: *Image MEB de SiNWS $\langle 111 \rangle$ obtenus par MBE sur un substrat de silicium $\langle 111 \rangle$ à une température de 525°C [67]. On a des fils parfaitement localisés et dont la structure est bien définie. On observe la présence de nanoparticules d'or surmontant les fils, elles proviennent dans ce cas de la couche de 2nm d'or déposée sur le substrat puis démouillée. Le temps de croissance est ici de 120min pour des fils de quelques centaines de nm de long.*

La MBE offre une excellent maniabilité en termes de flux entrants et on peut ainsi faire croître des fils dopés [68] ou des hétérostructures [69] juste en changeant les sources d'évaporation. Cependant, un inconvénient non négligeable de la MBE est la limitation du diamètre des échantillons, seuls des nanofils de diamètres supérieurs à 40nm peuvent être obtenus. De plus, la vitesse de croissance des fils est très faible, elle n'excède pas quelques nanomètres par minute [70] et cette technique ne permet pas d'éviter les problèmes de pollution du catalyseur métallique.

- **Ablation Laser**

Les nanofils produits par ablation laser diffèrent en de nombreux aspect de ceux produits par MBE. Par cette méthode, on peut obtenir de grandes quantités de nanofils ultra-minces avec des rapports d'aspect élevés [69, 72]. Un laser pulsé vient frapper une matrice de silicium/catalyseur, elle même placée dans un four maintenu à haute température sous atmosphère gazeuse inerte. Le silicium émis de la matrice, après ablation, est refroidi par

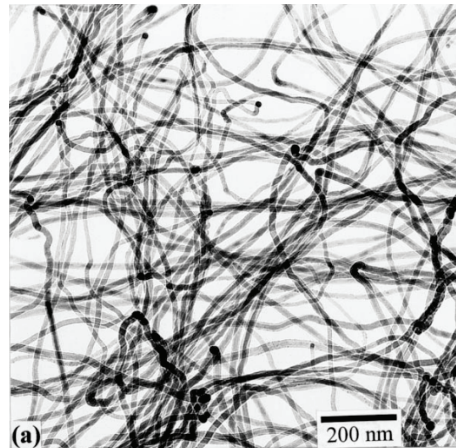


FIGURE 1.14: Image TEM de SiNWs obtenus par ablation laser [71]. On a une croissance multidirectionnelle avec des fils assez long (plusieurs centaines de microns) et de diamètres variés et irréguliers (3-43nm).

collision avec le gaz inerte et les atomes se condensent en de petites gouttelettes de la même composition que la matrice [73], contenant ainsi à la fois le silicium et le catalyseur. Une fois que le catalyseur est sursaturé en silicium, la croissance de nanofils polycristallins ou amorphes a lieu selon le mécanisme VLS et ce, aussi longtemps que les nanoparticules de catalyseur restent liquides (figure 1.14).

Les avantages d'une telle méthode sont multiples. Tout d'abord, il n'y a pas de nécessité de substrat, ensuite la composition des fils peut être modifiée juste en changeant la matrice cible subissant l'ablation [74]. Les vitesses de croissance des SiNWs sont généralement de l'ordre du micron par minute [41, 71] et les rayons des nanofils dépendent seulement du type de catalyseurs métalliques utilisés. Cependant, elle n'offre pas un contrôle précis des dimensions des nanofils et qui présentent également une forte couche d'oxyde.

1.3.2 Techniques de gravure : approche Top-Down

La méthode top-down, consiste en un procédé de lithographie : on applique un masque sur un substrat de matériau choisi et on expose ce masque à différentes "attaques" de façon à le modeler en le creusant. Le substrat peut ainsi être exposé à un traitement plasma, à un faisceau électronique ou encore à un réactif chimique qui enlève de la matière mais qui ne réagit pas avec le masque (etching). On retire ensuite le masque et il ne reste plus que des zones de substrat bien définies. Cette méthode est utilisée pour l'élaboration de SiNWs [17, 75] (figure 1.15) et est à la base de la fabrication de tous les transistors actuels dont les dimensions peuvent descendre jusqu'à 20nm [76]. En mode dit "positif", la lithographie permet de créer des nanofils en les modelant tandis qu'en mode "négatif" elle sert à l'élaboration d'une surface poreuse au sein de laquelle les nanofils vont pouvoir croître, par exemple, par une méthode VLS. En l'utilisant comme une étape préalable à la VLS [77], il est notamment possible de réaliser le dépôt des nanogouttes de catalyseur à des endroits stratégiques du substrat, permettant le contrôle et la localisation des nanofils.

Les nanofils élaborés directement par lithographie sont monocristallins avec peu de défauts structuraux ou amorphes. Cependant leur surface peut présenter des rugosités et être accidentées de part les différentes étapes de gravures chimiques ou physiques. Ils ont un

diamètre et une longueur (dépendant de l'épaisseur du substrat) parfaitement définie par l'utilisateur, les dimensions peuvent être de quelques nanomètres de diamètre pour une longueur de plusieurs microns [78–80]. Leur structure cristallographique dépend du substrat utilisé et leur morphologie est elle aussi définie par l'expérimentateur (colonne, fil ...). Il est également possible via ce procédé, d'obtenir des nanostructures dopées directement en utilisant un substrat lui-même dopé.

Au delà de la forme "classique" du fil, la lithographie permet également d'obtenir des formes géométriques plus complexes (fig 1.2) avec une grande précision, ce qui permet leur intégration dans les composants électroniques. Ces structures, toujours appelées nanofils puisqu'elles possèdent des dimensions submicroniques, ouvrent ainsi le champ des applications possibles comme nous avons pu le voir.

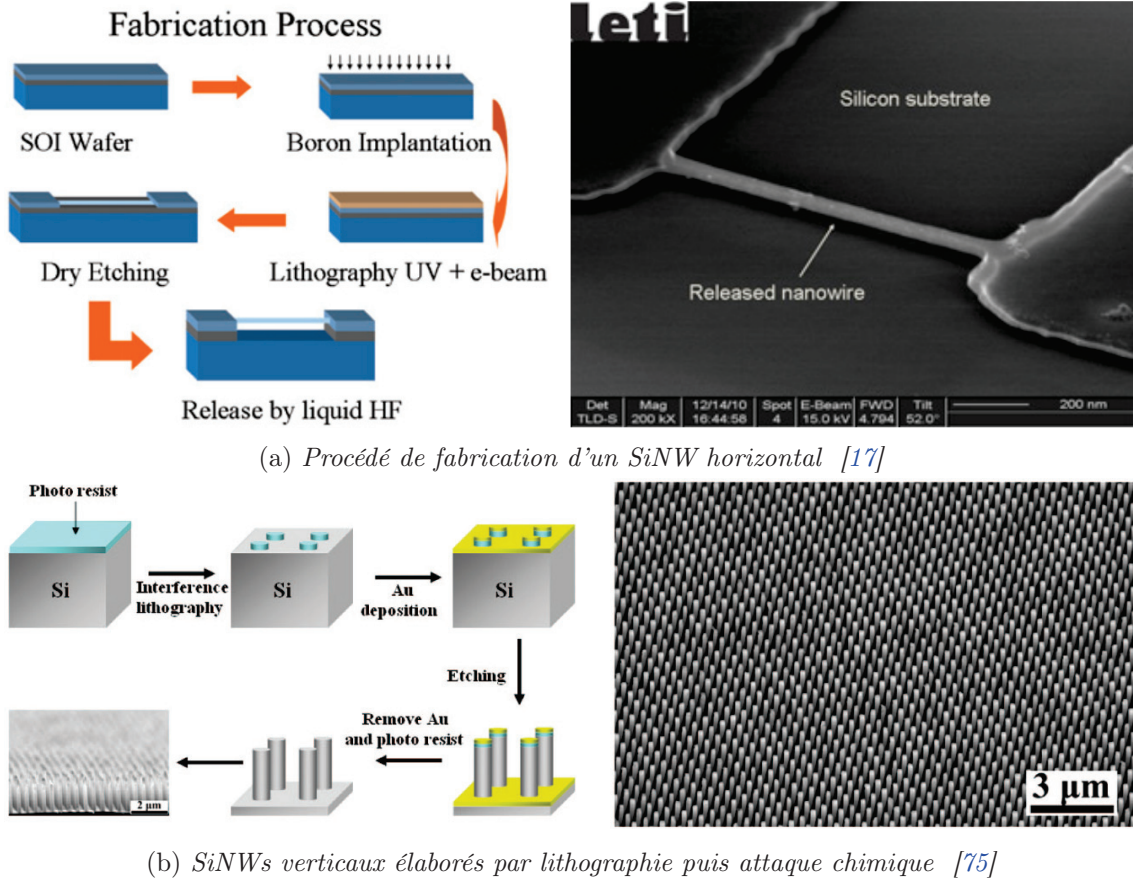


FIGURE 1.15: Exemple de procédés top-down permettant d'obtenir des SiNWs horizontaux ou verticaux.

Les méthodes utilisant l'approche top-down offrent un très bon contrôle en terme de résolution et de localisation des échantillons. Néanmoins, les structures obtenues, bien que géométriquement complexes et précises, peuvent présenter une forte rugosité au niveau des flanc du fait des gravures mises en oeuvre. Une dernière limitation concerne la réalisation restreinte d'hétérostructures. En effet, la réalisation d'hétérostructures radiales est impossible par voie directe et concernant les hétérostructures axiales, elles sont limitées aux familles de matériaux composant les couches minces.

Enfin on pourra noter que la tendance actuelle va vers l'élaboration de composants mélangeant à la fois des nanofils issus de croissances top-down et bottom-up via la synthèse de nanofils par CVD ou epitaxy directement sur des motifs top-down [81] et dans lesquels il est difficile de distinguer les différences entre ces nanofils.

1.4 Synthèse et caractérisation des échantillons

1.4.1 Procédé expérimental de synthèse

Les SiNWs que nous avons étudiés ont été synthétisés dans l'équipe de C.S. Cojocaru au Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces de l'école Polytechnique, Palaiseau. La synthèse est une CVD hot-filament (figure 1.16) et la croissance suit un mécanisme de croissance de type VLS [82, 83]. Dans un premier temps, une couche de 30nm de TiN est déposée sur un wafer de silicium par un système de pulvérisation dit "Leybold". Ensuite, une couche de 10 nm d'or catalytique a été surperposée dans un évaporateur à faisceau d'électron sous ultra-vide "Riber". Le nanofil tungstène, monté à l'entrée de la source d'hydrogène, est amené à une température de 1900°C. La décomposition du H_2 est ainsi obtenue en faisant passer le gaz à travers l'écran thermique induit par la boucle de W. Le flux d'hydrogène atomique agit alors comme un capteur d'impuretés efficace pendant la croissance, empêchant ainsi le dépôt de silicium amorphe (a-Si).

Après la montée progressive en température jusqu'à 540°C (20°C par minute) et juste avant la croissance des SiNWs, les surfaces sont exposées au flux d'hydrogène décomposé par le filament chaud pendant 5 minutes. Cela permet alors d'éliminer les contaminants éventuels et améliore le démouillage du film d'or formant ainsi les particules catalytiques nécessaires à la croissance. Le processus débute ensuite avec l'injection du gaz précurseur silane (SiH_4) dilué à 10% dans l'hydrogène pour une pression totale de 15 mbar et un flux total de $100\text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$. La croissance dure environ 30 min durant lesquelles le filament de tungstène est maintenu à 1900°C. On obtient à l'issue de celle-ci une forêt de nanofils entremêlés de direction $\langle 110 \rangle$.

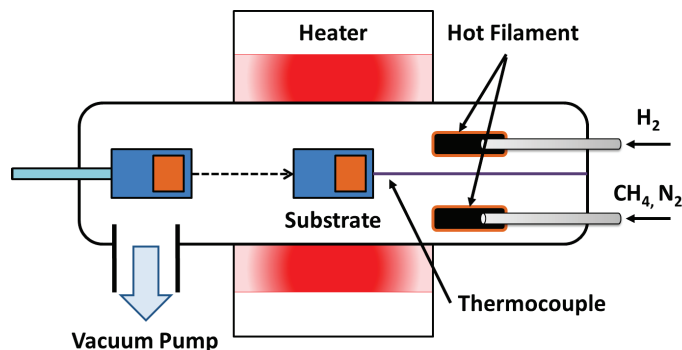


FIGURE 1.16: Schéma du dispositif expérimental de synthèse CVD hot-filament pour la croissance des SiNWs utilisés dans le cadre de cette thèse [82].

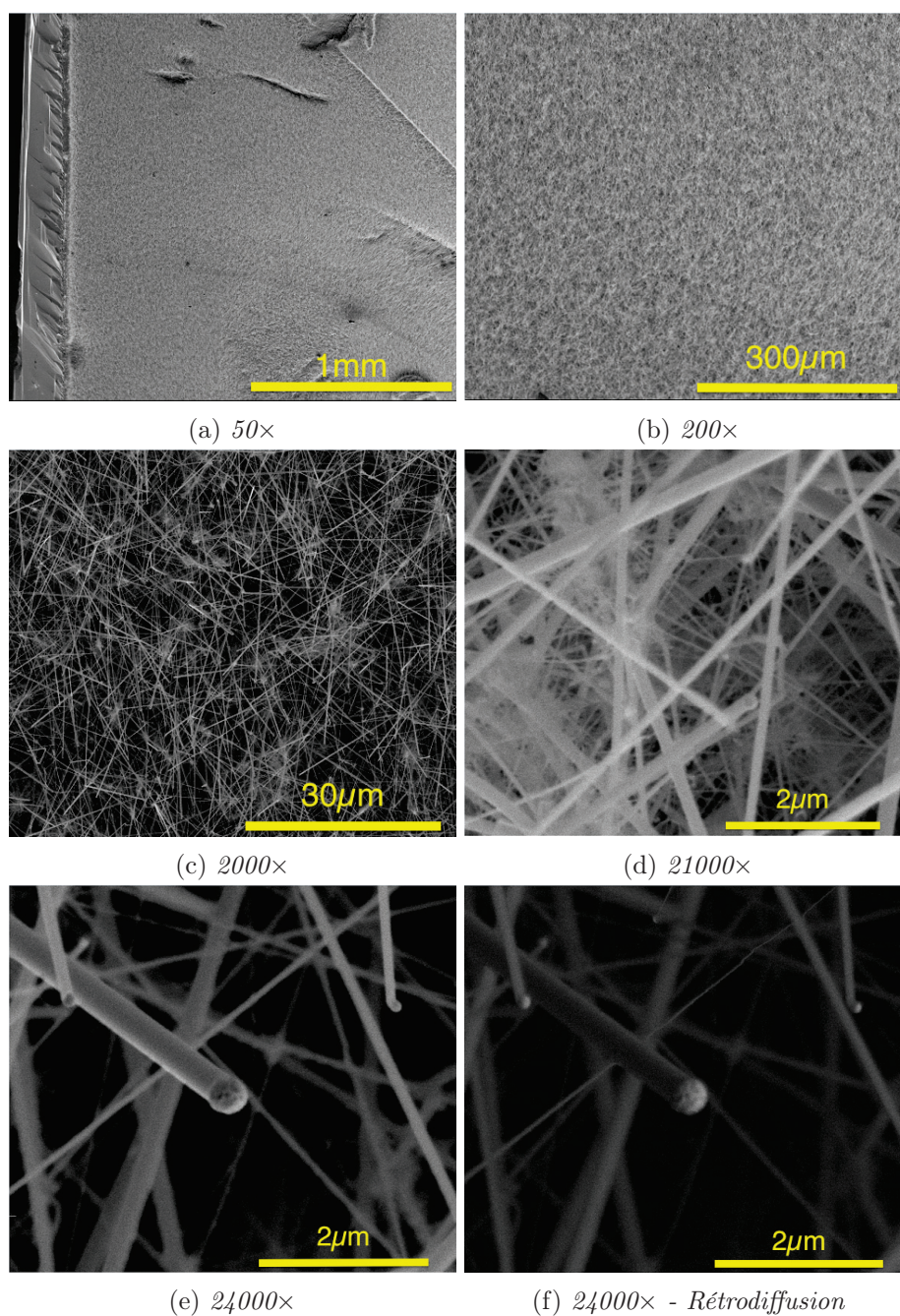


FIGURE 1.17: *a,b) Images MEB de la forêt de SiNWs dans laquelle nous prélevons nos échantillons. c,d) Les nanofils synthétisés par hot CVD sont entremêlés et de longueurs et diamètres variés. Ils ont crû de façon unidirectionnelle pour la majorité d'entre eux malgré la présence de "coudes" après la particule catalytique pour les plus fins. Ils sont bien droits et leur diamètre reste régulier sur toute la longueur. e) Conformément au mécanisme VLS, les particules catalytiques d'or sont présentes au bout des nanofils. Sur l'image f), réalisée par retro-diffusion, le contraste nous confirme bien la présence de ces particules d'or.*

1.4.2 Caractérisation par microscopie électronique

Nous avons analysé ces échantillons par microscopie électronique à balayage (MEB) de façon à observer leur morphologie. La figure 1.17 montre des images MEB de l'échantillon résultant de la même synthèse prise à différents grossissements. Les nanofils sont tous uniaxiaux, entremêlés et le tout est très dense : on parle alors de forêt de nanofils. Les diamètres varient globalement de quelques dizaines de nanomètres jusqu'à plus de 500nm, ce qui laisse un éventail de combinaisons longueur/largeur assez grand.

Parmi les caractéristiques remarquables de ces nanofils on peut noter :

- L'absence de particules résiduelles emprisonnées dans le nanofil (mis à part la particule catalytique).
- L'homogénéité de leur diamètre sur toute la longueur.
- Ils possèdent tous une particule d'or à leur extrémité en accord avec le mécanisme VLS et un coude juste après celle-ci pour les plus fins.
- Les nanofils collés les plus long ont été mesurés avec une longueur pouvant aller jusqu'à 200 μ m.

L'analyse structurale a été réalisée par microscopie électronique en transmission (TEM, Transmission Electron Microscopy). La figure 1.18 présente un image TEM haute résolution d'un nanofil de Si de \sim 100nm de diamètre, représentatif du type d'échantillon obtenus après collage. L'axe principale de croissance est [111] et on note également une couche externe mince de silice de 4nm (figure 1.18a). L'épaisseur de cette dernière peut varier d'un échantillon à l'autre mais elle est généralement comprise entre 4 et 6nm. Les nanofils ne présentent pas de défauts structuraux sur leur longueur, ce qui en fait des échantillons de très bonne qualité et on peut noter la rugosité de la couche externe. Rugosité que l'on retrouve également à l'extrémité du nanofil même après un lavage par désorption de champ dont nous verrons le principe ci-après (figure 1.18b).

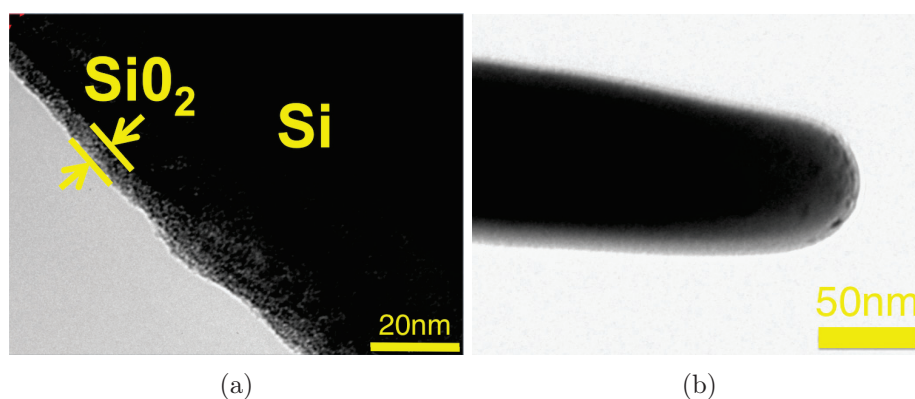


FIGURE 1.18: Images TEM d'un nanofil de Si. a) Présence d'une couche de SiO_2 variant entre 4 et 6nm. b) Bien que le nanofil ait une surface propre, elle n'en est pas moins rugueuse et l'apex présente des rugosités même après un lavage de celui-ci par désorption de champ.

1.5 Collage et nettoyage de la surface des échantillons

1.5.1 La pointe métallique, support de l'échantillon

Pour l'étude en émission de champs de SiNWs individuels il est d'usage d'isoler un nanofil au sein de la forêt obtenue après croissance et de le fixer sur une pointe métallique. Le nanofil ne doit être attaché qu'à une seule extrémité, il doit être unique sur la pointe, collé de façon à résister au champ électrique élevé et à la température, droit et orienté selon l'axe de la pointe métallique de façon similaire au schéma de principe de la figure 1.19, ce qui nous permet également d'amener un faisceau laser sur l'échantillon pour des études en émission de champ photo-assistée.

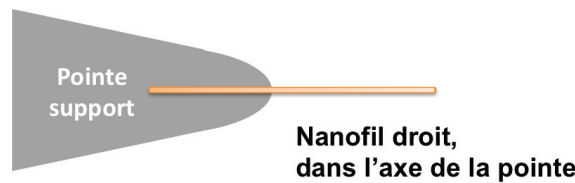
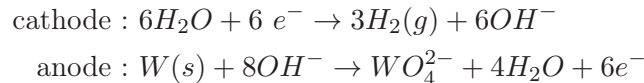


FIGURE 1.19: *Echantillon idéal pour l'étude d'un nanofil individuel en émission de champ.*

Cette géométrie est alors particulièrement adaptée aux études des propriétés de nanofils individuels en émission de champ. L'émetteur est clairement identifié et toutes ses caractéristiques géométriques et structurales peuvent être déterminées au préalable par microscopie électronique. Cette géométrie permet d'obtenir une image agrandie de la zone émettrice (FEM) et de réaliser des études de plusieurs sortes sur cette même zone (distribution en énergie, temps de réponse thermique, mécanique ...).

Dans notre montage, nous utilisons une pointe métallique en tungstène (W) taillée électrolytiquement. Le tungstène, bien que facile à tailler, n'en est pas moins un métal dur pouvant supporter de très hautes températures ($T_{fusion}=3522^{\circ}\text{C}$), caractéristique idéale pour nos études puisque, nous le verrons par la suite, le chauffage de l'échantillon est un élément principal présent tout au long des différentes étapes de mesures (recuits, traitements in-situ...).

La taille électrolytique des pointes de W est réalisée à partir d'un fil de $125\mu\text{m}$ de diamètre dans un bain de soude (4g de NaOH dissous dans 50cm^3 d'eau distillée, figure 1.20) et est régie selon les réactions suivantes :



De plus, l'ajout de glycérol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, 25ml) permet d'augmenter la viscosité de la solution et ainsi d'homogénéiser l'affinage de la pointe. Les réactions sont accompagnées d'un dégagement gazeux pouvant être utilisé comme contrôle qualitatif de la vitesse de réaction (variation de la densité des bulles autour de la pointe durant la taille). La source de tension utilisée est dans un premier temps continue puis pulsée grâce à un générateur AC ($\sim \text{Hz}$)

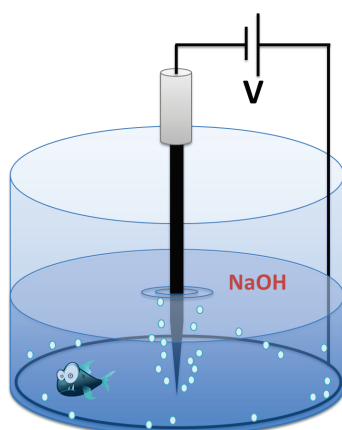


FIGURE 1.20: Taille électrolytique d'une pointe de tungstène en utilisant une solution de soude.

pour obtenir une taille précise à la fin du processus. Les pointes obtenues ont des rayons de courbure compris entre 20 et 100 nanomètres.

Le temps de taille est important pour déterminer la finesse de la pointe de façon à ce que celle-ci soit adaptée au collage des nanofils, il s'agit de trouver un compromis entre la finesse et la robustesse. La pointe doit en effet être suffisamment fine afin de minimiser l'angle qu'elle fera avec le nanofil mais en même temps elle doit être suffisamment solide pour résister sans plier à son insertion dans la colle visqueuse servant à fixer les fils. Dans les conditions citées ci-dessus, l'obtention d'une pointe convenable est faite après environ 20 minutes de taille.

Une fois la pointe taillée est rincée à l'eau distillée, elle est fixée sur un mouvement xyz micrométrique et placée sous un microscope optique. Elle est alors mise en contact avec un polymère utilisé comme colle. Une autre technique consiste également à la placer sur un nanomanipulateur pour un collage sous MEB.

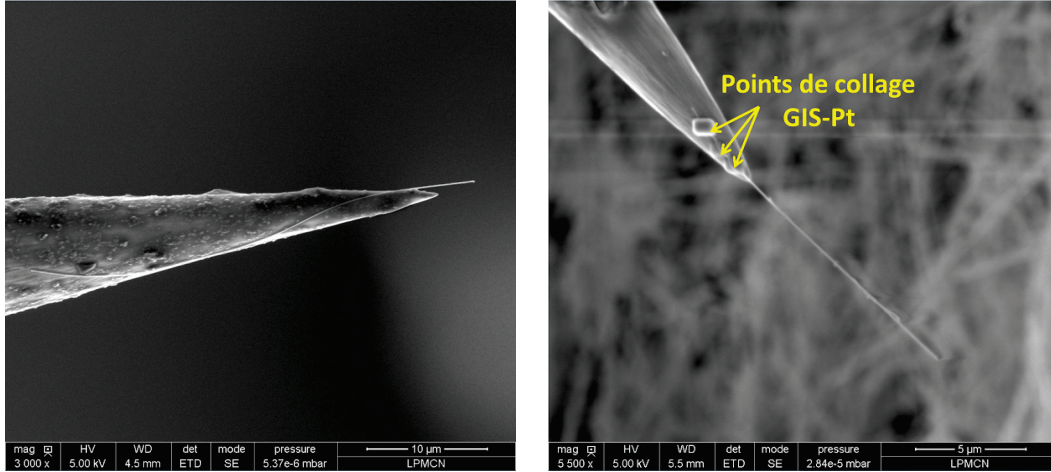
1.5.2 Techniques de collage

• Collage sous microscope optique

La colle utilisée pour fixer le nanofil à la pointe doit être conductrice et ne pas dégazer dans un système UHV. Une méthode simple et peu coûteuse permet d'obtenir un tel produit. Par dilution à l'alcool et acétone à chaud d'un scotch carbone (carbon tape, Oxford Instruments) on aboutit à une colle extraite du polymère (acrylique). Elle permet alors de fixer les nanofils au bout de pointes de W sans aucune contamination par diffusion après recuit [84]. Les échantillons ainsi collés résistent très bien au pompage et aux tensions élevées (jusqu'à 3kV). Ils peuvent également et aisément être manipulés pour la microscopie électronique et la désorption de champ sous TEM.

Dans un premier temps, les pointes de W sont trempées dans la colle à l'aide d'un déplacement micrométrique xyz sous microscope optique binoculaire (objectif 10x, oculaire 10x). Toujours sous microscopie optique, on approche la pointe engluée de la forêt de nanofils dans laquelle on sélectionne un nanofil individuel (objectif 100x, oculaire 10x). Une fois la pointe et le fil mis en contact, on essaie de tirer ce dernier dans l'axe de la

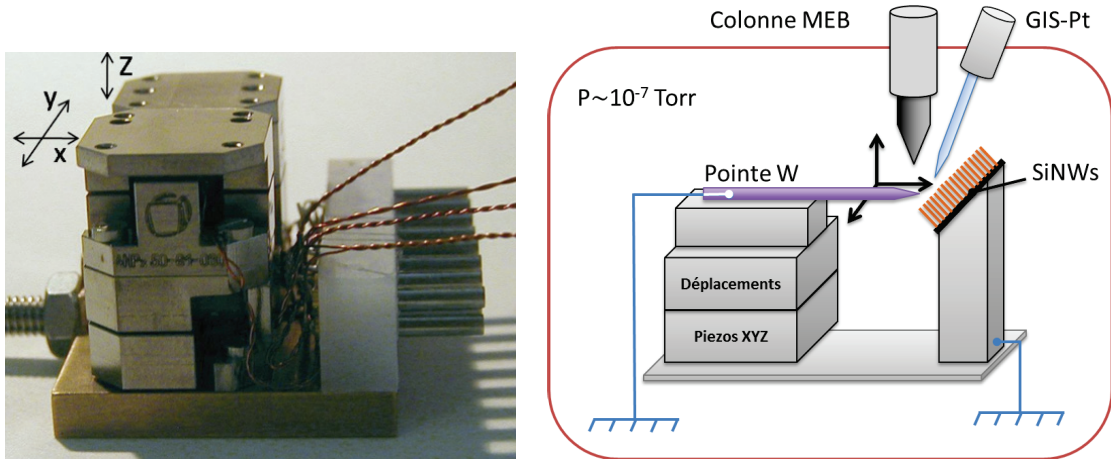
pointe de façon à ce qu'il se détache de son substrat de silicium et reste définitivement sur la pointe. Avec cette technique et cet équipement, on est alors capable de coller des fils de faible diamètre $\sim 50\text{nm}$ (figure 1.21a).



(a) Image MEB obtenue après collage d'un SiNW avec la colle polymère. On peut voir des dépôt de cette colle sur la partie gauche de la pointe.

(b) Image MEB obtenue après collage d'un SiNW par dépôt de Pt in-situ.

FIGURE 1.21



(a) Photo d'un nanomanipulateur xyz type utilisé pour le collage sous MEB.

(b) Schéma de l'installation du collage au platine sous MEB.

FIGURE 1.22

• Collage sous MEB

Une autre technique de collage, sous MEB, est également possible. Grâce à un système de nanomanipulateurs piézoélectriques (figure 1.22a) et d'un MEB environnemental équipé d'un système d'injection de gaz directement dans la chambre (GIS), nous avons pu sélectionner un fil de diamètre fin et le coller solidement sur la pointe.

Le fonctionnement d'une telle méthode est assez simple. On approche la pointe près du fil sélectionné grâce aux déplacements piézoélectriques, le fil devant être situé au-dessus la pointe. Une fois le contact établi, on focalise le faisceau sur la zone de collage et on approche au dessus de l'échantillon la buse d'entrée de gaz du GIS (figure 1.22b). Par simple ouverture d'une vanne et de part la différence de pression entre le réservoir de gaz et le vide, un léger flux de gaz entre dans la chambre du MEB induisant très peu de variation de pression ($P_{MEB} \simeq 10^{-5}$ mbar). L'interaction entre le faisceau d'électron et le gaz injecté, dans notre cas du platine sublimé, permet alors de créer un dépôt sur la zone sélectionnée. Au bout de quelques dizaines de secondes, on coupe l'entrée de gaz et on a alors collé le fil avec un bon contact électrique. En reculant de façon axiale la pointe, on détache ensuite le fil du substrat (figure 1.21b).

1.5.3 Sélection des échantillons

Les nanofils collés sont ensuite tous caractérisés sous MEB. Il s'agit là d'une simple sélection des échantillons qui serviront à nos études. Les critères de sélection sont, outre le bon alignement d'un fil unique avec l'axe de la pointe (figures 1.23a et 1.23b), tout simplement la longueur et le diamètre des fils. Les fils ayant une structure inhomogène sont rejetés d'office (figure 1.23c). Pour nos études nous avons choisis des nanofils dont le diamètre n'excédait pas 100nm (afin de bien rester à l'échelle nano) et dont la longueur devait être comprise entre quelques microns et une vingtaine de micromètre. Cela nous permet donc d'avoir des fils dont le rapport d'aspect est globalement situé entre 50 et 200.

Certains échantillons peuvent présenter des nanoparticules catalytiques d'or du côté de l'extrémité non collée (figure 1.23d). En effet, même si c'est l'extrémité contenant la particule d'or qui est généralement collée sur la pointe, il se peut qu'un fil déjà cassé viennent se coller facilement. On peut alors se retrouver dans le cas où la partie côté substrat est collée sur la pointe, on a alors la particule d'or du côté libre de la pointe. L'émission de champ de tels nanofils sera alors due à ces particules et non au silicium lui-même. Bien que nous évitons généralement de se retrouver dans cette configuration, si les caractéristiques du fil sont intéressantes, on peut alors enlever cette particule d'or au TEM par désorption de champ (ci-après). Dans tous les cas, tous les fils sélectionnés sont passés au TEM et subissent un traitement de désorption de champ permettant un lavage surfacique des échantillons.

1.5.4 Désorption et évaporation de champ

En émission de champ, les propriétés émissives des échantillons dépendent de la qualité de la surface émettrice. Comme nous le verrons dans le chapitre consacré, le diagramme d'émission de champ que nous observons durant nos expériences, correspond à une projection stéréographique de l'apex de l'émetteur, dans notre cas, l'apex du nanofil. Il est donc important de ne pas changer l'état de la surface de l'échantillon pendant sa préparation. C'est pourquoi l'élimination des adsorbats présents à la surface est une étape critique en raison du risque de ségrégation des impuretés pouvant ainsi changer les propriétés émissives du semiconducteur. La technique la plus adaptée est alors la désorption de champ. Elle consiste à arracher les espèces présentes à la surface sous l'effet d'un champ électrique intense positif de l'ordre de quelques kV (figure 1.24). Ce champ est égal à 10 à 16 fois

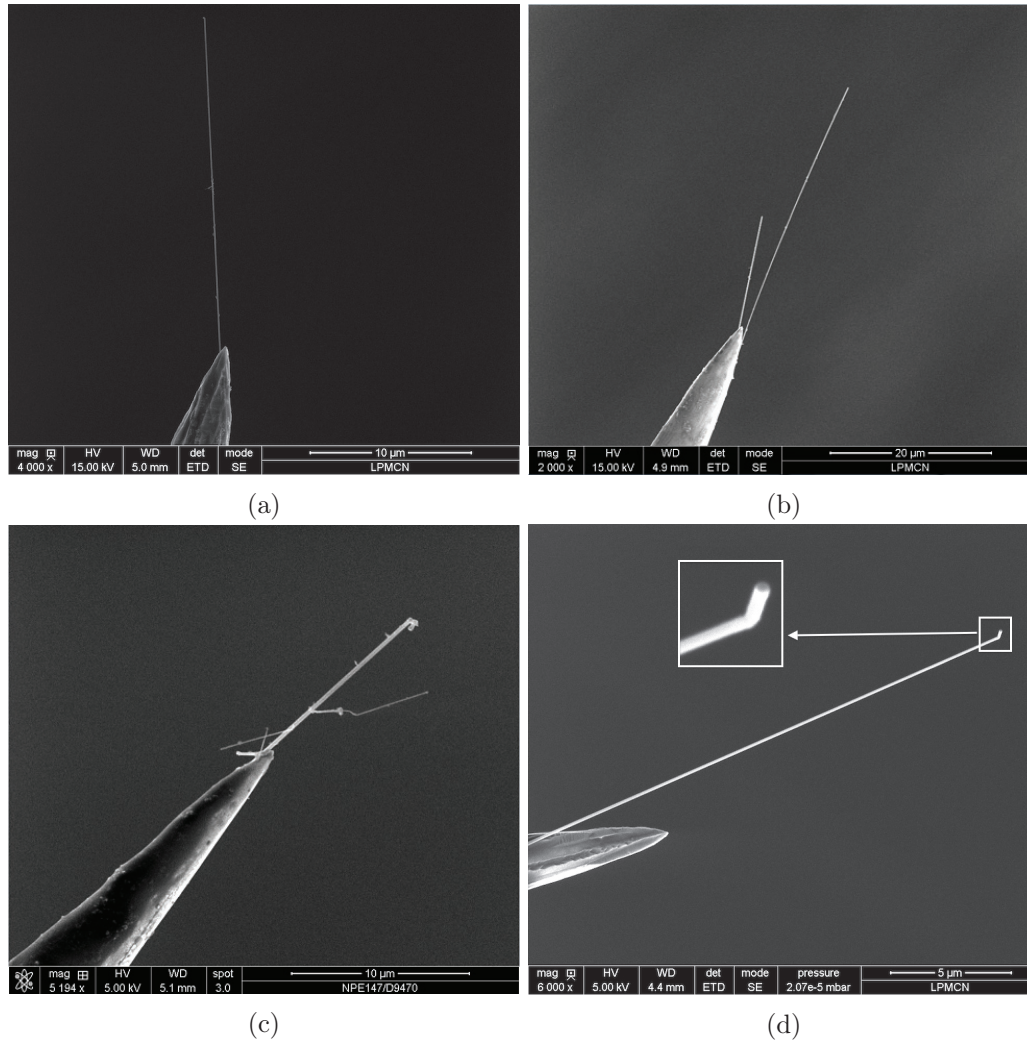


FIGURE 1.23: Images MEB montrant les principales causes de rejets d'échantillons : a) Nanofil non aligné avec l'axe de la pointe, b) Présence de plusieurs nanofils collés sur la pointe, c) Nanobranches, d) Changement dans la direction de croissance et présence d'une nanoparticule au bout

le champ électrique nécessaire pour l'émission électronique [85] et est estimé à $40 \text{ V}\cdot\text{nm}^{-1}$ pour le silicium [86]. Dans le cas où les atomes arrachés proviennent du matériau lui-même (pointe ou nanofil) on parle alors d'évaporation de champ.

L'évaporation de champ est une étape importante et nécessaire pour nos études. La figure 1.25a nous montre un échantillon typique de SiNWs étudiés. Pour ce type d'échantillons, l'émission de champ aux bord des nanofils est favorisée par un effet de pointe au niveau des coins comme nous pouvons le voir sur la simulation CPO (Charged Particle Optics) figure 1.25b [84]. Si l'on plaçait directement un échantillon ayant cette géométrie dans notre système, cela limiterait nos mesures car l'émission des bords/coins serait hors écran de visualisation et la mesure des distributions en énergie quasi-impossible (voir ci-après 1.6.2). La désorption de champ in-situ directement dans le système d'émission de champ est risquée car elle peut entraîner l'arrachage du fil de la pointe en raison de la nécessité

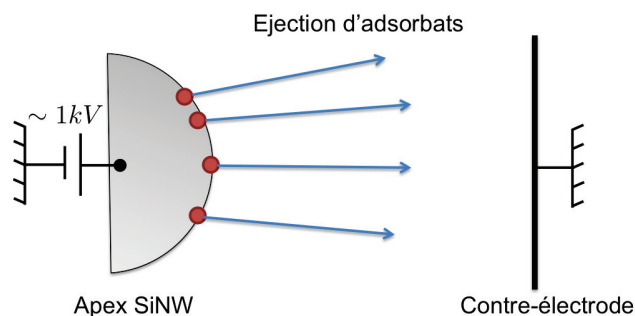


FIGURE 1.24: Schéma du concept de désorption de champ. Elle consiste en l'éjection d'adsorbats de la surface du matériau (ici l'apex du nanofil) sous l'effet d'un champ électrique intense.

de champs électriques très élevés. Pour palier à cela, la désorption est effectuée sous TEM avant l'introduction de l'échantillon dans le système.

Pour ce faire, une canne TEM a été spécialement conçue dans l'équipe par Pr. P. Poncharal [87] (figure 1.25c). Dans cette canne, la pointe de W sur laquelle le nanofil est collé, est insérée dans un tube en cuivre et est montée en face d'une boule en or utilisée comme électrode. On peut chauffer l'échantillon grâce à un filament de tantale soudé sur le tube et enroulé sur les deux pattes d'une embase.

Une fois la canne montée dans le TEM avec l'échantillon, la boule d'or est approchée du nanofil à quelques micromètres grâce à un mouvement micrométrique interne à la canne (figure 1.25d). On monte ensuite progressivement la tension positive sur la pointe jusqu'à environ 1200V et nous pouvons observer en direct la désorption du fil. L'image 1.25a donne un aperçu du fil dans son état initial (présence de particules et bout cassé) et après avoir progressivement amené le fil à 1200V et focalisé au maximum le faisceau TEM à son extrémité, on arrive au résultat de la figure 1.25e avec un fil dont la surface est très propre et le bout rond. Une telle opération prend quelques dizaines de minutes en fonction de l'état initial du fil.

L'avantage de réaliser la désorption sous TEM est le contrôle de la longueur souhaitée de l'échantillon et, qu'une fois le processus terminé, on accède précisément aux caractéristiques du fil (dimensions finales et structure). Cette méthode est sans contamination et les échantillons désorbés sont plus stables et normalement uniformes en émission de champ ce qui en fait des candidats idéaux pour nos études (figure 1.25f).

Les expériences ont montré que le laps de temps entre la désorption au TEM et la mise en place de l'échantillon dans notre système, suffisait pour permettre la création d'une nouvelle couche d'oxyde au contact de l'air, créant ainsi une rugosité à la surface et ne permettant pas dans tous les cas une émission uniforme de nos échantillons. Néanmoins, cette technique apporte une grande amélioration par rapport à l'apex brut dont l'émission donnait lieu à des diagrammes très excentrés par rapport aux appareils de mesure (ci-après). Grâce à cette technique, dans la majorité des cas et malgré les rugosités, on arrive à obtenir une émission uniforme et bien localisée de l'échantillon nous offrant alors une grande souplesse dans nos mesures.

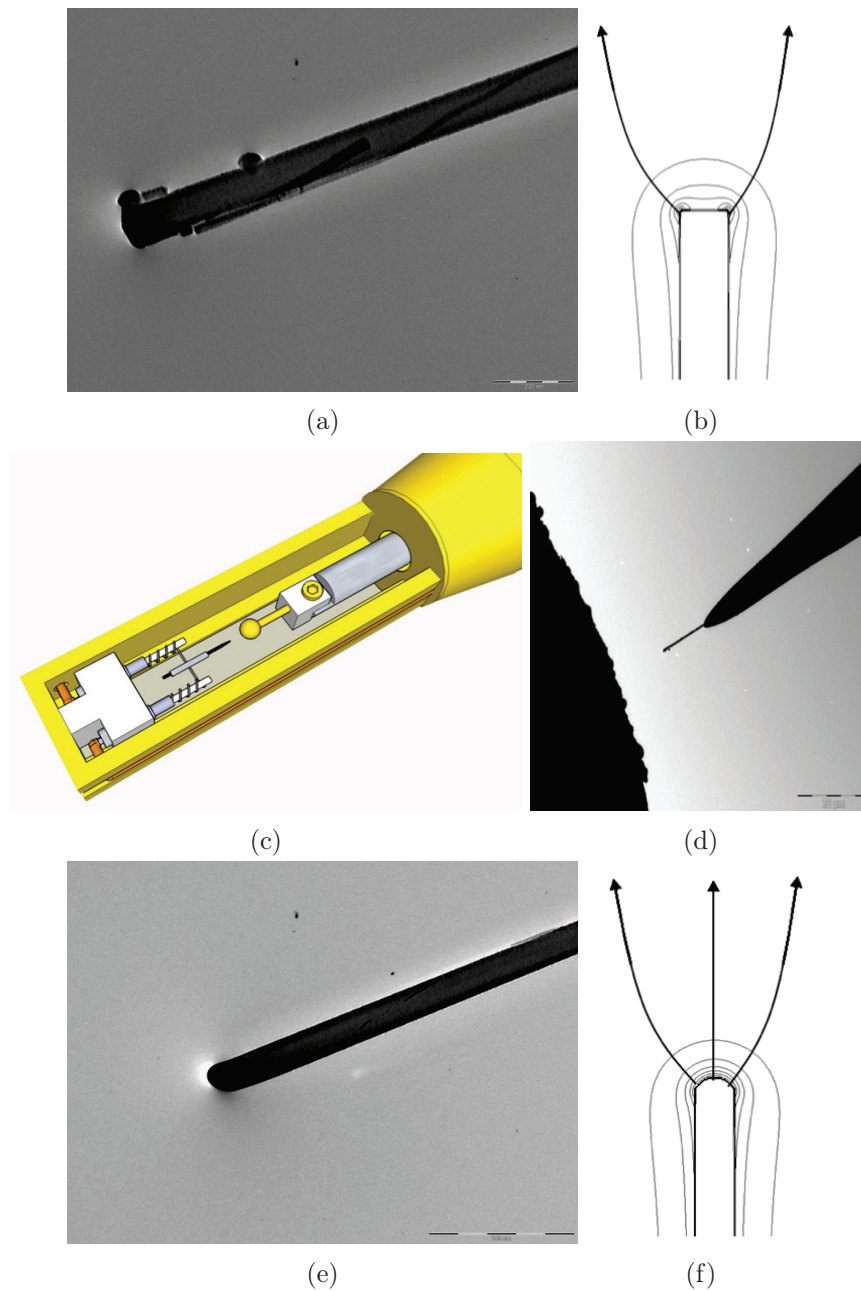


FIGURE 1.25: a) Image TEM montrant un bout de nanofil cassé. b) Simulation CPO [84] montrant l'émission de champ favorisée par un effet de pointe au niveau des coins du nanofil. c) Schéma de la canne TEM développée par P. Poncharal. L'échantillon est monté dans un tube en cuivre en face d'une boule en or faisant office d'électrode. On peut également chauffer l'échantillon grâce à un filament de tantale soudé sur le tube et enroulé ensuite sur les pattes d'une embase. d) Image TEM d'un fil de Si en face de l'électrode en or. e) Image TEM l'extrémité ronde du fil après la désorption de champ à 1200V. f) Simulation CPO [84] montrant l'émission de champ homogène pour un nanofil ayant un bout rond.

1.6 Système d'émission de champ

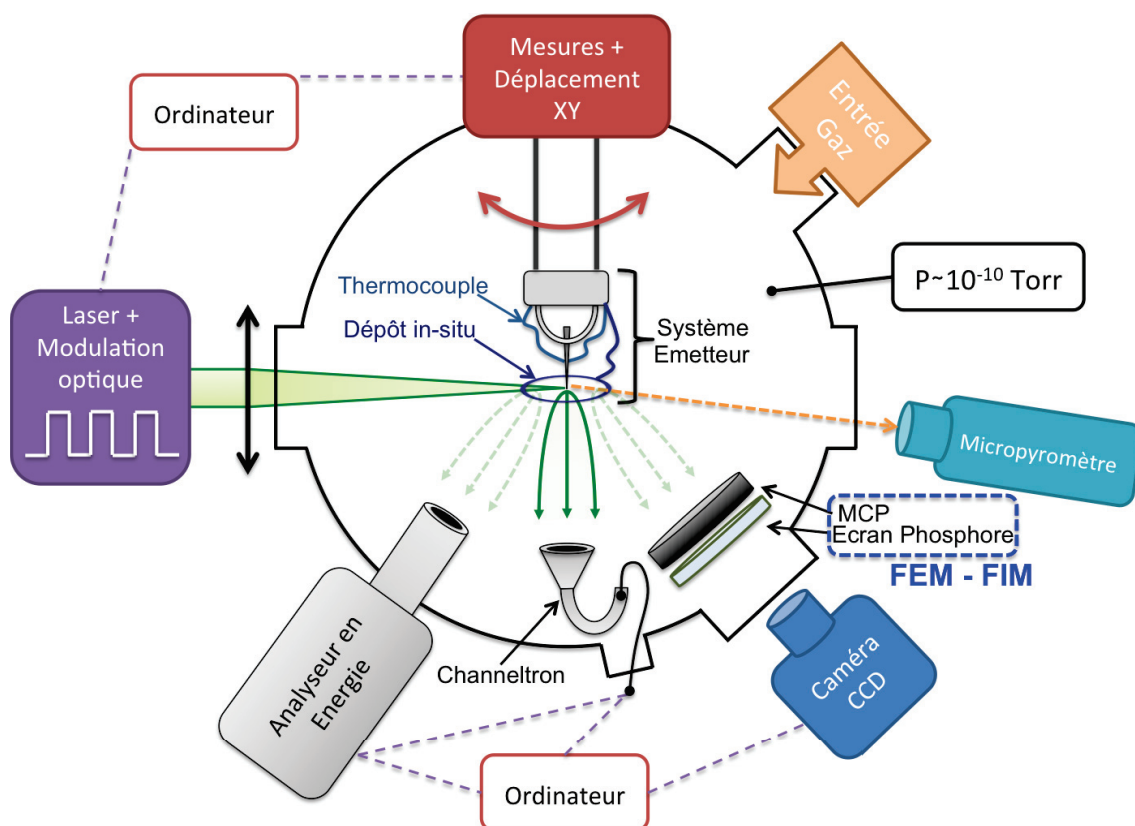


FIGURE 1.26: Schéma du dispositif expérimental d'émission de champ. Il permet d'effectuer des mesures en distribution en énergie, d'obtenir des patterns d'émission de champ, d'effectuer des mesures mécaniques, optiques, thermiques et de faire des traitements in-situ.

Afin d'étudier les propriétés de nos échantillons par émission de champ, nous avons utilisé un système polyvalent (figure 1.26) nous offrant la possibilité d'évaluer les propriétés d'émission des échantillons (caractéristiques I-V-T, stabilité d'émission), d'étudier les spectres en énergie qui leur sont associés, d'effectuer des mesures à très bas courant (10^{-20} A) mais aussi d'utiliser une ligne optique nous permettant de mesurer les effets d'un éclairage laser et le temps de réponse à une photo-excitation.

1.6.1 Tête à émission de champ

• Support de la pointe

Après avoir sélectionné un échantillon, la pointe tungstène sur laquelle le nanofil est collé, est insérée dans un tube de nickel ($\varnothing_{ext} = 1\text{mm}$, $\varnothing_{int} = 150\mu\text{m}$), lui-même soudé entre deux boucles de tantale. Ces dernières permettent, en imposant le passage d'un courant de l'ordre de quelques ampères, de chauffer l'échantillon par effet joule (point de fusion Ta : 3017°C). Dans nos expériences, il est important de pouvoir fixer la température à laquelle est élevé notre échantillon en vue d'études en fonction de la température, paramètre crucial dans la physique des semi-conducteurs, ou pour des recuits, refroidissement et traitements in-situ. Si la température dépasse 750°C , le tungstène devient suffisamment

émisif dans le visible et on peut alors mesurer directement la température à travers un hublot à l'aide d'un micropyromètre optique. Pour des températures inférieures et de façon générale, on utilise un thermocouple de type K (Chromel-Alumel) soudé directement sur le bout du tube en nickel, au plus proche de la pointe (figures 1.27a et 1.27d). Ce dernier nous permet une lecture de la température en temps réel durant les mesures et autres traitements in-situ. Sur la figure 1.27, la photographie 1.27a nous permet d'observer tous les éléments composants l'embase.

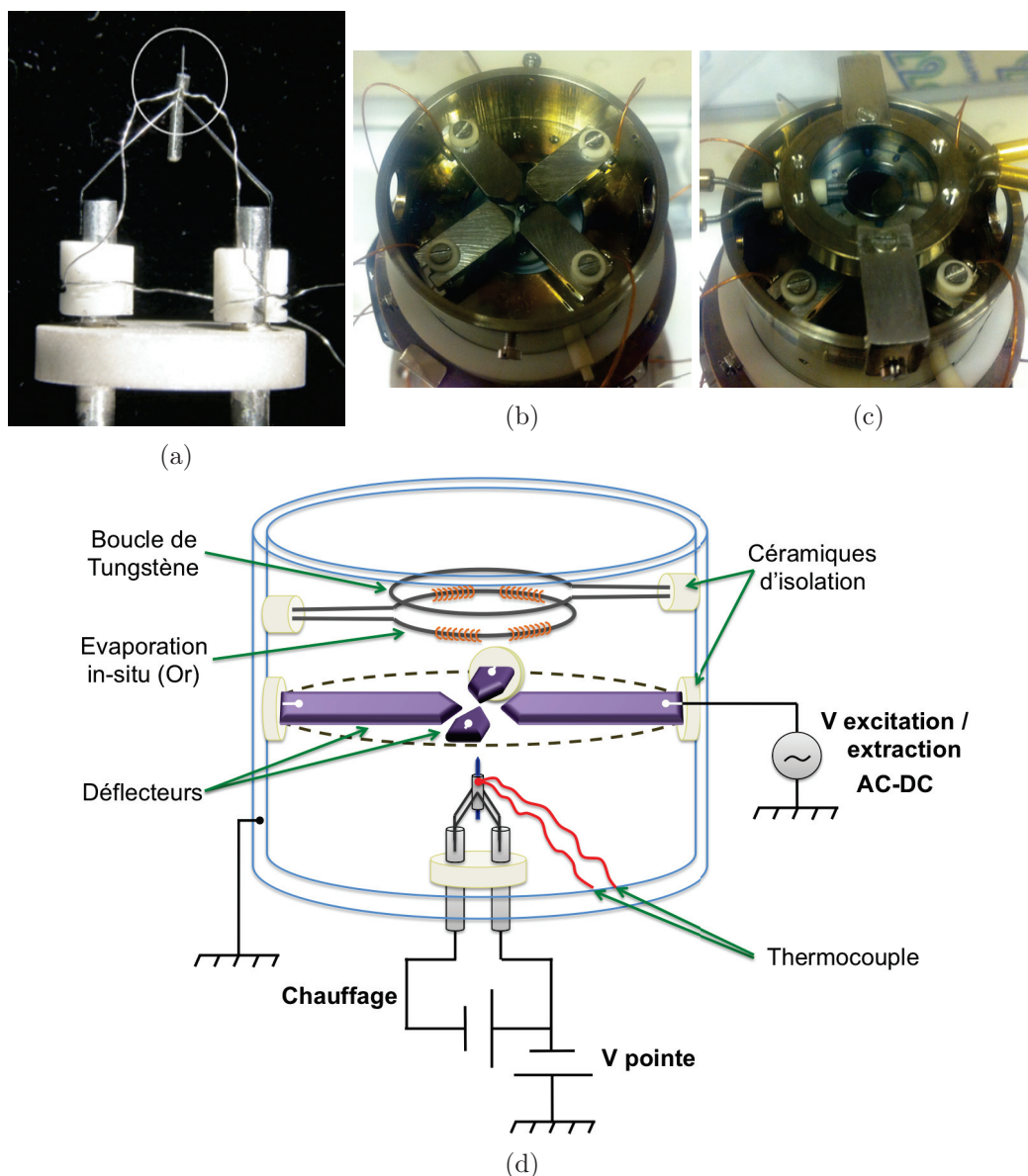


FIGURE 1.27: Photos de l'embase, des déflecteurs et des boucles de bombardement et dépôt. Sur la photo a), dans la partie entourée, on peut observer la pointe de W (support du nanofil) insérée dans un tube en nickel lui même soudé sur une double boucle de Ta. Au bout du tube, un thermocouple de type K permet une mesure précise de la température. Sur la photo b), prise de dessus, nous pouvons voir les quatre déflecteurs surmontant la pointe par dessus lesquels sont fixés les boucles de traitement in-situ visibles en c). d) Schéma du montage final de la tête d'émission entourant l'embase.

- **Tête à émission de champ**

L'embase est ensuite placée dans une tête d'émission (figure 1.27d). Celle-ci est composée de quatre déflecteurs (figures 1.27b et 1.27d) surmontés de deux filaments circulaires en tungstène (figure 1.27c et 1.27d), l'ensemble étant situé à quelques millimètres au dessus de la pointe. Sur les déflecteurs, on peut appliquer soit une tension continue, permettant ainsi de jouer sur la direction du faisceau d'électrons émis, soit une tension alternative, permettant d'induire la vibration des modes de flexion du nanofil (voir ci après 1.7.2) et ainsi déterminer sa fréquence de résonance. Grâce à la boucle de tungstène simple, on peut effectuer au choix un bombardement électronique (les électrons sont attirés vers l'échantillon sur lequel une tension positive est appliquée) ou un bombardement ionique (les électrons permettent d'ioniser les atomes d'un gaz environnant qui sont ensuite attirés vers l'échantillon). Avec la boucle de tungstène sur laquelle un filament d'or est enroulé, on peut alors effectuer un dépôt d'or in-situ grâce à une évaporation induite par effet Joule.

Cette tête d'émission est elle-même disposée dans notre système à émission de champ qui offre un large panel de types de mesures. Il permet notamment la mesure des spectres en énergie des électrons émis (ci-après), l'obtention des diagrammes d'émission de champ électronique (FEM : Field Emission Microscopy) et ionique (FIM : Field Ionic Microscopy) ou encore des études en température par chauffage par effet joule ou par laser, ou du refroidissement jusqu'à la température de l'air liquide ($\sim 80\text{K}$). Grâce à un système mécanique de translation XY, on fait pivoter la tête à l'intérieur du système afin de choisir le type de détecteur. Il y en a 3 en tout : le premier est constitué d'un MCP (Micro Channel Plate) suivi d'un écran phosphore, le deuxième est un channeltron permettant des mesures de courants extrêmement faibles et le troisième un analyseur en énergie des électrons ou des ions de type hémisphérique communément utilisé pour l'analyse de surfaces.

1.6.2 Micro Channel Plate, Channeltron et Analyseur en énergie

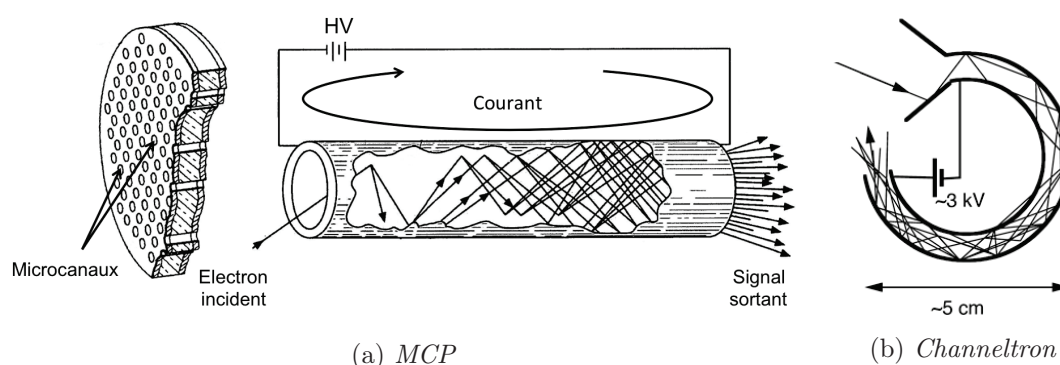


FIGURE 1.28: Principe de fonctionnement d'un channeltron et d'un MCP : une cascade d'électrons secondaires est créée suite à l'impact d'un électron incident.

- **MCP**

Un microchannel plate (galette de microcanaux) est une galette céramique polarisable comportant un réseau de microcanaux, petits tubes la traversant de part en part et recouverts d'un dépôt métallique. Il s'agit d'un dispositif amplificateur de charge électrique au

fonctionnement similaire à celui du photomultiplicateur. Comme le montre la figure 1.28a, lorsqu'un électron incident pénètre dans un microcanal, une cascade d'électrons secondaires est générée sur les parois constituées d'une couche de matériau hautement résistif (par ex. plomb ou verre). Ces derniers sont accélérés par un champ électrique contrôlé par la différence de tension appliquée entre la face avant et la face arrière du MCP. Les canaux possèdent un angle par rapport au faces de façon à favoriser les chocs induisant la génération d'électrons secondaires. Les électrons impactent ensuite un écran phosphore permettant d'obtenir une image amplifiée ($\sim 10^4$) de la zone d'émission. Cette image, dite "diagramme d'émission", correspond à une projection agrandie de la zone d'émission ($10^5 - 10^6$) et peut être enregistrée simplement grâce à une caméra CCD relié à un ordinateur (figure 1.26). Grâce à un amplificateur connecté à la face arrière du MCP, on peut ainsi mesurer des courants assez faibles (dixièmes de pA).

- **Channeltron**

Comme nous le verrons, la caractéristique IV d'un nanofil semi-conducteur présente plusieurs pentes correspondant à différents régimes d'émission. Selon l'état de conduction du fil, la région I peut correspondre à un courant d'émission très faible ($< 10^{-13}$ A) non mesurable avec un multimètre ou un MCP. Afin de mesurer de tels courants, nous utilisons ainsi un multiplicateur channeltron sensible à de très faibles courants (10^{-21} A) et sommes ainsi capables de distinguer expérimentalement les différents régimes d'émission.

Le principe de fonctionnement d'un channeltron est semblable à celui d'un MCP : un tube en verre est enroulé en spirale pour favoriser les chocs générant des électrons secondaires ce qui crée une amplification du signal entrant et permet la détection de très faibles courants (figure 1.28b).

- **Analyseur d'énergie**

Les mesures de distribution en énergie des électrons émis sont d'un grand intérêt dans la compréhension des mécanismes d'émission de champ des semiconducteurs, notamment pour la mesure chute de tension intrinsèque ΔV apparaissant dans les SiNWs par rapport à la tension appliquée V_a (figure 1.29, plus d'explication chapitre 3). L'analyseur en énergie utilisé dans nos expériences est de type 3/4 hémisphérique (CLAM2 de VG MICROTECH). Il est composé de trois parties : un ensemble de lentilles électrostatiques et de diaphragmes, un filtre en énergie constitué de deux hémisphères concentriques de rayons R_1 et R_2 et enfin un détecteur composé simplement d'un channeltron dont le fonctionnement a été décrit ci-avant. A l'entrée de l'analyseur se trouve une plaque percée au centre d'un trou faisant office d'entrée de l'ensemble : c'est le diaphragme d'entrée de l'analyseur. Les électrons sont ensuite attirés par la première lentille électrostatique soumise à un potentiel retardataire qui a pour effet de ralentir les électrons jusqu'à une énergie fixe : l'énergie de passage (pass energy). Cette énergie détermine la résolution du spectre : plus elle est petite, plus la résolution est élevée mais moins le signal est important car moins d'électrons parviennent jusqu'au détecteur. La combinaison du déplacement mécanique et de l'alignement électrostatique avec les déflecteurs permet un bon alignement du faisceau avec l'analyseur et on peut ainsi mesurer des spectre avec une résolution allant jusqu'à $\sim 40\text{meV}$. La deuxième lentille permet de focaliser le faisceau d'électrons vers l'entrée des hémisphères concentriques. Une différence de potentiel est appliquée entre les deux hémisphères de telle sorte que l'hémisphère extérieur soit porté à un potentiel négatif et

l'hémisphère intérieur à un potentiel positif par rapport au potentiel de la ligne centrale située à $R_0 = (R_1 + R_2)/2$. En variant cette différence de potentiel, on peut déterminer l'énergie des électrons émis par l'émetteur. Le nombre d'électrons passés est ainsi compté en fonction de leur énergie grâce au channeltron soumis à une tension de fonctionnement de 3kV. L'ensemble est représenté sur la figure 1.29.

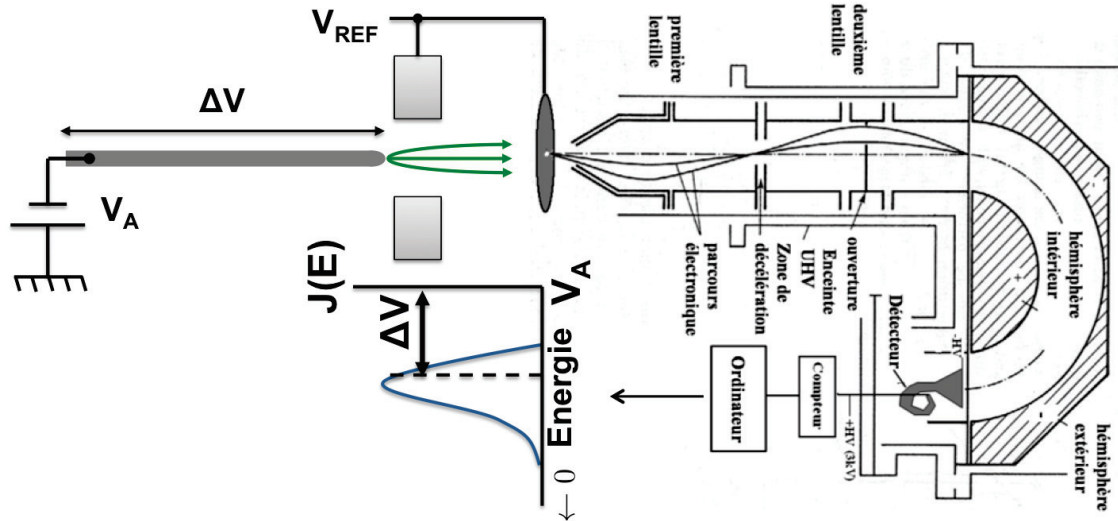


FIGURE 1.29: Schéma et principe de fonctionnement d'un analyseur d'énergie hémisphérique. V_{ref} est une tension de référence appliquée aux déflecteurs et sur le diaphragme d'entrée de l'analyseur, elle est soit à la masse ou soit utilisée pour appliquer une tension d'offset.

1.6.3 Ligne optique

Plusieurs hublots offrent une vue directe sur l'échantillon et permettent ainsi des mesures pyrométriques ainsi que l'entrée et la focalisation d'un faisceau laser.

La mesure de l'effet de la lumière sur l'émission de champ de nos SiNWs à large bandes interdites est très intéressante. A cet égard, nous avons installé un banc optique guidant soit une diode laser vert ($\lambda=532$ nm, $P=6$ mW) soit un laser ionique à Argon.

Les principales caractéristiques de ce dernier sont les suivantes :

- Longueur d'onde : 8 raies allant du bleu-violet au vert (476-516 nm).
- Puissance de 0 à ~ 300 mW selon la raie sélectionnée.
- Stabilité en puissance $\pm 1\%$.
- Diamètre 1.8 mm $\pm 10\%$.
- Divergence 0.7 mrad $\pm 10\%$.
- Polarisation ≥ 100 :1 vertical.
- Refroidissement à eau.
- Fonctionnement continu ou modulé (TTL) grâce à un modulateur électro-optique à effet Pockels (DC-20MHz) ou un module acousto-optique (DC-200MHz).

La ligne optique rassemblant tous les éléments est schématisée figure 1.30. Elle contient en plus des éléments précédemment cités, un polariseur, 2 miroirs, un filtre spatial et deux lentilles de focalisation. Le faisceau du laser peut ainsi être focalisé sur l'échantillon

placé dans le vide à travers un hublot. Cette focalisation permet d'induire, comme nous le verrons par la suite, une plus grande chute de tension le long du nanofil et un plus grand échauffement de celui-ci. Nous verrons que selon les expériences, la focalisation n'est pas forcément nécessaire et le faisceau peut tout simplement être amené sur l'échantillon par l'intermédiaire de miroirs.

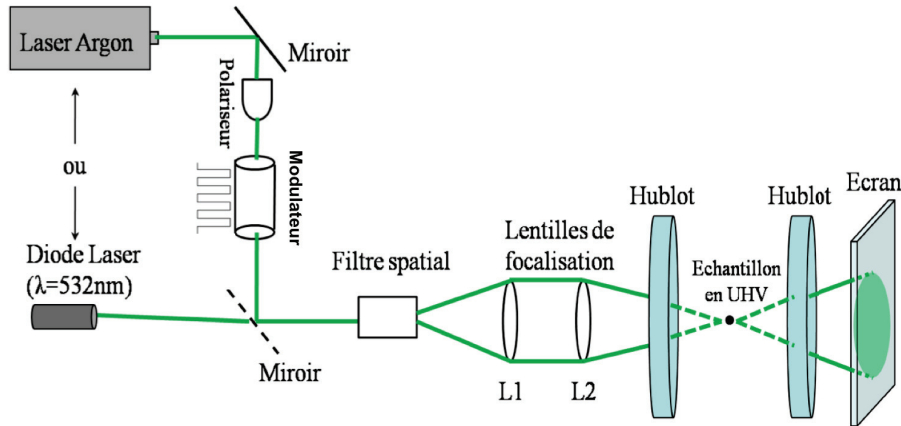


FIGURE 1.30: Schéma de la ligne optique utilisée pour nos mesures.

1.6.4 Ultra vide

Les études fondamentales en émission de champ nécessitent un vide poussé et contrôlé allant jusqu'à 10^{-10} - 10^{-11} Torr ($1,3 \cdot 10^{-8}$ - 10^{-7} Pa) pour créer et conserver des surfaces propres durant un temps suffisamment long. De plus, il est nécessaire de contrôler la nature du vide, c'est à dire la composition chimique ou la nature du gaz tant pour des traitements spécifiques que pour des études FIM.

L'obtention par pompage du vide de notre système s'effectue en plusieurs étapes successives. Dans un premier temps, le vide est réalisé par de pompes de type "turbo" montées en série : la première est doublée d'une pompe à palettes et la deuxième, beaucoup plus puissante, permet de descendre rapidement jusqu'à un vide de l'ordre de 10^{-7} Torr. Une fois ce vide atteint, on démarre l'étuvage du système. Ce dernier est réalisé en enroulant des cordons chauffants autour du système pour atteindre des températures de 100-150°C pendant 12 à 24 heures. Pour améliorer le vide, nous disposons également d'un filament à sublimation de Titane : le Ti déposé sur les parois environnantes possède une forte activité chimique avec certains gaz (Oxygène, Azote, Hydrogène...) et absorbe ainsi ces molécules. Après l'étuvage, on démarre une pompe ionique permettant de descendre jusqu'à des vides de l'ordre de $2 \cdot 10^{-10}$ Torr.

1.6.5 Utilisation de gaz

Un autre avantage de ce système est qu'il est muni d'une vanne d'entrée de gaz permettant l'introduction de gaz à une pression contrôlée (Ar, O₂, H₂,...). L'utilisation de gaz est indispensable, par exemple, pour la FIM mais aussi, dans notre cas, pour les traitements de surface des SiNWs telle que la passivation à l'Hydrogène... Nous verrons par la suite

que ces traitements sont essentiels pour nos études et jouent un rôle primordial dans la modification du mécanisme d'émission de champ des nanofils.

1.6.6 Instruments électroniques, pilotage d'instruments et analyse des données

Les instruments que nous avons majoritairement utilisés dont nos travaux sont :

- Un électromètre Keithley 6517A (ou B) permettant à la fois d'appliquer une tension sur la pointe ($V_{max} = 550V$) et de mesurer le courant d'émission de champ correspondant (bruit $< 1pA$).
- Un générateur de tension Stanford PS350 offrant des tensions plus élevées (jusqu'à 5000V).
- Un multimètre Keithley 199 afin, entre autres, de mesurer la variation de tension du thermocouple.
- Une alimentation à batterie polarisable permettant de modifier la température de la pointe par effet joule. Le courant débité a un bruit très faible de l'ordre de quelques pA (fabriquée par les électroniciens au sein du laboratoire).
- Une famille de générateurs allant jusqu'à 20GHz.

Tous ces instruments peuvent être piloté par ordinateur via le logiciel LabVIEW de National Instruments. Un des défis relevés durant nos travaux fut de réussir à synchroniser les instruments de mesure récents avec notre analyseur en énergie datant des années 1990 et fonctionnant encore sous le système DOS. Grâce à une bonne compréhension de l'électronique interne de l'analyseur et des signaux envoyés par l'ordinateur de pilotage de l'analyseur, nous avons réussi à mettre en place un système d'asservissement synchrone de tous les autres instruments. Ainsi, nous avons pu réaliser des séries d'acquisition de plus de 150 spectres d'affilée et de façon autonome tout en faisant varier des paramètres choisis au cours de la mesure (fréquence de modulation optique, tension de polarisation).

Une acquisition "autonome" telle que l'évolution des spectres en fonction de la fréquence de modulation optique (voir chapitre 4, figure 4.6, page 131) ne nous a alors pris "que" quelques heures alors que sans la mise au point de l'asservissement, l'opérateur aurait dû rester présent et lancer les acquisitions une par une après avoir changé manuellement chaque paramètre, soit approximativement 2 jours d'acquisition pour une seule série de données. L'intérêt d'avoir rendu l'acquisition plus rapide réside également dans le fait que cela permet d'éviter de se retrouver avec des changements d'états de l'échantillon lors d'une même acquisition (typiquement la venue d'un adsorbant sur la surface) et ainsi avoir une bonne stabilité et qualité de la mesure.

Enfin, il nous a fallu mettre au point des scripts de traitement des fichiers produits par le logiciel de l'analyseur. Pour l'anecdote, le transfert des fichiers s'est effectué avec des disquettes 1.44MB, seul moyen d'extraire les données de l'ordinateur et permettant le transfert de ~ 100 spectres à la fois. Les scripts ont été codés sous le logiciel libre Scilab qui nous a également permis d'effectuer les analyses, calculs et simulations présentés le long de ce manuscrit.

1.7 Caractérisations sous vide

1.7.1 La microscopie ionique FIM

La microscopie ionique, appliquée dans un premier temps aux problèmes de la physique des surfaces et de la cristallographie, est devenue rapidement une technique d'investigation qui a permis de mettre en évidence les différents défauts pouvant exister au sein d'un matériau métallique tels que les lacunes, interstices ou dislocations [85].

Après introduction d'un gaz neutre dans l'enceinte (Ar, H, He,...) sous faible pression (10^{-4} Torr) et selon le même principe que pour la désorption de champ, le champ électrique intense à l'extrémité de l'échantillon permet d'ioniser les atomes de gaz. Les atomes de gaz ionisés près de la surface sont alors accélérés jusqu'à l'écran phosphore placé en face en tant qu'anode. C'est le phénomène d'ionisation par effet de champ, qui ne diffère donc de la désorption de champ que par la présence du gaz (figure 1.31a). On observe alors sur l'écran une image agrandie des modulations du champ électrique à la surface de l'échantillon, il s'agit donc d'une projection de la surface de la pointe résolue à l'échelle atomique. Les caractéristiques de ce microscope à projection, mis au point par Müller en 1951, ne dépendent que de la nature de l'échantillon. Son grandissement est de quelques millions pour un pouvoir séparateur à la résolution atomique (2-3 Å) [85]. De plus, d'autres facteurs supplémentaires rentrent en compte dans la résolution de l'image tels que la température de l'échantillon, le champ électrique ou encore la nature du gaz utilisé (énergie d'ionisation). Généralement, les images FIM sont réalisées à basse température (4-80 K). Cela minimise l'énergie cinétique du gaz dans l'enceinte et augmente ainsi l'accommodation à la surface de la pointe, ce qui permet souvent, dans le cas des métaux, d'atteindre la résolution atomique.

Dans le cas des semi-conducteurs, la FIM est beaucoup plus difficile à obtenir car le champ nécessaire est souvent plus haut que le champ d'évaporation du matériau de l'émetteur. Les travaux de Melmed [88] ont montrés des images FIM de bonne qualité sur Ge, GaAs, InAs et dans le cas qui nous intéresse, le Si (figure 1.31).

Dans nos expériences nous n'avons malheureusement pas réussi à dévoiler la cristallographie de nos SiNWs comme nous pour le voir sur la figure 1.32 où aucune structure ne peut être distinguée. Ces images ont été réalisées sous atmosphère d'argon à une température de 80K pour une tension appliquée sur la pointe de 1,7kV. Bien que l'échantillon ait subi un lavage par désorption de champ, il est fort probable que ces images résultent en fait de la rugosité de sa surface et du SiO_2 comme nous avons pu le voir auparavant (figure 1.18b). Il n'est cependant pas impossible théoriquement de réussir à remonter au digramme FIM de nos échantillons, cependant cela demanderait d'appliquer sur ceux-ci des champs électriques encore plus élevés avec un fort risque de perte que nous ne voulons pas tenter.

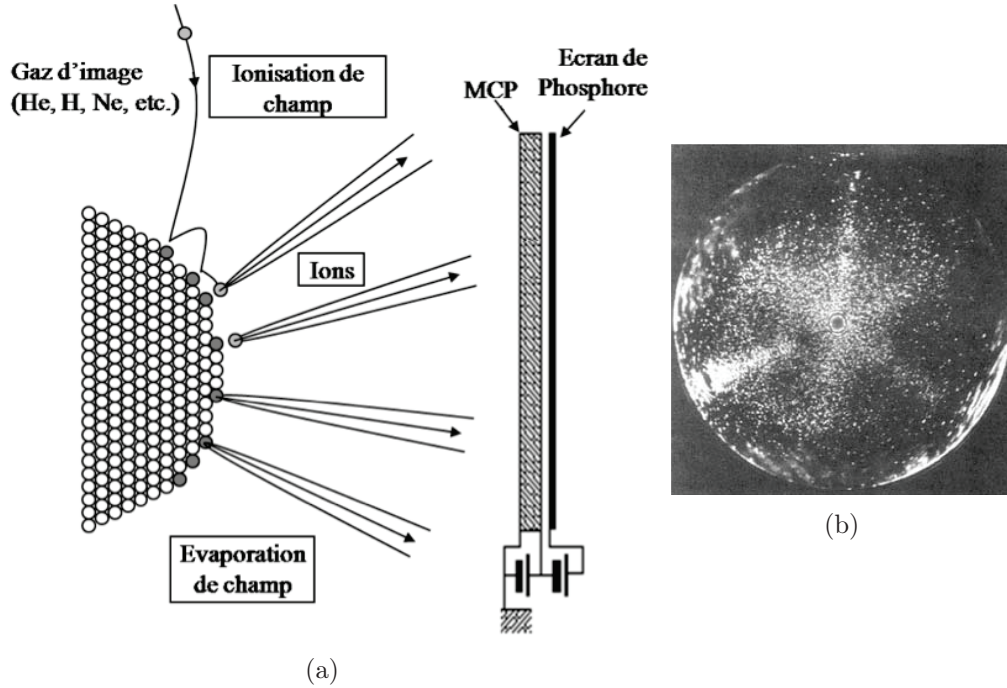


FIGURE 1.31: a) Principe de la FIM. b) Image FIM du Si $\langle 111 \rangle$ obtenue par Melmed à $\sim 30K$ avec du gaz néon. L'image correspond à la projection d'une zone d'environ $56nm$ de diamètre [88]. On arrive distinctement à observer une structure organisée de l'émetteur.

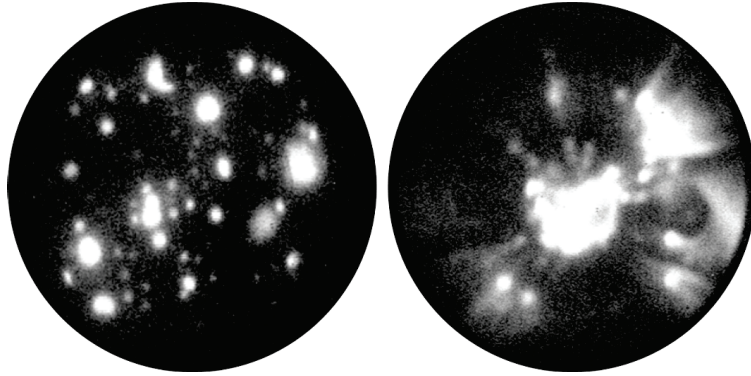


FIGURE 1.32: Images FIM obtenues sur un nanofil de Si à $1700V$ à $\sim 100K$. On peut noter que ces diagrammes ne nous permettent pas de définir la cristallinité de l'échantillon.

1.7.2 Mesures en vibration

Nous n'étudierons pas ici les propriétés mécaniques des nanofils de Si (une analyse détaillée peut être trouvée dans la thèse de Alexandra Koumela [89]), mais utiliserons celles-ci comme outil de caractérisation de nos échantillons.

Parmi les différentes techniques utilisées pour étudier les propriétés mécaniques des nanofils (et nanotubes), celle basée sur l'excitation et la détection des fréquences propres est des plus efficaces. Elle permet à la fois de remonter au module de Young de la structure et au facteur de qualité mais également d'explorer les phénomènes linéaires et non-linéaires

sur de grandes gammes de fréquences. De telles mesures sur nanofils/nanotubes ont déjà été effectuées dans un TEM [90] ainsi que dans un MEB [91, 92] où les fréquences propres ont été détectées à l'aide d'une excitation électrique sinusoïdale appliquée à proximité du résonateur. Dans cette technique, les fréquences de résonance sont simplement détectées visuellement par l'élargissement de l'image du résonateur résultant de l'oscillation.

Une fois le fil lavé par désorption de champ sous TEM, nous sommes alors en mesure de reproduire une telle expérience. La pointe est reliée à la masse ou à une tension fixe, et la boule d'or, en face, sert alors de contre-électrode sur laquelle nous envoyons la tension d'excitation. Il nous suffit alors de trouver la fréquence de résonance en observant visuellement la vibration (figure 1.33).

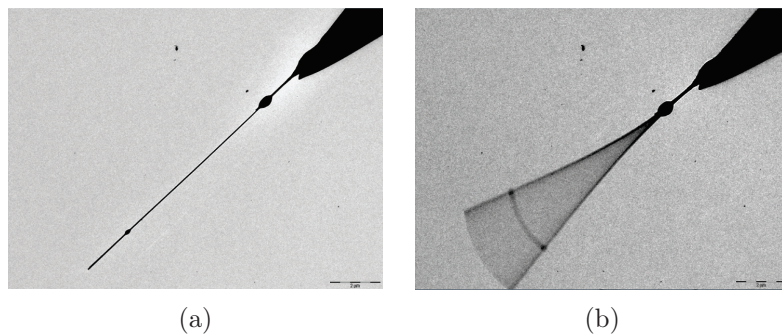


FIGURE 1.33: a) Image TEM d'un fil non excité. b) Le même fil à une tension de 100V vibrant sous une excitation de 2V à 609kHz.

Une variante de cette technique de détection de la vibration par visualisation a été développée dans cette équipe sur les nanotubes de carbone en 2002 [93] et est applicable pour les SiNWs directement dans notre système d'émission de champ. Pour l'excitation, une tension sinusoïdale est appliquée entre la pointe et les déflecteurs de la tête à proximité. La méthode de détection est simple, elle consiste à observer l'élargissement du pattern lorsque le fil rentre en résonance comme nous le montrent les figures 1.34 et 1.35.

Cette dernière technique est d'autant plus pratique qu'elle nous permet de prouver la présence du nanofil dans le système en cas de changement d'état impliquant des fortes variations dans les propriétés d'émission et pouvant mettre le doute sur la présence ou non de l'échantillon.

Effectuer cette expérience dans un système à émission de champ présente plusieurs avantages :

- Un vide poussé ($\sim 10^{-10}$ Torr) permettant d'éviter toute pollution de la surface et ainsi de perturber la mesure.
- Une large gamme d'outils in-situ (variation de la température, passivation, bombardement ionique,...) qui permet d'étudier les paramètres influant sur les propriétés mécaniques.
- La visualisation directe de la projection de l'apex de l'émetteur nous permet de voir beaucoup plus aisément les deux polarisations perpendiculaires de vibration (figures 1.35b et 1.35c) et même le couplage non linéaire de celles-ci (figure 1.35d),

plus complexes à observer de profil sous MEB ou TEM.

- Grâce à une technique d'analyse d'image, on est également capable de mesurer de très faibles vibrations ($\sim 5\text{nm}$) en étudiant les variations du pattern d'émission [84, 94, 95].

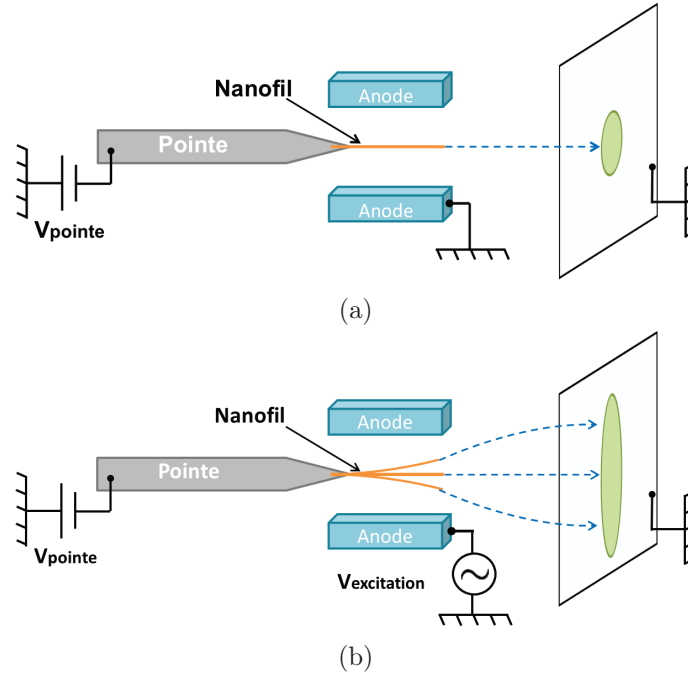


FIGURE 1.34: Principe de l'observation d'une vibration de nanorésonateur dans un système d'émission de champ. a) Le nanofil est au repos et on obtient le pattern correspondant. b) Elargissement du pattern d'émission dû à la vibration du nanofil excité.

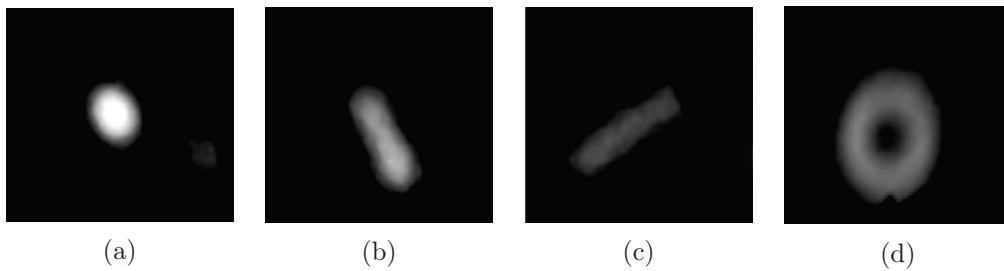


FIGURE 1.35: a) Emission d'un nanofil au repos. b) et c) Deux polarisations de vibrations perpendiculaires. d) Couplage non linéaire entraînant une vibration circulaire.

Dans cette configuration, un point important à relever est la force électrostatique qui s'exerce à l'extrémité du fil et qui a comme effet direct de modifier la fréquence de résonance du résonateur [93]. On peut comparer cet effet à l'accordement d'une corde de guitare en jouant sur la tension mécanique de celle-ci. Ce mécanisme, contrôlé par la tension d'extraction et lié aux dimensions géométriques du résonateur, complique cependant l'interprétation des fréquences de résonance permettant de remonter aux caractéristiques mécaniques intrinsèques de l'échantillon puisque dans la configuration d'émission de champ, la fréquence est inaccessible pour $V=0$. On ne peut alors plus remonter par exemple, à la valeur du module de Young sans étudier l'évolution de la fréquence de résonance en fonction de la tension appliquée.

Une étude de l'évolution de la fréquence de résonance en fonction de la tension appliquée est disponible dans les thèses soutenues par May Choueib, Vincent Gouttenoir et Thomas Barois dans notre équipe [84, 96, 97]. A titre d'exemple, nous pouvons voir sur la figure 1.36 une courbe classique dite de "tuning" réalisée sous TEM, nous permettant d'obtenir la fréquence de vibration à $V=0$.

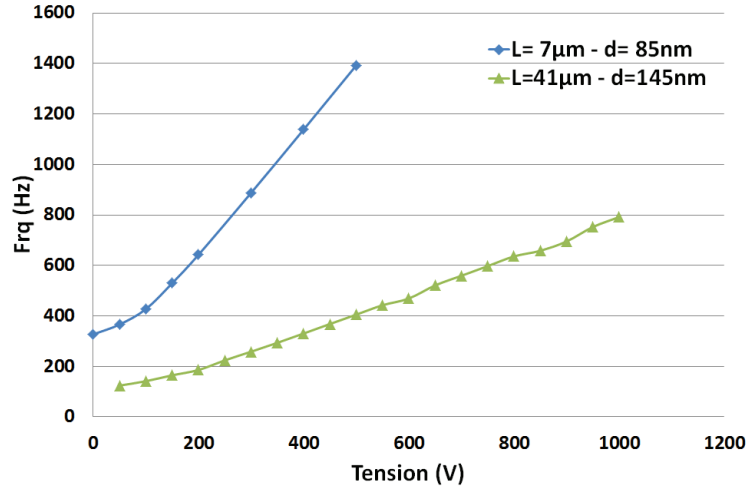


FIGURE 1.36: Fréquence de résonance en fonction de la tension d'extraction pour deux SiNW sous TEM. La pente de tuning est directement dépendante des caractéristiques géométriques du résonateur.

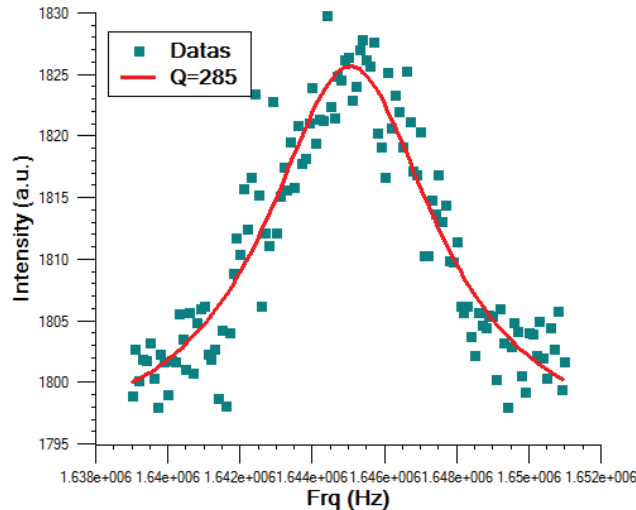


FIGURE 1.37: Courbe de réponse d'un SiNW mesurée par analyse d'image et interpolation d'une lorentzienne permettant de remonter à la mesure du facteur de qualité.

Enfin, lors de la mesure d'une vibration par analyse d'image, la courbe de réponse (typiquement une lorentzienne, figure 1.37) obtenue nous permet de remonter à un dernier paramètre de caractérisation du fil : le facteur de qualité. Par définition, le facteur de qualité Q correspond au rapport de l'énergie emmagasinée dans un résonateur sur l'énergie dissipée par période.

Pour mesurer le taux d'amortissement d'un oscillateur, on définit Q par l'équation suivante :

$$Q = \frac{f_0}{\Delta f} \quad (1.2)$$

avec Δf la largeur à mi-hauteur et f_0 la fréquence sur laquelle est centrée la courbe de réponse (figure 1.37).

Le facteur de qualité peut être vu comme une mesure qualitative de la qualité de la structure cristalline de l'échantillon. Un bon facteur de qualité traduira donc soit peu de dissipation de l'énergie injectée au système soit une absence de défauts structuraux (typiquement joints de grain, coudes...). Cependant, cette mesure est délicate à interpréter puisqu'elle dépend, au delà de la structure de l'échantillon lui même, du point d'accroche (réflexions mécaniques) mais également en raison des réponses non-linéaires qui apparaissent lorsque l'amplitude d'excitation augmente. Pour des mesures fiables de Q , une réponse linéaire et lorentzienne est nécessaire. En s'aidant de la mesure des faibles vibrations par analyse d'image, une telle mesure est rendue possible dans notre système à émission de champ. On a pu alors mesurer des facteurs allant jusqu'à 2000. En comparaison, pour un nanotube de carbone, on peut atteindre 100000 [98] tandis que pour un nanofil de SiC, le facteur de qualité peut monter jusqu'à 159000 [99]. Ces matériaux sont d'excellents résonateurs très adaptés pour les études en nano-mécanique, ce qui n'est pas le cas de nos échantillons. Cela est également visible sur la figure 1.38 sur laquelle nous avons représenté une courbe typique de réponse en vibration que nous avons souvent rencontrée dans nos caractérisations. Au lieu d'obtenir une réponse stable telle que nous l'avons montré figure 1.37, nous observons la plupart du temps une instabilité du résonateur autour de sa fréquence de résonance. Cette constatation, encore non expliquée, témoigne de la non efficacité de nos échantillons en tant que résonateurs et a déjà été observée, par exemple, dans le cas du *SiC* [100]. Cela se traduit également dans les courbes d'évolution de la résonance en fonction de l'amplitude d'excitation. Si le résonateur évoluait de façon linéaire, l'augmentation de l'amplitude de vibration aurait pour conséquence d'augmenter l'amplitude de la courbe de réponse sans changer la fréquence de résonance. Ce n'est pas le cas ici comme nous pouvons le voir sur la figure 1.39 : plus l'amplitude d'excitation augmente, plus la réponse est non linéaire et se décale en fréquence. Cependant, la valeur des facteurs de qualité dans les cas d'une résonance stable, témoigne quant à elle, de la bonne qualité structurale de nos échantillons.

Une étude de propriétés mécaniques sur ces échantillons sans couche de SiO_2 et en fonction de la température serait alors très intéressante afin de voir s'ils présentent encore des instabilités et si cette configuration peut être utilisée pour la mise au point de nanobalances par exemple.

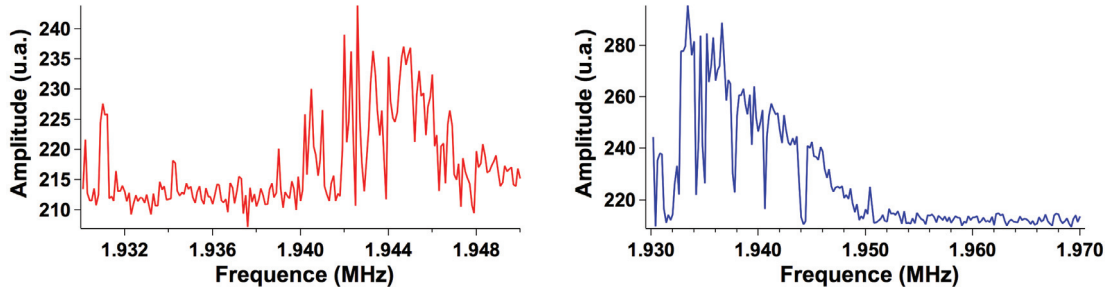


FIGURE 1.38: *Courbes de résonances souvent rencontrées avec nos échantillons. Elles montrent beaucoup d'instabilités ce qui en fait des mauvais résonateurs.*

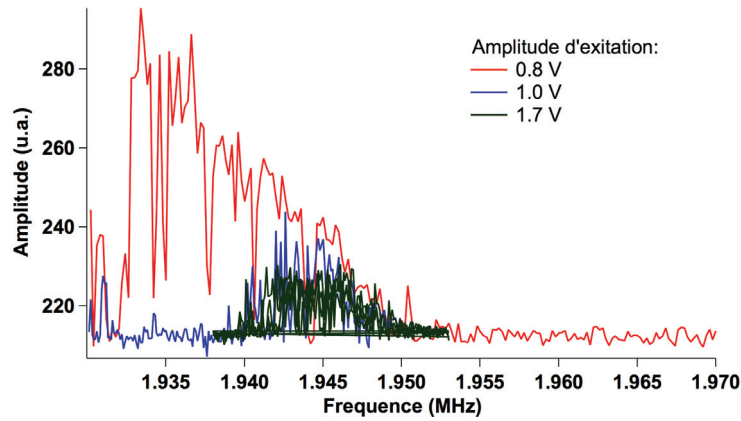


FIGURE 1.39: *Evolution non linéaire de la résonance en fonction de l'amplitude d'excitation.*

1.7.3 Difficultés rencontrées

Durant nos expériences nous avons été confrontés à un problème récurrent : la perte de nos échantillons. Ils nous est hélas très souvent arrivé de coller un échantillon et de faire une désorption sur celui-ci au TEM, et qu'au moment de le placer dans le système expérimental, le nanofil ait disparu de la pointe ou encore, si l'échantillon est présent, qu'il disparaisse de façon inexplicable une fois placé dans le système. Une des premières hypothèses émise fut que le collage ne résistait pas au pompage. Elle fut vite écartée puisque le TEM lui même pompe de façon assez brutale la chambre de l'échantillon et les forces de tirage électrostatique appliquées à l'échantillon durant la désorption sont très élevées. Une autre hypothèse serait une décharge électrostatique sur l'échantillon au moment de la manipulation de la pointe avec des pincettes par l'opérateur ou lors de l'allumage des appareils de mise sous tension de l'échantillon dans le système. Bien que toutes les précautions aient été prises pour le montage de chaque échantillon (bracelet électrostatique, mise à la masse en même que la connexion aux appareils électroniques déjà allumés) le taux de perte fut assez élevé (environ 3 échantillons sur 4) induisant des délais dans nos études : le montage d'un échantillon, de l'étape de la désorption, à l'obtention de l'ultravide dans le système en passant par le montage dans la tête d'émission de champ et l'étuvage, prend en moyenne 2 à 3 jours.

1.8 Conclusion

Lorsqu'on regarde l'évolution du nombre de publications traitant du sujet (figure 1.1), on se rend bien compte que les SiNWs sont, à l'instar des nanotubes de carbone, une des structures les plus étudiées ces dix dernières années. En effet, ces derniers peuvent avoir des propriétés intéressantes (pureté chimique, diamètres réguliers, bonne conduction électrique, flexibilité mécanique, etc.) pour des applications variées (transistors, cellules photovoltaïques, détection de masse et du mouvement, batteries, capteurs biochimiques) que nous avons présentées dans ce chapitre.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons également présenté la méthodologie de préparation de nos échantillons, de la synthèse au collage suivi du lavage par désorption de champ sous TEM. Enfin, une fois les échantillons sélectionnés, nous avons pu apprécier leur très bonne qualité structurale grâce aux différentes techniques de caractérisation sous vide.

Enfin, nous avons détaillé le système d'émission de champ et toutes les variétés de mesures possibles (électriques, énergétiques, thermiques, mécaniques) qu'il offre pour une étude approfondie des SiNWs individuels, ce qui constitue la suite de ce manuscrit.

Références du Chapitre 1

- [1] AA. El Mel, E. Gautron, B. Angleraud, A. Granier, W. Xu, CH. Choi, KJ. Briston, BJ. Inkson, and PY. Tessier. Fabrication of a nickel nanowire mesh electrode suspended on polymer substrate. *Nanotechnology*, 23 :275603, 2012.
- [2] F. Yang, KC. Donanvan, SC. Kung, and RM. Penner. The surface scattering-based detection of hydrogen in air using a platinum nanowire. *Nano Letters*, 12 :2924–2930, 2012.
- [3] H. Harutyunyan, G. Volpe, R. Quidant, and L. Novotny. Enhancing the nonlinear optical response using multifrequency gold-nanowire antennas. *Phys. Rev. Lett.*, 108 :217403, 2012.
- [4] J. Wallentin, M. Ek, LR. Wallenberg, L. Samuelson, and MT. Borgstrom. Electron trapping in inp nanowire fets with stacking faults. *Nano Letters*, 12 :151–155, 2012.
- [5] V. Consonni, VG. Dubrovskii, A. Trampert, L. Geelhaar, and H. Riechert. Quantitative description for the growth rate of self-induced gan nanowires. *Phys. Rev. B*, 85 :155313, 2012.
- [6] A. de Luna Bugallo, M. Tchernycheva, G. Jacopin, L. Rigutti, FH. Julien, ST. Chou, YT. Lin, PH. Tseng, and LW. Tu. Visible-blind photodetector based on p-i-n junction gan nanowire ensembles. *Nanotechnology*, 21 :315201, 2010.
- [7] B. Charlot, W. Sun, K. Yamashita, H. Fujita, and H. Toshiyoshi. Bistable nanowire for micromechanical memory. *J. Micromech. Microeng.*, 18 :2008, 2008.
- [8] S. Hoang, SP. Berlung, NT. Hahn, AJ. Bard, and CB. Mullins. Enhancing visible light photo-oxidation of water with tio2 nanowire arrays via cotreatment with h2 and nh3 : Synergistic effects between ti3+ and n. *J. Am. Chem. Soc.*, 134 :3659–3662, 2012.
- [9] J. Zhou, Y. Gu, P. Fei, W. Mai, Y. Gao, R. Yang, G. Bao, and ZL. Wang. Flexible piezotronic strain sensor. *Nano Letters*, 8 :3035–3040, 2008.
- [10] R. He and P. Yang. Giant piezoresistance effect in silicon nanowires. *Nature Nanotechnology*, 1 :42, 2006.
- [11] AI. Hochbaum, R. Chen, RD. Delgado, W. Liang, EC. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, and P. Yang. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. *Nature*, 451 :163, 2008.
- [12] D. Li, Y. Wu, R. Fan, P. Yang, and A. Majumdar. Thermal conductivity of si/sige superlattice nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, 83 :3186, 2003.
- [13] J. Bardeen and W. Shockley. Deformation potentials and mobilities in non-polar crystals. *Phys. Rev.*, 80 :72–80, 1950.
- [14] X. Muller. La piézorésistance géante était un leurre. *Journal du CNRS*, 254 :8–9, 2011.
- [15] JS. Milne, ACH. Rowe, S. Arscott, and Ch. Renner. Giant piezoresistance effects in silicon nanowires and microwires. *Phys. Rev. Lett.*, 105 :226802, 2010.
- [16] T. Barwicz, L. Klein, SJ. Koester, and H. Hamann. Silicon nanowire piezoresistance : impact of surface crystallographic. *Appl. Phys. Lett.*, 97 :023110, 2010.
- [17] A. Koumela, D. Mercier, C. Dupré, G. Jourdan, C. Marcoux, E. Olivier, ST. Purcell, and L. Duraffourg. Piezoresistance of top-down suspended si nanowires. *Nanotechnology*, 22 :395701, 2011.
- [18] E. Mile, G. Jourdan, I. Bargatin, S. Labarthe, C. Marcoux, P. Andreucci, S. Hentz, C. Kharrat, E. Colinet, and L. Duraffourg. In-plane nanoelectromechanical resonators based on silicon nanowire piezoresistive detection. *Nanotechnology*, 21 :165504, 2010.
- [19] M. Li, HX. Tang, and L. Roukes. Ultra-sensitive nems-based cantilevers for sensing, scanned probe and very high-frequency applications. *Nature Nanotechnology*, 2 :114–120, 2007.

- [20] XL. Feng, R. He, P. Yang, and ML. Roukes. Very high frequency silicon nanowire electromechanical resonators. *Nano Letters*, 7 :1953–1959, 2007.
- [21] P. Allain. *Etude des propriétés électro-thermo-mécaniques de nanofils en silicium pour leur intégration dans les microsystèmes*. PhD thesis, Université Paris-Sud, 2012.
- [22] F. Patolsky, BP. Timko, G. Zheng, and CM. Lieber. Nanowire-based nanoelectronic devices in the life sciences. *MRS Bulletin*, 32 :142–149, 2007.
- [23] PS. Waggoner, CP. Tan, and HG. Craighead. Microfluidic integration of nanomechanical resonators for protein analysis in serum. *Sensors and Actuators, B : Chemical*, 150 :550–555, 2010.
- [24] Y. Cui, Z. Zhong, D. Wang, WU. Wang, and CM. Lieber. High performance silicon nanowire field effect transistors. *Nano Letters*, 3 :149–152, 2003.
- [25] L. Risch. Pushing cmos beyond the roadmap. *Solid-State Electronics*, 50 :527–535, 2006.
- [26] JH. Park, JY. Song, JP. Kim, SW. Kim, J-G. Yun, and B-G. Park. Fabrication of highly scaled silicon nanowire gate-all-around metal-oxide-semiconductor field effect transistors by using self-aligned local-channel v-gate by optical lithography process. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 49 :084203, 2010.
- [27] M. Saitoh, K. Ota, C. Tanaka, K. Uchida, and T. Numata. 10nm-diameter tri-gate silicon nanowire mosfets with enhanced high-field transport and vth tunability through thin box. *VLSI Technology*, pages 11–12, 2012.
- [28] J. Appenzeller. Carbon nanotubes for high-performance electronics - progress and prospect. *Proceedings of IEEE*, 96 :201–211, 2008.
- [29] O. Gunawan, L. Sekaric, A. Majumdar, M. Rooks, J. Appenzeller, JW Sleight, S. Guha, and W. Haensch. Measurement of carrier mobility in silicon nanowires. *Nano Letters*, 8 :1566–1571, 2008.
- [30] J. Chen, T. Saraya, and T. Hiramoto. Hole mobility characteristics in si nanowires pmosfets on (110) silicon-on-insulator. *IEEE Electron Dev Letters*, 31 :1181, 2010.
- [31] PR. Bandaru and P. Pichanusakorn. An outline of the synthesis and properties of silicon nanowires. *Semiconductor Science and Technology*, 25 :024003, 2010.
- [32] CK. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, XF. Zhang and RA. Huggins, and Y. Cui. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nature Nanotechnology*, 3 :31–35, 2008.
- [33] AI. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kehli, JK. Yu, WA. Goddard III, and JR. Heath. Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials. *Nature*, 451 :168–171, 2008.
- [34] Th. Stelzner, M. Pietsch, G. Andra, F. Falk, E. Ose, and S. Christiansen. Silicon nanowire-based solar cells. *Nanotechnology*, 19 :295203, 2008.
- [35] F. Martineau. *Elaboration de nanofils et de nanotubes de silicium par électrodéposition en liquide ionique et propriétés d'émission associées*. PhD thesis, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2011.
- [36] P. Zingway, S-T. Chang, C-W. Liu, and Y-C. Chen. Numerical simulation on the photovoltaic behavior of an amorphous-silicon nanowire-array solar cell. *IEEE Electron Device Letters*, 30 :1305–1307, 2009.
- [37] H. Sadeghian, C-K. Yang, JFL. Goosen, A. Bossche, U. Staufer, PJ. French, and F. van Keulen. Effects of size and defects on the elasticity of silicon nanocantilevers. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 20 :064012, 2010.
- [38] Y-S. Sohn, J. Park, G. Yoon, J. Song, S-W. Jee, J-H. Lee, S. Na, T. Kwon, and K. Eom. Mechanical properties of silicon nanowire. *Nanoscale Res. Lett.*, 5 :211–216, 2010.
- [39] Q. Jin, T. Li, P. Zhou, and Y. Wang. Mechanical researches on young's modulus of scs nanostructures. *Journal of Nanomaterials*, 2009, 2009.
- [40] D-M. Tang, C-L. Ren, M-S. Wang, X. Wei, N. Kawamoto, C. Liu, Y. Bando, M. Mitome, N. Fukata, and D. Goldberg. Mechanical properties of si nanowires as revealed by in situ transmission electron microscopy and molecular dynamics simulations. *Nano Letters*, 12 :1898–1904, 2012.
- [41] RS. Wagner and WC. Ellis. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Applied Physics Letters*, 4 :1753975, 1964.
- [42] RS. Wagner and WC. Ellis. The vapor-liquid-solid mechanism of crystal growth and its application to silicon. *Trans. Met. Soc.*, 233 :1053–1064, 1965.

- [43] 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 :096105, 2006.
- [44] VA. Nebol'sin, AA. Shchetinin, AA. Dolgachev, and VV. Korneeva. Effect of the nature of the metal solvent on the vapor-liquid-solid growth rate of silicon whiskers. *Inorganic Materials*, 12 :1256–1259, 2005.
- [45] Y. Wang, V. Schmidt ., S. Senz, and U. Gosele. Epitaxial growth of silicon nanowires using an aluminium catalyst. *Nature Nanotechnology*, 1 :186–189, 2006.
- [46] S. Akhtar, K. Usami, Y. Tsuchiya, and H. Mizuta ans S. Oda. Vapor-liquid-solid growth of small- and uniform-diameter silicon nanowires at low temperature from si₂h₆. *Applied Physics Express*, 1 : 014003, 2008.
- [47] S Hofmann, R Sharma, CT Wirth, F Cervantes-Sodi, C Ducati, T Kasama, RE Dunin-Borkowski, J Drucker, P Bennett, and J Robertson. Ledge-flow-controlled catalyst interface dynamics during si nanowire growth. *Nature Materials*, 7 :372–375, 2008.
- [48] S Hofmann, C Ducati, RJ Neill, S Piscanec, AC Ferrari, J Geng, RE Dunin-Borkowski, and J Robertson. Gold catalyzed growth of silicon nanowires by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 94 :6005–6012, 2003.
- [49] S. Sharma and MK. Sunkara. Direct synthesis of single-crystalline silicon nanowires using molten gallium and silane plasma. *Nanotechnology*, 15 :130, 2004.
- [50] F. Iacopi, PM. 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. *Nanotechnology*, 18 :505307, 2007.
- [51] Y. Cui, LJ. Lauhon, MS. Gudiksen, J. Wang, and CM. Lieber. Diameter-controlled synthesis of single-crystal silicon nanowires. *Applied Physics Letters*, 78 :1363692, 2001.
- [52] WI. Park, G. Zheng, X. Jiang, B. Tian, and CM. Lieber. Controlled synthesis of millimeter-long silicon nanowires with uniform electronic properties. *Nano Letters*, 8 :3004–3009, 2008.
- [53] V. Schmidt, S. Senz, and U. Gosele. Diameter-dependent growth direction of epitaxial silicon nanowires. *Nano Letters*, 5 :931–935, 2005.
- [54] B. Salem, F. Dhalluin, T. Baron, H. Jamgotchian, F. Bedu, H. Dallaporta and P. Gentile, N. Pauc, MI. den Hertog, JL. Rouviere, and P. Ferret. Chemical-vapour-deposition growth and electrical characterization of intrinsic silicon nanowires. *Materials Science & Engineering, B*, 159-160 :83–86, 2009.
- [55] P. Gentile, T. David, F. Dhalluin, D. Buttard, N. Pauc, MI. den Hertog, P. Ferret, and T. Baron. The growth of small diameter silicon nanowires to nanotrees. *Nanotechnology*, 19 :125608, 2008.
- [56] Y. Wang, KK. Lew, TT. Ho, L. Pan, SW. Novak, EC. Dickey, JM. Redwing, and TS. Mayer. Use of phosphine as an n-type dopant source for vapor-liquid-solid growth of silicon nanowires. *Nano Letters*, 5 :2139, 2005.
- [57] H. Schmidt, MT. Björk, J. Knoch, H. Riel, P. Rice, T. Topuria, and W. Riess. Patterned epitaxial vls growth of sinws on si(111) using silane. *J. Appl. Phys.*, 103 :024304, 2008.
- [58] C. Mouchet, L. Latu-Romain, C. Cayron, E. Rouviere, C. Celle, and JP. Simonato. Growth of one-dimensional si/sige heterostructures by thermal cvd. *Nanotechnology*, 19 :335603, 2008.
- [59] A. Colli, A. Fasoli, P. Servati, S. Pisana, Y. Fu, AJ. Flewitt, WI. Milne, J. Roberston, C. Ducati, S. De Franceschi, S. Hofmann, and AC. Ferrari. Thermal and chemical vapor deposition of si nanowires : Shape control, dispersion, and electrical propertie. *J. Appl. Phys.*, 102 :034302, 2007.
- [60] AV. Sandulova, PS. Bogoyavlenskii, and MI. Dronyum. *Sov. Phys. Solid State*, 5 :1883, 1964.
- [61] RS. Wagner, WC. Ellis, KA. Jackson, and SM. Arnold. Study of the filamentary growth of silicon crystals from the vapor. *J. Appl. Phys.*, 35 :2993, 1964.
- [62] ES. Greiner, JA. Gutowski, and WC. Ellis. Preparation of silicon ribbons. *J. Appl. Phys.*, 32 :2489, 1961.
- [63] TR. Hogness, L. Thomas, L. Wilson, and WC. Johnson. The thermal decomposition of silane. *J. Am. Chem. Soc.*, 58 :108–112, 1936.
- [64] H. Schafer and B. Morcher. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 290 :279, 1957.

- [65] H. Nagayoshi, H. Nordmark, R. Holmestad, N. Matsumoto, S. Nishimura, K. Terashia, JC. Walmsley, and A. Ulyashin. Silicon whisker growth using hot filament reactor with hydrogen as source gas. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 47 :4807–480, 2008.
- [66] ZW. Pan, ZR. Dai, L. Xu, ST. Lee, and ZL. Wang. Temperature-controlled growth of silicon-based nanostructures by thermal evaporation of sio powders. *J. Phys. Chem. B*, 105 :2507–2514, 2001.
- [67] P. Werner, ND. Zakharov, G. Gerth, L. Shubert, and U. Gosele. On the formation of si nanowires by molecular beam epitaxy. *Int. J. Mater. Res.*, 97 :1008, 2006.
- [68] P. Das Kaningo, N. Zakharov, J. Bauer, O. Breitenstein, P. Werner, and U. Gosele. Controlled in situ boron doping of short silicon nanowires grown by molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*, 92 :263107, 2008.
- [69] ND. Zakharov, P. Werner, G. Gerth, L. Shubert, L. Sokolov, and U. Gosele. Growth phenomena of si and si/ge nanowires on si (111) by molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 290 :6–10, 2006.
- [70] L. Shubert, P. Werner, ND. Zakharov, G. Gerth, FM. Kolb, L. Long, U. Gosele, and TY. Tan. Silicon nanowhiskers grown on (111) si substrates by molecular-beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*, 84 :4968, 2004.
- [71] YF. Zhang, YH. Tang, N. Wang, DP. Yu, CS. Lee, I. Bello, and ST. Lee. Silicon nanowires prepared by laser ablation at high temperature. *Appl. Phys. Lett.*, 72 :1835, 1998.
- [72] GW. Zhou, Z. Zhang, ZG. Bai, SQ. Feng, and DP. Yu. Transmission electron microscopy study of si nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, 73 :121945, 1998.
- [73] AM. Morales and CM. Lieber. A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires. *Science*, 279 :208–211, 1998.
- [74] YH. Yang, SJ. Wu, HS. Chiu, L. Pi, and YT. Chen. Catalytic growth of silicon nanowires assisted by laser ablation. *J. Phys. Chem. B*, 108 :846–852, 2004.
- [75] WK. Choi, TH. Liew, and MK. Dawood. Synthesis of silicon nanowires and nanofin arrays using interference lithography and catalytic etching. *Nano Letters*, 8 :3799–3802, 2008.
- [76] M. Bohr and K. Mistry. Intel’s revolutionary 22nm transistor technology. Technical report, Intel, 2011.
- [77] A. Diligenti, M. Macucci, B. Pellegrini, and M. Piotta. Fabrication and characterization of highly doped suspended silicon wires. *Microelectronic Engineering*, 67-68 :676–682, 2003.
- [78] M. Gotza, B. Saint-Cricq, and M. Dutoit and P. H. Jouneau. Natural masking for producing sub-10nm silicon nanowires. *Microelectronic Engineering*, 27 :129–132, 1995.
- [79] HI. Liu, DK. Biegelsen, FA. Ponce, NM. Johnson, and RFW. Pease. Self-limiting oxidation for fabricating sub-5nm silicon nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, 64 :1383–1385, 1994.
- [80] KJ. Morton, G. Nieberg, S. Bai, and SY. Chou. Wafer-scale patterning of sub-40nm diameter and high aspect ratio (>50 :1) silicon pillar arrays by nanoimprint and etching. *Nanotechnology*, 19 :345301, 2008.
- [81] M. Borg, H. Schmid, KE. Moselund, G. Signorello, L. Gignac, J. Bruley, C. Breslin, P. Das Kanungo, P. Werner, and H. Riel. Vertical iii-v nanowire device integration on si(100). *Nano Letters*, 14 :1914–1920, 2014.
- [82] HJ. Jeong, L. Eude, M. Gowtham, B. Marquardt, SH. Lim, S. Enouz, CS. Cojocar, KA. Park, H. Young, and D. Pribat. Atomic hydrogen-driven size control of catalytic nanoparticles for single-walled carbon nanotube growth. *NANO*, 3 :145–153, 2008.
- [83] E. Lefeuvre, KH. Kim, ZB. He, JL. Maurice, M. Châtelet, D. Pribat, and CS. Cojocar. Optimization of organized silicon nanowires growth inside porous anodic alumina template using hot wire chemical vapor deposition process. *Thin Solid Films*, 519 :4603–4608, 2011.
- [84] M. Choueib. *Etude des propriétés physiques de nanofils individuels de Carbure de Silicium par émission de champ*. PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, juillet 2009.
- [85] EW. Müller and TT. Tsong. *Field ion microscopy : principles and applications*. American ELsevier Pub. Co., 1969.
- [86] EW. Müller. *Proc. IV Internal. Conf. on Electron Microscopy*, page 820, 1958.
- [87] P. Poncharal, P. Vincent, JM. Benoit, S. Perisanu, A. Ayari, M. Choueib, and ST. Purcell. Field evaporation tailoring of nanotubes and nanowires. *Nanotechnology*, 21 :215303, 2010.

- [88] GN. Furse. *Field Emission from Semiconductors in : Field Emission in Vacuum Microelectronics*. Microdevices. Springer US, 2005.
- [89] A. Koumela. *Nanofils suspendus en silicium vibrants à haute fréquence : Etude théorique et expérimentale*. PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, janvier 2013.
- [90] P. Poncharal, ZL. Wang, D. Ugarte, and Walt A. de Heer. Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes. *Science*, 283 :1513–1516, 1999.
- [91] MF. Yu, GJ. Wagner, RS. Ruoff, and MJ. Dyer. Realization of parametric resonances in a nanowire mechanical system with nanomanipulation inside a scanning electron microscope. *Phys. Rev. B*, 66 : 073406, 2002.
- [92] DA. Dikin, X. Chen, W. Ding, G. Wagner, and RS. Ruoff. Resonance vibration of amorphous sio2 nanowires driven by mechanical or electrical field excitation. *J. Appl. Phys.*, 93 :226, 2003.
- [93] ST. Purcell, P. Vincent, C. Journet, and VT. Binh. Tuning of nanotube mechanical resonances by electric field pulling. *Phys. Rev. Lett.*, 89 :276103, 2002.
- [94] S. Perisanu, P. Vincent, A. Ayari, M. Choueib, D. Guillot, M. Bechelany, D. Cornu, P. Miele, and ST. Purcell. Ultra high sensitive detection of mechanical resonances of nanowires by field emission microscopy. *Phys. Statut Solidi A*, 204 :1645–1652, 2007.
- [95] S. Perisanu, V. Gouttenoir, P. Vincent, A. Ayari, M. Choueib, M. Bechelany, D. Cornu, and ST. Purcell. Mechanical properties of sic nanowires determined by scanning electron and field emission microscopies. *Phys. Rev. B*, 77 :165434, 2008.
- [96] V. Gouttenoir. *Exploitation de nouveaux phénomènes dans les systèmes nanoélectromécaniques : réalisation d'un nanorésonateur accordable*. PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, 2009.
- [97] T. Barois. *Résonateurs nanomécaniques auto-oscillants*. PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, 2012.
- [98] AK. Huttel, GA. Steele, B. Witkamp, M. Poot, LP. Kouwenhoven, and HSJ van der Zant. Carbon nanotubes as ultrahigh quality factor mechanical resonators. *Nano Letters*, 9 :2547–2552, 2009.
- [99] S. Perisanu, P. Vincent, A. Ayari, M. Choueib, ST. Purcell, M. Bechelany, and D. Cornu. High q factor for mechanical resonances of batch-fabricated sic nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, 90 :043113, 2007.
- [100] A. Siria, T. Barois, K. Vilella, S. Perisanu, A. Ayari, D. Guillot, ST. Purcell, and P. Poncharal. Electron fluctuation induced resonance broadening in nano electromechanical systems : The origin of shear force in vacuum. *Nano Letters*, 12 :3551–3556, 2012.

Chapitre 2

Emission de champ et semiconducteurs

2.1 Introduction

Dans le phénomène d'émission de champ (EC), découvert par R.W. Wood en 1897 [1], les électrons sont extraits de la surface à l'interface matériau-vide par effet tunnel sous l'action d'un champ électrique intense ($\sim 10^6 - 10^8 \text{ V.cm}^{-1}$). En 1928, Fowler et Nordheim, en se basant sur le comportement quantique de l'électron, présentèrent un modèle théorique permettant d'estimer la densité de courant électronique émis en fonction du champ appliqué. Ce modèle éponyme est toujours utilisé de nos jours pour décrire le comportement d'un matériau sous émission de champ.

En 1936, Erwin Müller développa un microscope à émission de champ d'électrons (FEM : Field Electron Microscopy) et, en 1951, à émission de champ ionique (FIM) [2]. La mise au point de ces microscopes ouvrit la voie à de nombreuses études en physique des surfaces tels que l'étude, par exemple, de la diffusion des adsorbats sur des surfaces métalliques propres, avec une résolution atomique bien supérieure aux techniques de l'époque [3]. Au delà de son utilité essentielle en science des surfaces, l'émission de champ est également utilisée pour des applications technologiques actuelles comme l'utilisation de sources électroniques en microscopie et lithographie électroniques (bien que les sources Schottky soient préférées pour leur stabilité). Des études pour des applications futures utilisent également l'émission de champ, comme, par exemple, la conception d'écrans plats [4, 5], de sources à rayons X compactes [6, 7] ou encore la microscopie électronique résolue en temps sub-picoseconde[8].

Un des premiers défis apparus avec l'émission de champ consista à mettre au point des sources stables et robustes. Afin d'atteindre les champs intenses nécessaires au processus tout en utilisant des potentiels raisonnables, il est d'usage d'utiliser une pointe métallique dont le rayon de courbure à l'apex se situe en la dizaine d'angstrom et quelques microns. De part leur forme géométrique cylindrique et leur conductivité électrique pouvant être élevée, les nanotubes et nanofils s'avèrent être donc d'excellents candidats pour la réalisation d'émetteurs à EC.

Dans ce chapitre, nous introduirons les caractéristiques principales de l'EC à partir d'un métal, une présentation des propriétés générales des semiconducteurs fera l'objet de la seconde partie et, finalement, nous présenterons la théorie de l'émission de champ appliquée aux semiconducteurs.

2.2 Emission de champ à partir d'un métal

Dans un métal, les électrons sont confinés à l'intérieur du matériau et ne peuvent pas franchir la barrière de potentiel en surface. Pour extraire ces électrons, on peut alors leur fournir assez d'énergie, sous forme de photons (photoémission) ou sous forme de chaleur (thermoémission). En émission de champ, la barrière de potentiel est abaissée par un champ électrique F intense de telle sorte que les électrons puissent la franchir par effet tunnel.

2.2.1 Barrière de potentiel de la surface sous champ

De façon générale, pour pouvoir extraire les électrons d'un métal dans le vide, il faut que les électrons situés au niveau de Fermi E_F acquièrent une énergie supérieure au travail de sortie ϕ ($\phi = E_{vide} - E_F$).

Pour une émission thermique, la densité de courant thermoélectronique est donnée par :

$$J_{TE} = \frac{4me}{h^2} (k_B T)^2 \exp \left[\frac{-e\phi}{k_B T} \right]$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T la température exprimée en Kelvin, m et e respectivement la masse et la charge de l'électron exprimées en kg et C , et h la constante de Planck.

Dans le cas de l'EC, la barrière est déformée par un champ externe et les électrons peuvent alors la traverser pour des températures plus basses. Lorsque qu'un champ F est appliqué à la surface du métal, les électrons voient une barrière triangulaire de hauteur (Figure 2.1) [9] :

$$V_1(x) = \phi + E_F - eFx \tag{2.1}$$

et d'épaisseur au niveau de Fermi :

$$\Delta x = \sqrt{\left(\frac{\phi}{eF}\right)^2 - \frac{e}{F}} \approx \frac{\phi}{Fe}$$

D'un point de vue classique, on sait qu'un électron placé à une distance finie de la surface plate d'un conducteur parfait dont il a été extrait, est attiré par cette même surface. Cela entraîne une diminution du travail de sortie apparent d'une quantité $\Delta\phi$: c'est la force image. L'interaction des électrons avec leur charge image crée une force électrostatique :

$$f(x) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{(2x)^2}$$

avec $2x$ la distance séparant l'électron de charge $q = -e$ extrait du métal de la charge image $q = +e$ qu'il induit à l'intérieur du solide.

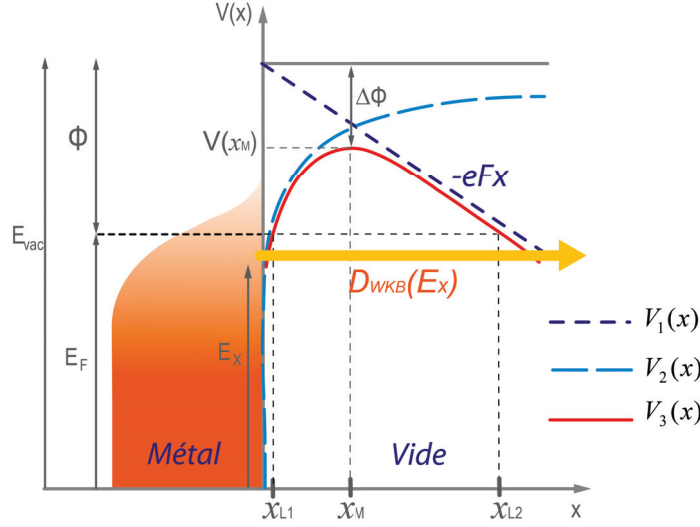


FIGURE 2.1: Schéma de déformation de la barrière de potentiel lors d'une émission de champ. E_{vac} représente l'énergie entre le bas de la bande de conduction et la hauteur de la barrière du vide, E_x est l'énergie de l'électron étudié. Les positions x_{L1} et x_{L2} définissent la largeur de la barrière du vide au niveau de Fermi E_F . Les potentiels $V_1(x)$, $V_2(x)$ et $V_3(x)$ traduisent la déformation progressive de la barrière de potentiel sous l'influence du champ F .

On en déduit aisément le potentiel d'interaction :

$$V_2(x) = \int_{x_{min}}^{\infty} f(x)dx = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{(4x)} \quad (2.2)$$

Avec x_{min} la distance minimale entre l'électron et la surface dont il est émis. On peut par exemple choisir la distance d'écrantage du champ de Thomas-Fermi qui est de l'ode de l'angström dans le Silicium [10].

Le potentiel total résulte donc de la sommation de (2.1) et (2.2) et est représenté sur la figure 2.1 :

$$V_3(x \geq x_{L1}) = \phi + E_F - eFx - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{(4x)} \quad (2.3)$$

Il présente un maximum en $\left. \frac{dV_3(x)}{dx} \right|_{x_m=0} = 0$, soit :

$$x_m = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{F}}$$

d'où un abaissement de barrière, également représenté figure 2.1 :

$$\Delta\phi = \phi + E_F - V_3(x_m) = \sqrt{\frac{e^3 F}{4\pi\epsilon_0}}$$

Soit $\sim 38meV$ pour un champ typique de $10^6 V/m$.

2.2.2 Probabilité de passage d'un électron à travers la barrière de potentiel.

En utilisant l'approche donnée par Wentzel, Kramers et Brillouin (*WKB*) [11–13], la probabilité qu'un électron d'énergie cinétique E_x et de masse m passe au travers de la barrière métal-vide est donnée par l'expression :

$$D_{WKB} \cong \left[\frac{\psi(x_2)}{\psi(x_1)} \right]^2$$

Avec $\psi(x_1)$ et $\psi(x_2)$ des fonctions d'onde planes de type e^{ikx} où k est le vecteur d'onde égal à :

$$k = \frac{p}{\hbar} = \left[\frac{2m(E_x - V(x))}{\hbar^2} \right]^{1/2}$$

Dans la région de la barrière, $(E_x - V(x))$ est négatif, on a donc :

$$\psi(x) = \exp \left[- \left(\frac{2m}{\hbar^2} (V(x) - E_x) \right)^{1/2} x \right]$$

et,

$$\frac{\psi(x+dx)}{\psi(x)} = \exp \left[- \left(\frac{2m}{\hbar^2} (V(x) - E_x) \right)^{1/2} dx \right]$$

d'où :

$$\frac{\psi(x_2)}{\psi(x_1)} = \exp \left[- \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} \int_{x_{L1}}^{x_{L2}} \sqrt{V(x) - E_x} dx \right] = Q(E_x) \quad (2.4)$$

On a donc :

$$D_{WKB}(E_x) \cong \exp \left[-2 \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} \int_{x_{L1}}^{x_{L2}} \sqrt{V(x) - E_x} dx \right] \quad (2.5)$$

L'intégration du potentiel $V(x)$ dû à la charge image (eq. (2.2)) et introduit dans l'équation (2.5) a été réalisée pour la première fois par Nordheim [14]. Le résultat final donne :

$$D_{WKB}(E_x) = \exp \left[-2 \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} \frac{4}{3eF} (E_{vac} - E_x)^{3/2} v(y) \right]$$

$v(y)$, $t(y)$ des fonctions elliptiques de Nordheim tabulées [15, 16] et E_{vac} correspond au niveau d'énergie du vide. Le terme y correspond à la variation relative du travail de sortie due au potentiel de la charge image et est défini par :

$$y = \frac{\Delta\phi(F)}{\phi} = \sqrt{\frac{e^3 F}{4\pi\epsilon_0 \phi}}$$

Avec $\phi = E_{vac} - E_F$.

2.2.3 Densité de courant d'émission de champ : équation de Fowler-Nordheim.

- **Fonction d'apport et densité de courant**

Dans le modèle de l'électron libre, le nombre d'électrons traversant une surface unitaire, perpendiculaire à l'axe x , par unité de temps et qui possèdent une énergie comprise entre E et $E + dE$, et une énergie normale comprise entre E_x et $E_x + dE_x$, est donné par [16] :

$$N(E, E_x)dEdE_x = \frac{2}{(2\pi)^3} \int \int \int_{(E, E_x)} f(E)v_x d^3k \quad (2.6)$$

Le calcul de cette intégrale donne [17] :

$$N(E, E_x)dEdE_x = \frac{m}{2\pi^2\hbar^3} f(E)dEdE_x \quad (2.7)$$

La probabilité de présence d'un électron sur un état énergétique donné, est régie selon la distribution de Fermi-Dirac telle que :

$$f(E, T) = \frac{1}{1 + \exp \frac{E - E_F}{k_B T}}$$

où k_B est la constante de Boltzmann et T la température exprimée en Kelvin.

On peut alors calculer le nombre d'électrons d'énergie normale comprise entre E_x et $E_x + dE_x$ venant frapper la barrière par unités de surface et de temps :

$$\begin{aligned} N(E_x, T)dE_x &= \frac{mdE_x}{2\pi^2\hbar^3} \int_{E_x}^{\infty} f(E)dE \\ &= \frac{emk_B T}{2\pi^2\hbar^3} \ln \left[1 + \exp \left(-\frac{E_x - E_F}{k_B T} \right) \right] dE_x \end{aligned} \quad (2.8)$$

Comme nous l'avons vu, chacun des électrons a une probabilité D_{WKB} de traverser la surface du métal. Ainsi, la densité de courant élémentaire dJ émise lorsqu'on applique un champ dans le modèle des électrons libres s'exprime sous la forme :

$$dJ = -ev_x dn(k_x)D_{WKB} \quad (2.9)$$

où v_x est la vitesse de l'électron selon x

$$v_x = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_x}{\partial k_x} \quad (2.10)$$

et $dn(k_x)$ la densité d'électrons :

$$dn(k_x) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_k f(E, T)E_x d^3k \quad (2.11)$$

J peut donc être obtenue par l'intégration suivante :

$$J = \frac{2e}{(2\pi)^3} \int_k f(E, T)v_x D_{WKB} d^3k \quad (2.12)$$

L'équation de Fowler-Nordheim décrite selon cette statistique, à $T = 0$ K, pour un champ F élevé, s'exprime par :

$$J_{FN_{T=0K}} = \frac{2e}{(2\pi)^3} \int_{\|k\|^2 \leq \frac{2mE_F}{\hbar^2}} D_{WKB}(E_x) v_x d^3k \quad (2.13)$$

Le calcul de l'intégrale donne [16] :

$$J_{FN_{T=0K}} = \frac{e^2 F^2}{16\pi^2 \hbar \phi t^2(y)} \exp \left[-\frac{4\sqrt{2mv}(y)\phi^{3/2}}{3\hbar e^{-1/2}F} \right] \quad (2.14)$$

Il peut aussi s'écrire :

$$J_{FN_{T=0K}} = A' F^2 \exp[-B' \phi^{3/2}/F] \quad (2.15)$$

On a alors la relation importante, dite de Fowler-Nordheim :

$$\ln \left(\frac{J}{F^2} \right) \propto \frac{1}{F} \quad (2.16)$$

2.2.4 Emission de champ d'une pointe : facteur d'amplification.

Le passage d'un système plan, à un système en pointe ne change pas fondamentalement les phénomènes physiques impliqués dans l'émission de champ et, de ce fait, les lois physiques associées non plus : l'évolution de la densité de courant est toujours décrite par l'équation de Fowler-Nordheim à condition que le rayon de courbure soit supérieur à la largeur de la barrière tunnel. Certains aspects sont en revanche entièrement nouveaux et doivent être définis.

Lorsque l'on passe d'une surface plane à une surface conique, l'effet le plus remarquable est l'augmentation importante du champ au bout du cône, on parle d'amplification du champ appliqué. Cet effet est d'autant plus important pour les nanotubes et nanofils qui ont un faible rayon de courbure à leur extrémité.

Ainsi, pour un système en pointe, on peut décrire l'effet d'amplification du champ en faisant l'analogie avec le champ existant à la surface d'une sphère :

$$F = V/r$$

où r est évidemment le rayon de la sphère considérée. Dans le cas d'une pointe, on observe, pour une même valeur de V , un champ plus faible au niveau de l'apex. On obtient alors pour l'expression de F :

$$F = V/kr = \beta V \quad (2.17)$$

où dans ce cas r est le rayon de la pointe au niveau de l'apex et β est appelé facteur d'amplification. Une relation empirique donnée par Charbonnier expose le cas d'un cône terminé par une demi-sphère :

$$k = 0.59\epsilon^{1/3}(x/r)^{0.13} \quad (2.18)$$

avec ϵ le demi-angle du cône. Cette formule donne des valeurs proches de $k \sim 5$ pour des pointes coniques à angle faible, géométrie se rapprochant à celle des nanotubes ou nanofils (cylindres se terminant par une demi-sphère).

2.2.5 Distribution en énergie des électrons émis

Afin de caractériser nos échantillons et certains phénomènes qui leur sont associés, nous utilisons dans nos expériences des spectres traduisant la distribution totale en énergie des électrons émis [18, 19]. Nous allons dans un premier temps nous intéresser à la distribution en énergie dans le cas d'un métal et étudierons dans une partie suivante le cas d'un semiconducteur.

Soit $j(E)dE$ le nombre d'électrons émis par unités de temps et de surface, possédant une énergie totale comprise entre E et $E + dE$. La distribution en énergie totale des électrons émis, notée TED (Total Energy Distribution), est donnée par :

$$j_0(E) = e \int_0^E N(E, E_x) D_{WKB} dE_x \quad (2.19)$$

où $N(E, E_x)$ est la fonction d'apport donnée par (2.8) et D_{WKB} le coefficient de transmission à travers la barrière donné par (2.5). On a donc :

$$j_0(E) = \frac{em}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^E e^{-Q(E_x)} dE_x \quad (2.20)$$

Un développement limité de $Q(E_x)$ (eq. (2.4)) autour de E permet d'obtenir :

$$j_0(E) = \frac{md_E}{2\pi^2\hbar^3} f(E) \exp \left[-\frac{4}{3} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} \frac{(\phi + E_F - E)^{3/2}}{eF} v(y_E) \right] \quad (2.21)$$

avec :

$$y_E = (e^3 F / 4\pi\epsilon_0)^{1/2} / (\phi + E_F - E) \quad (2.22)$$

$$\frac{1}{d_E} = 2 \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} \frac{(\phi - E_F - E)^{1/2}}{eF} t(y_E) \quad (2.23)$$

La densité de courant $J(F)$ donnée par (2.15) peut alors s'écrire :

$$J(F) = e \int_{-\infty}^{\infty} j_0(\epsilon) d\epsilon \quad (2.24)$$

Si l'on regarde plus en détails l'expression de la distribution en énergie donnée par (2.21), on voit qu'elle dépend de la valeur du champ via le terme exponentiel et de la température à travers la distribution de Fermi-Dirac $f(E)$. Si l'on suit l'évolution de la TED en fonction de l'augmentation du champ à température constante (figure 2.2a), on observe un élargissement du pic du côté des basses énergies. Inversement, une augmentation de température à champ constant se caractérise par un élargissement du pic du côté des hautes énergies (figure 2.2b). De ce fait, nous pouvons dire que, pour un émetteur métallique, l'évolution du pic de la TED du côté des basses énergies témoignera d'une augmentation du champ électrique, et que toute évolution du côté des hautes énergies caractérisera un changement de température. Enfin, l'équation (2.21), permettra d'ajuster les TED obtenues et de remonter à la température de la zone d'émission. Cette méthode originale peut également permettre de déterminer la résistance de l'émetteur et d'étudier sa variation en fonction de la température [20].

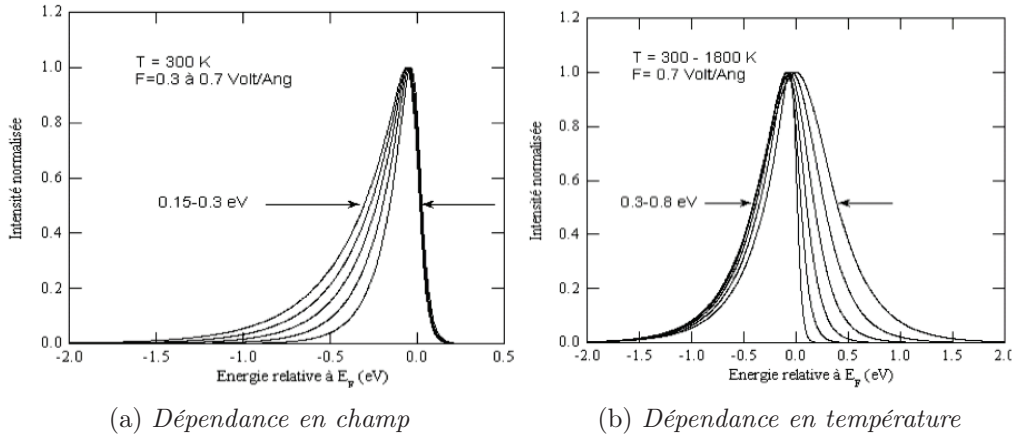


FIGURE 2.2: Evolution de la distribution en énergie en fonction de l'augmentation du champ et de la température. On note un élargissement du côté des basses énergies dans le premier cas et des hautes énergies dans le second. [20]

2.3 Généralités sur les semiconducteurs

Avant d'étudier dans les détails le processus d'émission de champ appliqué aux semiconducteurs, il convient dans un premier temps de présenter les concepts basiques et essentiels les concernant. Après avoir défini brièvement ce qu'est un semiconducteur, nous nous intéresserons aux états de surface, courbures de bandes et ainsi qu'à la jonction p-n nécessaires à l'interprétation des phénomènes produits par l'émission de champ dans un semiconducteur. Les parties suivantes sont inspirées des références [17] et [21–23].

Pour un lecteur issu du domaine des semiconducteurs, cette partie va paraître très basique. Les ouvrages traitant à la fois de l'EC et des semiconducteurs sont rares, c'est pourquoi nous estimons que cette partie est importante et utile pour tous les lecteurs non familiers de ce domaine, notamment ceux issus de l'émission classique appliquée aux métaux. De plus, nous verrons par la suite que la compréhension des mécanismes liés à la jonction pn sont essentiels dans nos études et méritent donc d'être rappelés ici.

2.3.1 Introduction

Un matériau semiconducteur possède les caractéristiques électriques qu'un isolant à $T = 0K$ (bande de valence remplie, bande de conduction vide). Cependant pour $T \neq 0K$, il existe une probabilité pour qu'un électron puisse passer à travers la bande interdite et contribuer à l'apparition d'un courant. On parle dans ce cas de semiconducteur intrinsèque. Dans le cas d'une conduction due à l'introduction d'impuretés (dopage n ou p) on parle de semiconducteur extrinsèque.

La probabilité de passage d'un électron à travers la bande interdite, autrement dit la conductivité électrique, dépend crucialement de la largeur de cette bande. C'est ce qui définit principalement la différence entre un isolant et un semiconducteur : de largeur faible pour les semiconducteurs ($\sim 1-2$ eV), elle est plus élevée pour les isolants (>5 eV). Pour les énergies intermédiaires, il n'existe pas de frontière nette permettant de faire la distinction entre ces deux types de matériaux.

2.3.2 semiconducteur intrinsèque

Dans le cas d'un semiconducteur intrinsèque, les électrons de la bande de conduction ne peuvent provenir que de niveaux de la bande de valence en laissant des trous derrière eux. On a donc égalité entre le nombre n d'électrons de la bande de conduction et le nombre p de trous dans la bande de valence. La conduction est donc uniquement due aux électrons présents dans la bande de conduction ou aux trous de la bande de valence et les nombres de porteurs de charge présents à une température T sont donnés par :

$$\begin{cases} n = N_c \exp[(E_F - E_c)/k_B T] \\ p = N_v \exp[(E_v - E_F)/k_B T] \end{cases} \quad (2.25)$$

N_v et N_c sont respectivement les densités d'états électroniques dans les bandes de valence et de conduction et E_F est le niveau d'énergie de Fermi (il correspond au niveau statistique moyen occupé par l'ensemble des porteurs à l'équilibre thermodynamique). En prenant m_n^* et m_p^* les masses effectives des électrons et des trous on a :

$$N_{c,v} = 2 \left(\frac{2\pi m_{n,p}^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (2.26)$$

Usuellement la concentration intrinsèque n_i d'un semiconducteur est définie comme suit :

$$n_i^2 = p.n = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right) \quad (2.27)$$

On constate que la concentration intrinsèque de porteurs dépend très fortement de la température. A titre d'exemple, dans le cas du silicium le tableau 2.1 nous donne la variation de n_i pour différentes températures : les importantes variations de n_i expliquent donc bien le changement de comportement électrique de ces matériaux en fonction de la température.

T (K)	n_i (cm ⁻³)
0	0
300	1, 6.10 ¹⁰
1300	2, 5.10 ¹⁷

Tableau 2.1: Evolution de la concentration intrinsèque de porteurs en fonction de la température dans le cas du Silicium

Le niveau de Fermi intrinsèque quant à lui est donné par :

$$E_F = \frac{E_v + E_c}{2} + k_B T \ln \left(\frac{N_v}{N_c} \right) \quad (2.28)$$

Ce niveau est situé au milieu de la bande interdite pour $T \rightarrow 0K$ (figure 2.3). Pour $T \neq 0K$ on peut réécrire le second terme en utilisant la relation (2.26) :

$$E_F = \frac{E_v + E_c}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln \left(\frac{m_v^*}{m_c^*} \right)$$

Dans le cas du silicium à 300K, $E_g = 1,12eV$ et le rapport des masses effectives est de 0,55. On a alors $E_F = 560meV - 11meV$, ce qui reste très proche du milieu de la bande interdite.

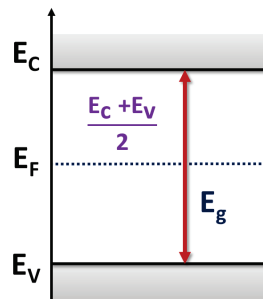


FIGURE 2.3: Position du niveau de Fermi à température ambiante pour un semiconducteur intrinsèque.

2.3.3 semiconducteur dopé

• Types de dopage

En ajoutant par substitution ou addition dans le réseau cristallin, de faibles quantités d'atomes extérieurs au semiconducteur, on peut modifier de façon considérable les concentrations de porteurs de charge. Par l'ajout de ces impuretés dopantes, on obtient alors un semiconducteur dit extrinsèque ou tout simplement dopé.

Selon la nature de ces dopants, deux cas de figure se présentent :

- L'impureté est un atome donneur d'électrons.

⇒ Placé dans un réseau cristallin, cet atome se voit entouré avec d'un excès d'électrons (>8 , règle de l'octet). Dès que l'énergie thermique est suffisante, l'électron le moins lié à l'atome dopants peut quitter son orbite, circuler dans le cristal et rejoindre ainsi la bande de conduction. Le dopant s'ionise alors positivement au regard de sa charge due au protons qui n'est plus compensée. Le nombre d'électrons dans la bande de conduction devient alors très supérieur au nombre de trous de la bande de valence $n > p$: le semiconducteur est de **type n**.

- L'impureté est un atome accepteur d'électrons.

⇒ Au sein du réseau cristallin, l'atome étranger peut également être déficitaire en électrons et ne satisfait pas la règle de l'octet. Dès que l'énergie thermique est suffisante, un électron de valence voisin va quitter son orbite afin de venir créer un octet autour du dopant. Il y a alors création d'une lacune dans la bande de valence du cristal, i.e. un trou. Au regard de la charge apportée par les protons de l'atome dopant, celui-ci s'ionise négativement. Cet atome accepteur a donc bien un comportement dopant, puisqu'il "fournit" un trou au cristal. Le nombre de trous devient très supérieur à celui des électrons $p > n$: le semiconducteur est de **type p**.

• **Concentration des porteurs**

Pour les atomes dopants (**D**onneurs ou **A**ccepteurs), nous avons les relations d'ionisation suivantes :



Et les concentrations d'atomes ionisés sont données par :

$$N_D^+ = N_D \frac{1}{1 + 2 \exp\left(\frac{E_F - E_D}{k_B T}\right)} \quad (2.31)$$

$$N_A^- = N_A \frac{1}{1 + 2 \exp\left(\frac{E_A - E_F}{k_B T}\right)} \quad (2.32)$$

Où N_i représente la concentration d'atomes introduits dans le cristal et E_i leur niveau d'énergie. Le facteur pré-exponentiel "2", facteur de dégénérescence, provient du choix possible ou non de spin dans l'échange énergétique : dans le cas d'un départ d'un atome, le spin peut être quelconque alors que son arrivée dans le nuage électronique existant est régit par le principe d'exclusion de Pauli.

↔ **semiconducteur de type n** Les charges en présence sont : les électrons, les trous et les ions donneurs. La condition d'électroneutralité donne donc :

$$N_D^+ + p = n \quad (2.33)$$

En se plaçant à température ambiante, pratiquement tous les atomes du dopant sont ionisés : $N_D^+ \approx N_D$. En utilisant la relation (2.27), l'équation de neutralité devient donc :

$$N_D + \frac{n_i^2}{n} = n \quad (2.34)$$

d'où

$$n^2 - N_D n - n_i^2 = 0$$

qui a pour solution :

$$n = \frac{N_D + \sqrt{N_D^2 + 4n_i^2}}{2} \quad (2.35)$$

Enfin, si $N_D \gg n_i$, alors :

$$n = N_D \text{ et } p = \frac{n_i^2}{N_D} \quad (2.36)$$

En conclusion, les électrons sont majoritaires et leur concentration est pratiquement égale à celle des dopants. Quant aux trous, ils sont largement minoritaires.

↔ **semiconducteur de type p** Les charges en présence sont, dans ce cas : les trous, les électrons et les ions accepteurs. L'électroneutralité donne :

$$N_A^- + n = p \quad (2.37)$$

A température ambiante, on a $N_A^- \approx N_A$. En utilisant à nouveau (2.27) et si $N_A \gg n_i$, on a de façon similaire au cas précédent :

$$p = N_A \text{ et } p = \frac{n_i^2}{N_A} \quad (2.38)$$

Les trous sont donc majoritaires et leur concentration est pratiquement égale à celle des dopants, quant aux électrons, ils sont largement minoritaires.

↔ **Cas général** Dans le cas où les deux dopants coexistent simultanément dans le matériau, l'équation de neutralité devient :

$$n + N_A = p + N_D$$

On obtient alors les concentrations en porteurs libres :

$$n = \frac{(N_D - N_A) + \sqrt{(N_D - N_A)^2 + 4n_i^2}}{2}$$

$$p = \frac{(N_A - N_D) + \sqrt{(N_A - N_D)^2 + 4n_i^2}}{2}$$

Le semiconducteur sera alors considéré comme étant de type p ou n si, à une température donnée, une concentration de type de dopant l'emporte sur l'autre :

$$\text{type } n : N_D > N_A \begin{cases} n \simeq N_D - N_A \\ p \simeq n_i^2 / (N_D - N_A) \end{cases}$$

$$\text{type } p : N_A > N_D \begin{cases} n \simeq n_i^2 / (N_A - N_D) \\ p \simeq N_A - N_D \end{cases} \quad (2.39)$$

$$\text{intrinsèque : } N_D = N_A \rightarrow n = p = n_i$$

• Position du niveau de Fermi

↔ **semiconducteur de type n** En partant de la relation (2.25) et sachant qu'à température ambiante, $n \simeq N_D$ on a :

$$E_c - E_F = k_B T \ln \frac{N_c}{N_D} \quad (2.40)$$

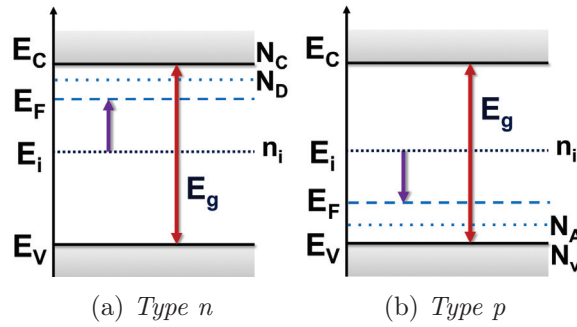


FIGURE 2.4: Position du niveau de Fermi des semiconducteurs dopés.

En appelant E_i le niveau de Fermi dans le cas où le matériau est intrinsèque on a la relations suivante :

$$E_c - E_i = k_B T \ln \frac{N_c}{n_i} \quad (2.41)$$

Et la combinaison avec (2.40) donne :

$$\begin{aligned} E_c - E_i + E_i - E_F &= k_B T \ln \frac{N_c}{N_D} \\ &= k_B T \ln \frac{N_c}{n_i} + E_i - E_F \end{aligned}$$

Soit,

$$E_F - E_i = k_B T \ln \frac{N_D}{n_i} \quad (2.42)$$

Le niveau de Fermi se décale donc progressivement du milieu de la bande interdite en direction de la bande de conduction lorsque le dopage de type n augmente, comme présenté sur la figure 2.4a.

↔ **semiconducteur de type p** Dans le cas où le matériau est de type p et que le dopant accepteur est de concentration N_A , on a de façon similaire au cas précédent :

$$E_F - E_v = k_B T \ln \frac{N_v}{N_A} \quad (2.43)$$

$$E_i - E_F = k_B T \ln \frac{N_A}{n_i} \quad (2.44)$$

Ainsi, dans un semiconducteur de type p , plus le matériau sera dopé, plus le niveau de Fermi sera proche de la bande de valence (figure 2.4b).

• Dépendance en température

Comme nous le montrent les équations (2.31) et (2.32), les densités de dopants dépendent de la température. Plus des niveaux des dopants sont profonds, plus la température devra être élevée pour atteindre une ionisation complète. Si la température est abaissée, la

densité des dopants ionisés ainsi que celle des porteurs libre diminuent progressivement.

On distingue alors 3 régimes avec 4 pentes en fonction de la température pour la densité des électrons. Par exemple, dans le cas d'un semiconducteur type n [22], on aura le comportement suivant représenté figure 2.5 :

$$n = \begin{cases} \frac{N_c(N_D - N_A)}{N_A} \exp\left(\frac{E_D - E_c}{k_B T}\right) & \text{à basse température} \\ \sqrt{\frac{N_c(N_D - N_A)}{2}} \exp\left(\frac{E_D - E_c}{k_B T}\right) & T < T_0 \\ N_D & T > T_0 \end{cases} \quad (2.45)$$

$$\text{avec } T_0 = 750 \left(\frac{m_e}{m_n}\right) \left(\frac{N_D}{10^{18}}\right)^{2/3}$$

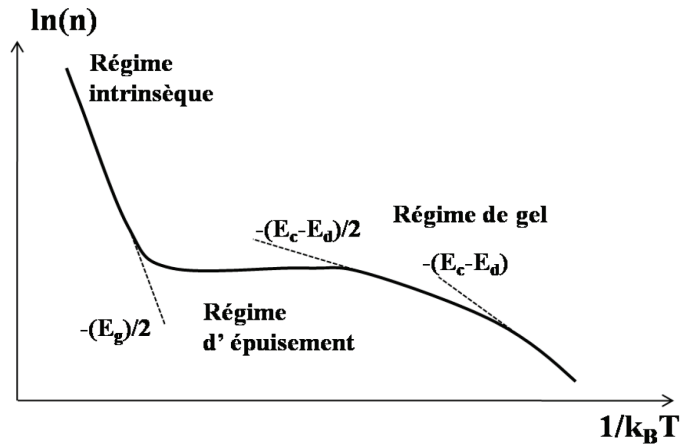


FIGURE 2.5: Variation de la densité de porteurs en fonction de la température.

• Dégénérescence

Lorsque le niveau de Fermi d'un semiconducteur se situe dans une bande permise, le semiconducteur est dit **dégénéré**. La concentration de porteurs libres est définie dans ce cas par la relation suivante :

$$\begin{cases} n = N_c F_{1/2}(\eta) \\ p = N_v F_{1/2}(-\eta - E_g) \end{cases} \quad (2.46)$$

$F_{1/2}$ est l'intégrale de Fermi d'ordre 1/2 :

$$F_{1/2}(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{1/2}}{1 + \exp \epsilon - \eta} d\epsilon$$

avec $\eta = (E_F - E_c)/k_B T$ et $\epsilon = (E - E_c)/k_B T$.

- **Etats de surface**

A la surface d'un semiconducteur, les états électroniques sont modifiés en raison de phénomènes intrinsèques et extrinsèques.

Le phénomène intrinsèque résulte de l'existence d'une surface elle-même. Dans le volume du cristal, chaque atome réussit à établir des liaisons avec chacun de ses voisins alors qu'en surface, les liaisons ne sont établies que dans un demi-plan. Cette rupture de périodicité cristalline crée des liaisons dites pendantes et un réarrangement structural généralement différent de celui du réseau. Ces liaisons sont liées à des atomes non saturés (i.e. ne remplissant pas la règle de l'octet) ayant des électrons de valence dont les énergies peuvent se trouver dans la bande interdite [24]. Ces états de surface peuvent alors se comporter comme des niveaux donneurs ou accepteurs.

A ce phénomène intrinsèque, il faut ajouter des phénomènes extrinsèques résultant de l'adsorption d'atomes étrangers à la surface du matériau ; l'oxygène, le plus courant, entraîne alors une oxydation de cette surface. La présence d'atomes étrangers à la surface et des distorsions structurales qu'ils engendrent (différence du paramètre de maille entre le semiconducteur et son oxyde) entraînent l'existence d'états de surfaces extrinsèques existants dans le volume cristallin.

L'influence des états de surfaces est très importante dans le cas des nanofils pour lesquels le ratio surface/volume est très élevé, et peut complètement changer les propriétés émissives des échantillons (nous le verrons dans le chapitre 3).

- **Courbure des bandes au voisinage de la surface**

↔ **Etats de surface** En l'absence d'états de surface et de champ électrique appliqué, les bandes d'énergies telles que représentées sur les figures 2.4a et 2.4b sont rectilignes en fonction de la position. Dans le cas d'un semiconducteur intrinsèque, le niveau de Fermi est localisé au milieu de la bande interdite et il est aligné avec le niveau de Fermi des états de surface (figure 2.6a). Il n'y a pas de transfert de porteurs entre le volume et la surface et les bandes restent rectilignes.

Si l'on considère maintenant un semiconducteur de type n (donneur) ayant à l'instant initial des états de surfaces accepteurs vides et tous ses porteurs dans la bande de conduction. Les énergies des états de surface sont inférieures à celles des niveaux donneurs (figure 2.6b) : les niveaux accepteurs associés aux états de surface vont alors être occupés par des électrons issus de niveaux donneurs spatialement proches d'eux. La surface se charge alors négativement et, pour assurer la neutralité globale du matériau, une charge positive (dite charge d'espace) apparaît sous cette même surface, à l'intérieur du semiconducteur. Elle a pour origine les impuretés de type donneur non compensées. Apparaît ensuite un champ électrique dû à la différence de potentiel entre la surface du semiconducteur et son volume. Il est dirigé vers la surface et s'oppose à la migration d'électrons supplémentaires vers celle-ci. Le potentiel électrique est donc plus élevé à l'intérieur du matériau qu'en surface et constitue la barrière que doit franchir un électron de volume pour atteindre la surface. Le niveau de Fermi de la surface augmente jusqu'à ce qu'il soit aligné avec le niveau de Fermi du volume et on atteint l'équilibre. Cela entraîne alors une courbure des bandes vers le haut (figure 2.6c). Dans le cas d'un semiconducteur de type n , la concentration n_s des

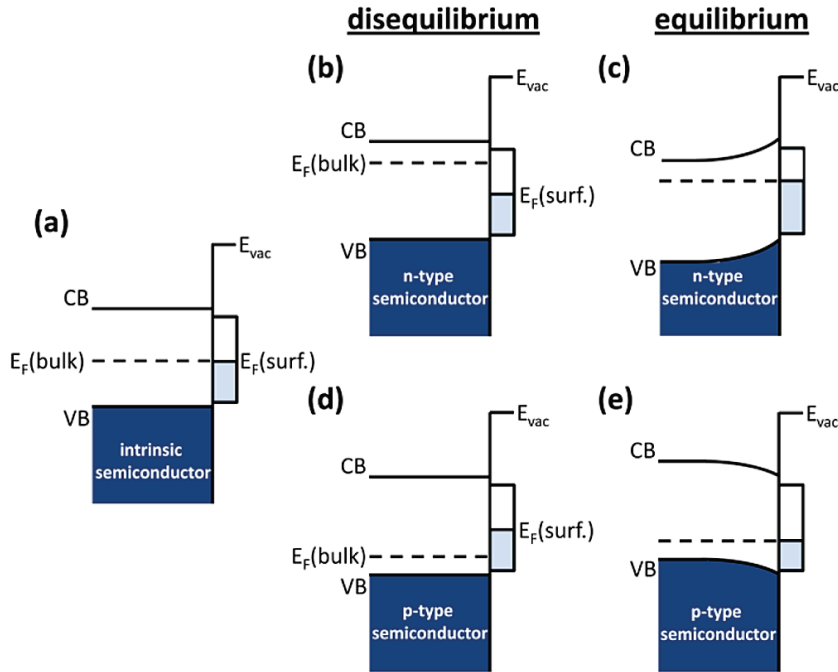


FIGURE 2.6: Diagrammes d'énergie d'un semiconducteur en présence d'une densité importante d'états de surface [25].

électrons (majoritaires) sous la surface est alors inférieure à la concentration d'équilibre n_0 et celle des trous p_s supérieure à p_0 . Au niveau de la surface, le type n du cristal est alors moins marqué que dans le volume. Si la densité de surface est importante, il peut même arriver que $n_s < p_s$ auquel cas il existe sous la surface, une couche mince de type p dite couche d'inversion.

Le même raisonnement peut être tenu avec un semiconducteur de type p (accepteur) qui posséderait des états de surface donneurs (figure 2.6d). La surface est alors chargée positivement et une charge négative apparaît sous la surface du cristal. À l'inverse du cas précédent, la différence de potentiel favorise l'attraction des électrons vers la surface et repousse les trous. On a alors sous la surface $p_s < p_0$ et $n_s > n_0$ se traduisant par une courbure vers le bas des niveaux E_c et E_v (figure 2.6e). Là encore, si la densité d'états de surface est importante, au niveau de la surface il existe une couche d'inversion et le matériau devient de type n .

Plus la densité des états de surface sera élevée, plus la courbure des bandes d'énergies à la surface du matériau sera importante.

↔ **Champ électrique** En présence d'un champ électrique, les bandes peuvent également se courber. Si on applique, par exemple, un champ électrique négatif, comme dans le cas de l'émission de champ, le semiconducteur est alors hors équilibre. Les électrons vont migrer vers la surface tandis que les trous se retirent vers l'intérieur du volume. On se retrouve dans la configuration où les électrons ont une concentration plus élevée à la surface que dans le volume et la bande de conduction se rapproche du niveau de Fermi et se courbe vers le bas. Cela se traduit par une pénétration de champ dans le semiconducteur :

un champ électrique apparaît dans le semiconducteur et favorise le déplacement des trous dans le sens du champ électrique et le déplacement des électrons dans le sens opposé.

Si on appelle V la perturbation induite par le champ, on a :

$$E_c(x) = E_{c_0} + \frac{\hbar k_c^2}{2m_c} - eV(x) \quad (2.47)$$

$$E_v(x) = E_{v_0} + \frac{\hbar k_v^2}{2m_v} - eV(x) \quad (2.48)$$

Cela implique un sens de courbure vers le bas si V est négatif et vers le haut si V est positif.

La courbure de bande $\frac{d^2V}{dx^2}$ et la distribution du champ électrique $\frac{dF}{dx}$ se calculent à partir de l'équation de Poisson tels que :

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{dF}{dx} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (2.49)$$

avec ε_0 la constante diélectrique du vide et ε_r la constante diélectrique relative du matériau. $\rho(x)$ est la densité de charge d'espace donnée par (les concentrations N_D^+ et N_A^- sont données par (2.31) et (2.32)) :

$$\rho(x) = e(n - p - N_D^+ + N_A^-) \quad (2.50)$$

2.3.4 Jonction pn

Nous verrons dans la suite de ce manuscrit que beaucoup des observations que nous ferons en émission de champ peuvent être interprétées d'un point de vue qualitatif et semi-quantitatif par le fonctionnement d'une jonction pn en polarisation inverse. Nous faisons donc ici une brève revue des principes de base liés à cette configuration et que l'on trouve rarement dans la littérature liée à l'émission de champ.

Une jonction pn est simplement réalisée par la mise en contact d'une région dopée p et d'une région dopée n . Au niveau de la zone de contact, les trous majoritaires dans la région de type p , migrent vers la région n et se recombinent avec les électrons. Il est de même pour les électrons qui migrent de n vers p pour se recombiner avec les trous. La diffusion de ces porteurs libre de part et d'autre de la jonction donne naissance à une zone exempte de charge mobile, où seuls demeurent des atomes donneurs et accepteurs immobiles, appelée zone de charge d'espace (SCR : space charge region) ou encore zone de déplétion (Figure 2.7).

Les charges constituées par les ions fixes sont alors à l'origine d'un champ électrique \vec{E} et également d'une différence de potentiel dans la zone de transition. Ce champ électrique tend à maintenir les porteurs majoritaires dans leur régions d'origine s'opposant ainsi à la cause qui lui donne naissance, on atteint l'état d'équilibre.

Plus précisément cet équilibre correspond à l'annulation de deux courants :

- Le courant de diffusion des majoritaires au travers de la jonction i_{diff} : il correspond tout simplement à la diffusion des électrons de n vers p et des trous de p vers n et ces deux configurations donnent lieu à un courant positif.
- Le courant de saturation inverse ou courant de fuite i_{inv} : le transport de porteurs minoritaires en est la cause. Un certain nombre de trous générés thermiquement dans la région n peuvent parvenir au niveau de la zone de déplétion sans pour autant avoir subi de recombinaison. Le champ électrique existant dans la zone de déplétion va alors les entrainer vers la région p , ce qui donne lieu à un courant négatif. De façon analogue, des électrons minoritaires non recombinés de la région p peuvent parvenir à la zone de déplétion et entraînés par le champ, migrent vers la zone n créant là encore un courant négatif.

A l'équilibre le courant total doit être nul :

$$i = i_{diff} + i_{inv} = 0 \quad (2.51)$$

et par conséquent,

$$\Rightarrow i_{diff} = -i_{inv} \quad (2.52)$$

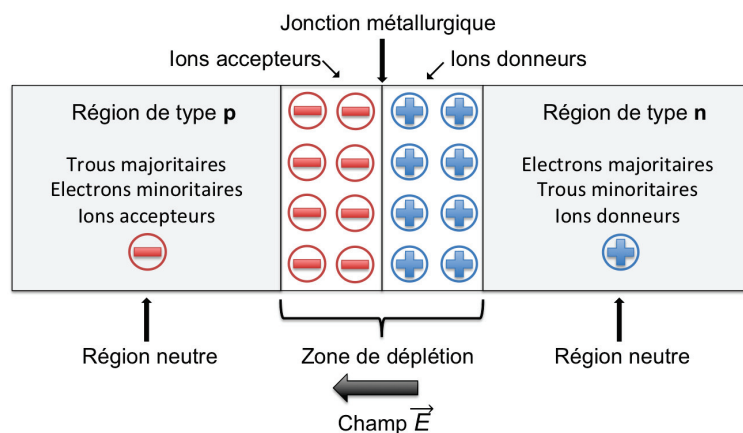
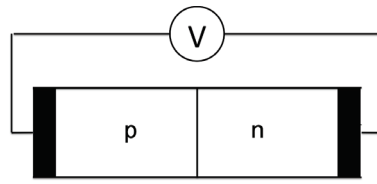


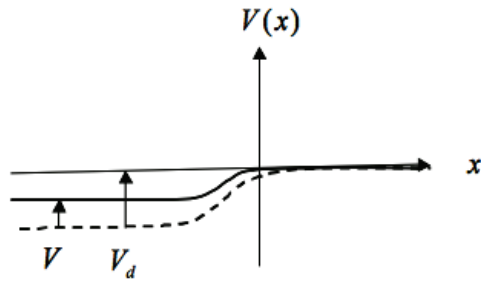
FIGURE 2.7: Schéma d'une jonction pn à l'équilibre thermodynamique

• Jonction pn polarisée

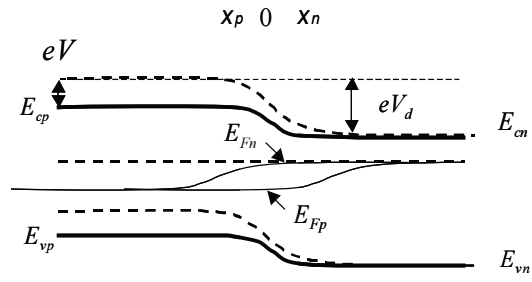
Lorsqu'on polarise une jonction (figure 2.8a), on modifie la barrière de potentiel et donc la diffusion des porteurs d'une région vers une autre. L'équilibre des courants est alors rompu. La jonction est dite polarisée **en direct** si l'anode est portée à un potentiel supérieur à la cathode, et polarisée **en inverse** dans la configuration opposée.



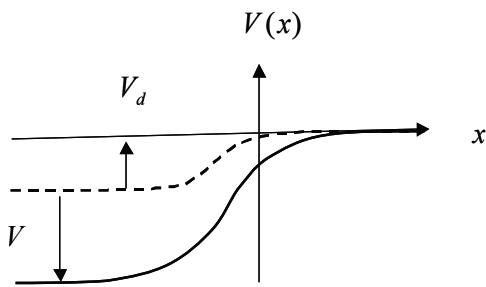
(a) *Jonction Polarisée*



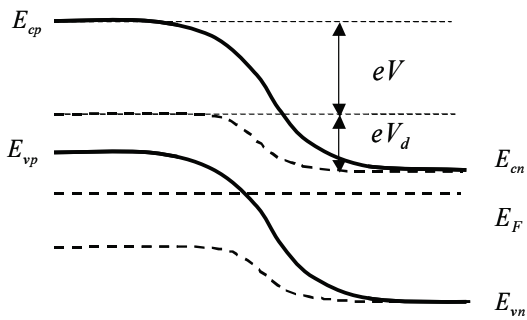
(b) *Potentiel en polarisation directe*



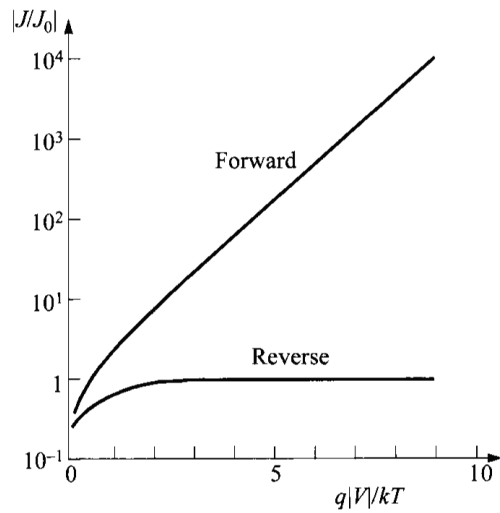
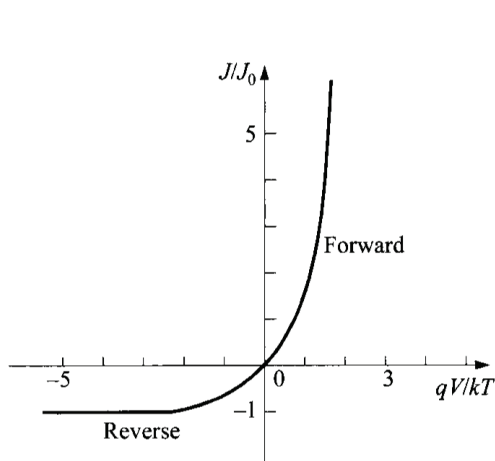
(c) *Energies en polarisation directe*



(d) *Potentiel en polarisation inverse*



(e) *Energies en polarisation inverse*



(f) *IV dans le cas d'une jonction pn idéale pour les polarisation direct (forward) et indirect (reverse). Représentations linéaire (gauche) et semilog (droite).*

FIGURE 2.8: *Jonction pn polarisée [26, 27]*

Dans ce cas, le courant en fonction de la tension de polarisation dans une jonction pn est donné par [27] :

$$\begin{cases} J = J_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right] \\ J_0 = \frac{en_i^2 D_p}{N_d L_p} + \frac{en_i^2 D_n}{N_a L_n} \end{cases} \quad (2.53)$$

Avec D_p et D_n respectivement les coefficients de diffusion des trous et des électrons.

↔ **Polarisation directe ("forward bias")** Lorsque la tension de polarisation V est positive (zone p reliée à la borne positive et zone n à la borne négative), la différence de potentiel entre les régions n et p au niveau de la jonction est alors $V_n - V_p = V_d - V$ (figure 2.8b) et la barrière de potentiel est moins profonde (figure 2.8c). Elle n'est alors plus suffisante pour arrêter la diffusion des porteurs et ainsi, les électrons diffusent de la région n vers p et les trous de p vers n . Lorsque la diode est polarisée dans le sens direct, le courant direct associé circule alors de la région p vers la région n . Dans ce cas lorsque V augmente, le terme exponentiel dans (2.53) devient vite grand devant 1 et le courant augmente rapidement (figure 2.8f, cas "Forward"). L'équation devient :

$$J = J_0 \exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) \quad (2.54)$$

↔ **Polarisation inverse ("reverse bias")** Si la jonction est polarisée en inverse, c'est à dire lorsque la tension de polarisation V est négative (zone p reliée à la borne négative et zone n à la borne positive), la diffusion des porteurs majoritaires est bloquée. En effet la différence de potentiel aux bornes de la zone de charge d'espace est augmentée, $V_n - V_p = V_d + |V|$ (figure 2.8d), et la hauteur de la barrière plus élevée (figure 2.8e). Seuls les porteurs minoritaires qui atteignent la zone de déplétion passent dans la région opposée à l'aide du champ électrique. La diode est polarisée dans le sens inverse et le courant inverse associé circule donc de n vers p . Lorsque V diminue le terme exponentiel devient négligeable et le courant devient constant (figure 2.8f, cas "Reverse"). Ce courant constant, dit de saturation, est très faible en raison de la densité des porteurs minoritaires et est donné par [27] :

$$J_s = \frac{qD_p p_{n0}}{L_p} + \frac{q n_i W}{\tau_g} \quad (2.55)$$

Le premier terme correspond au courant de diffusion, avec L_p la longueur de diffusion et p_{n0} la densité de trous diffusant dans la région n . Le second terme correspond au courant de génération-recombinaison, on a n_i la concentration intrinsèque de porteurs donnée par (2.27), τ_g le temps de vie des porteurs avant recombinaison et W la largeur de la zone de déplétion donnée par :

$$W(V) = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_{SC}}{q} \left(\frac{N_A + N_D}{N_A N_D} \right) \left(V_d - V - \frac{2k_B T}{q} \right)} \quad (2.56)$$

Avec V_d la différence de potentiel entre les régions p et n , V le potentiel de polarisation et ε_0 , ε_{SC} les permittivités du vide et du matériau semiconducteur.

Si la tension inverse appliquée est très élevée, le courant augmente brutalement. Deux processus en sont l'origine : l'avalanche par multiplication et l'effet Zener.

- De part la présence d'un champ très intense, les porteurs libres deviennent très rapides (porteurs chauds) et peuvent alors se comporter comme des particules ionisantes et créer des paires électrons-trous. Les nouveaux porteurs ainsi créés peuvent à leur tour acquérir de l'énergie et par chocs ionisants sur les atomes engendrer d'autres paires électrons-trous : c'est donc une multiplication du nombre de porteurs libres par le phénomène d'avalanche.
- Le champ électrique intense peut également ioniser des atomes en leur arrachant des électrons et créer alors de nouvelles paires électrons-trous qui augmentent le courant inverse. L'électron est directement émis par effet tunnel à travers la zone de charge d'espace de la bande de valence n vers la bande de conduction p : c'est l'effet Zener.

La figure 2.9 illustre ces deux processus dans une jonction pn polarisée en inverse.

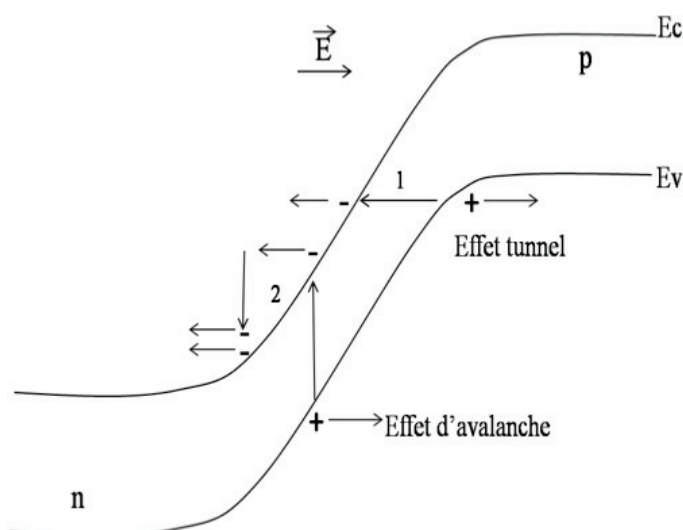


FIGURE 2.9: Schéma du diagramme énergétique d'une jonction pn polarisée en inverse avec une tension très élevée provoquant l'effet Zener (1) (illustré par l'effet tunnel) et le phénomène d'avalanche (2).

• Jonction pn réelle

La description précédente est donnée dans le cas d'une jonction pn dite idéale. Dans cette configuration on fait entre autre l'hypothèse selon laquelle il n'y a pas de courant de génération/recombinaison dans la SCR [27]. Or la réalité est tout autre et montre des caractéristiques IV plus complexes et éloignées du cas idéal (figure 2.10). Si l'on prend par exemple le cas d'une polarisation inverse, il y a en réalité une forte diminution du nombre de porteurs et ce sont justement ces processus de génération/recombinaison qui dominent et qui sont à l'origine du courant dans la jonction [28]. Dans ce cas les courants de polarisations sont donnés par (2.57) [27].

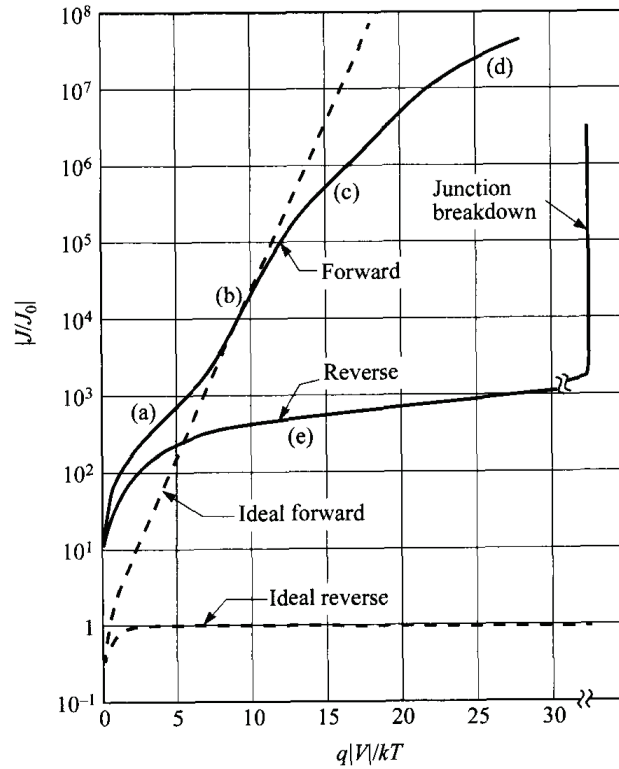


FIGURE 2.10: Caractéristique IV d'une diode de Silicium réelle [27]. Polarisation directe : a) Région du courant de génération-recombinaison. b) Région du courant de diffusion. c) Effets d'une forte concentration de porteurs minoritaires. d) Effet de résistance. Polarisation indirecte : e) Courant de fuite inverse dû aux processus de génération-recombinaison et aux effets de surface.

$$\begin{cases} J_{inverse} \propto \exp\left(\frac{qV}{2k_B T}\right) \\ J_{directe} \propto \exp\left(\frac{qV}{\eta k_B T}\right) \end{cases} \quad (2.57)$$

Pour le courant direct, η est dit "facteur d'idéalité". Si $\eta = 2$ le courant de recombinaison domine (figure 2.10, courbe a) tandis que lorsque $\eta = 1$ le courant de diffusion domine (figure 2.10, courbe b). Dans le cas du courant inverse, le facteur 2 apparaissant dans l'exponentielle induit une pente dans le courant de saturation par rapport au cas idéal (figure 2.10, courbe e). Nous verrons plus tard que l'émission de champ dans un semiconducteur de type p peut être assimilée à ce type de jonction en polarisation inverse pour laquelle le courant émis sature puis augmente rapidement. Cette correction est donc importante pour nos analyses et permet d'interpréter nos données qui présentent également des pentes dans le courant de saturation.

Il existe d'autres facteurs à prendre en compte dans le cas d'une diode réelle polarisée [27] : l'augmentation de la concentration des porteurs minoritaires avec l'augmentation de la tension de polarisation directe (figure 2.10, courbe c) ou encore un effet de résistance apparaissant pour des tensions élevées (figure 2.10, courbe d). La combinaison de toutes ces contributions donne alors lieu à une caractéristique IV sensiblement différente du cas idéal.

2.3.5 Barrière Schottky

Une barrière Schottky est formée lors de la mise en contact d'un semiconducteur et d'un métal. Nous recontrons donc ce cas de figure au niveau du contact entre la pointe en tungstène et nos échantillons. Même si nous verrons par la suite que les effets de cette barrière peuvent être négligés, nous présentons ici un aperçu rapide du fonctionnement de celle-ci.

La base physique de ce phénomène est la différence du potentiel d'ionisation entre le métal et le semiconducteur. Lorsque l'on accole les deux matériaux et que, à l'équilibre thermodynamique, les niveaux de Fermi s'alignent, les états d'énergie peuplés les plus hauts en énergie sont dans le semiconducteur et il y a présence d'états d'énergie plus faibles vides dans le métal. Un certain nombre porteurs vont migrer du semiconducteur vers le métal entraînant une accumulation de porteurs au niveau du contact et un manque dans le SC (zone de déplétion). De façon similaire à la jonction pn , il y a apparition d'un champ électrique interne s'opposant à cette diffusion, entraînant une courbure des bandes et rétablissant l'équilibre thermodynamique.

Sur la figure 2.11a, nous avons représenté le cas de la création d'une barrière Schottky par la mise en contact d'un métal avec un travail de sortie¹ Φ_m et d'un semiconducteur de type p dont le travail de sortie $\Phi_s + \chi$ est inférieur à celui du métal (avec χ l'affinité électronique). Dans ce cas, l'alignement des niveaux de Fermi entraîne une courbure des bandes vers le haut côté semiconducteur et le travail de sortie vaut $\Phi_m - \chi$. Les trous ne voient pas la barrière au niveau du contact quelle que soit la polarisation de la jonction (figure 2.12) et la largeur W de la zone de déplétion est donnée par :

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_{SC}(\psi - V)}{\rho}} \quad (2.58)$$

Avec ρ la densité de charge d'espace donnée par (2.50), ψ l'affinité électronique après création de la barrière (qq. eV), V le potentiel de polarisation et ε_0 , ε_{SC} les permittivités du vide et du matériau semiconducteur.

Nous verrons dans le chapitre 3 que cette barrière n'influe finalement pas sur nos mesures et est transparente pour les tensions de polarisation que nous appliquons.

1. Le travail de sortie est défini comme étant la différence entre le niveau énergétique du vide et celui de Fermi.

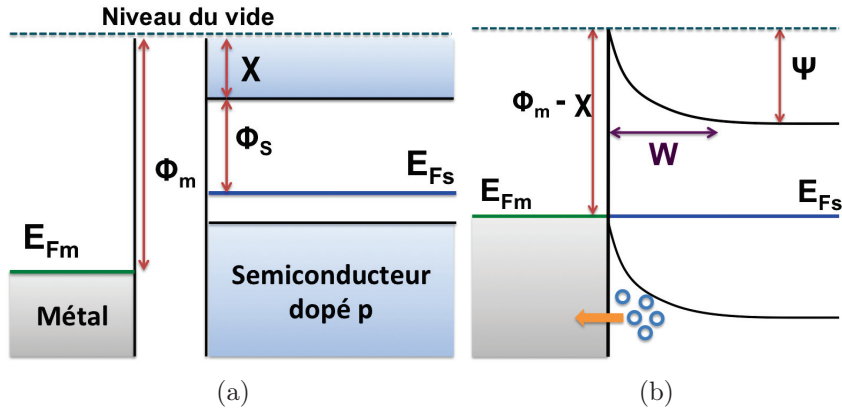


FIGURE 2.11: a) Création d'une jonction Schottky par la mise en contact d'un métal et d'un SC de type p. b) Profil des bandes d'énergie après création de la jonction. Il y a une forte migration des trous (\circ) vers le métal au niveau du contact entraînant l'apparition d'une zone de déplétion de largeur W .

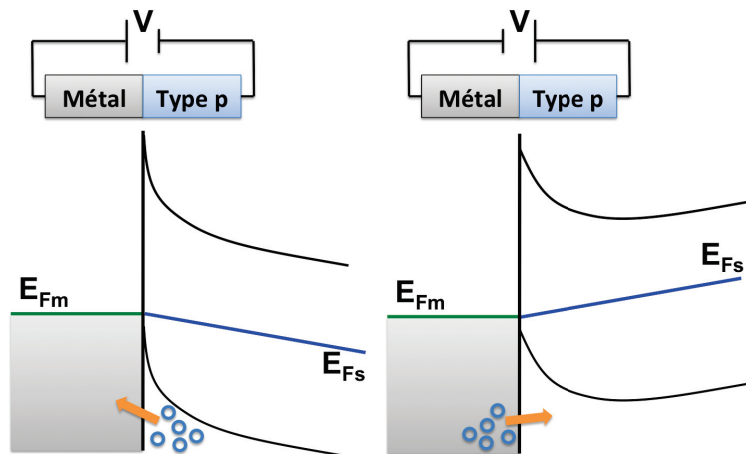


FIGURE 2.12: Profil des bandes d'énergie et migration des trous dans le cas de la polarisation d'une jonction Schottky. A gauche : polarisation directe. A droite : polarisation indirecte.

2.4 Emission de champ à partir d'un semiconducteur

2.4.1 Introduction

En comparaison aux métaux, l'émission de champ dans un semiconducteur est un processus bien plus complexe présentant notamment non linéarité de la courbe courant-tension (IV) caractéristique de Fowler-Nordheim (FN). Les premières études complètes sur cette caractéristique IV non linéaire ont été réalisées par Sokol'skaya et Shcherbakov en 1961 et 1962 [29–31] et montrèrent, comme nous le verrons par la suite, que les tracés correspondants peuvent être séparés en trois régions distinctes d'origines physiques différentes.

Les deux cas spécifiques d'un semiconducteur dopé p ou faiblement dopé n ont beaucoup attiré l'attention de part la non-linéarité des courbes FN. Le but principal des recherches théoriques découlant alors de ces observations fut de déterminer l'origine des mécanismes de saturation menant à un palier dans la courbe IV et la croissance rapide du courant suivant cette saturation. En 1955, Stratton étudia l'émission de champ d'un semiconducteur et développa le calcul du courant émis de la bande de conduction et de la bande de valence mais son modèle n'aboutit pas à une explication pour le courant de saturation [32]. Des avancées notables pour la compréhension de ce phénomène ont été illustrées par Arthur en 1965 [33] et par Baskin et Fursey en 1971 [34]. Leur théorie qui sera détaillée, tient compte de la création d'une SCR.

2.4.2 Caractéristique courant/tension

La relation entre le courant d'émission de champ et le champ appliqué lui-même est non linéaire contrairement au cas des métaux. En général, ce sont les semiconducteurs de type p ou de type n à haute résistance (i.e. ayant une faible concentration de porteurs dans la bande de conduction) qui ont cette caractéristique.

On peut alors distinguer trois régions d'émission différentes (figure 2.13) :

- I - La première est un FN standard identique au cas des métaux.
- II - La seconde correspond à une saturation avec une stagnation ou très faible augmentation du courant.
- III - La troisième région se traduit pour une augmentation rapide du courant émis (parfois plus rapide que la région I).

Dans la région de saturation, le courant émis est sensible à la température et à la lumière. Un changement de taille du pattern d'émission et une augmentation de la chute de tension à travers l'émetteur ont également été observés. Un certain nombre de mécanismes cherchant à expliquer la non-linéarité de ces courbes a été suggéré (chute de tension [35, 36], changement du facteur d'amplification [33, 37], électrons chauds [38]) mais ce sont les hypothèses développées par Arthur qui se sont avérées les plus pertinentes [33].

Il s'est focalisé sur la formation d'une couche d'inversion n à la surface d'un émetteur de type p [33]. Selon lui, le courant dans la région de saturation est essentiellement déterminé par une zone très proche de la surface épuisée en porteur libre : la zone de déplétion. Il a alors assimilé la couche d'inversion suivie d'une SCR à une jonction pn en polarisation

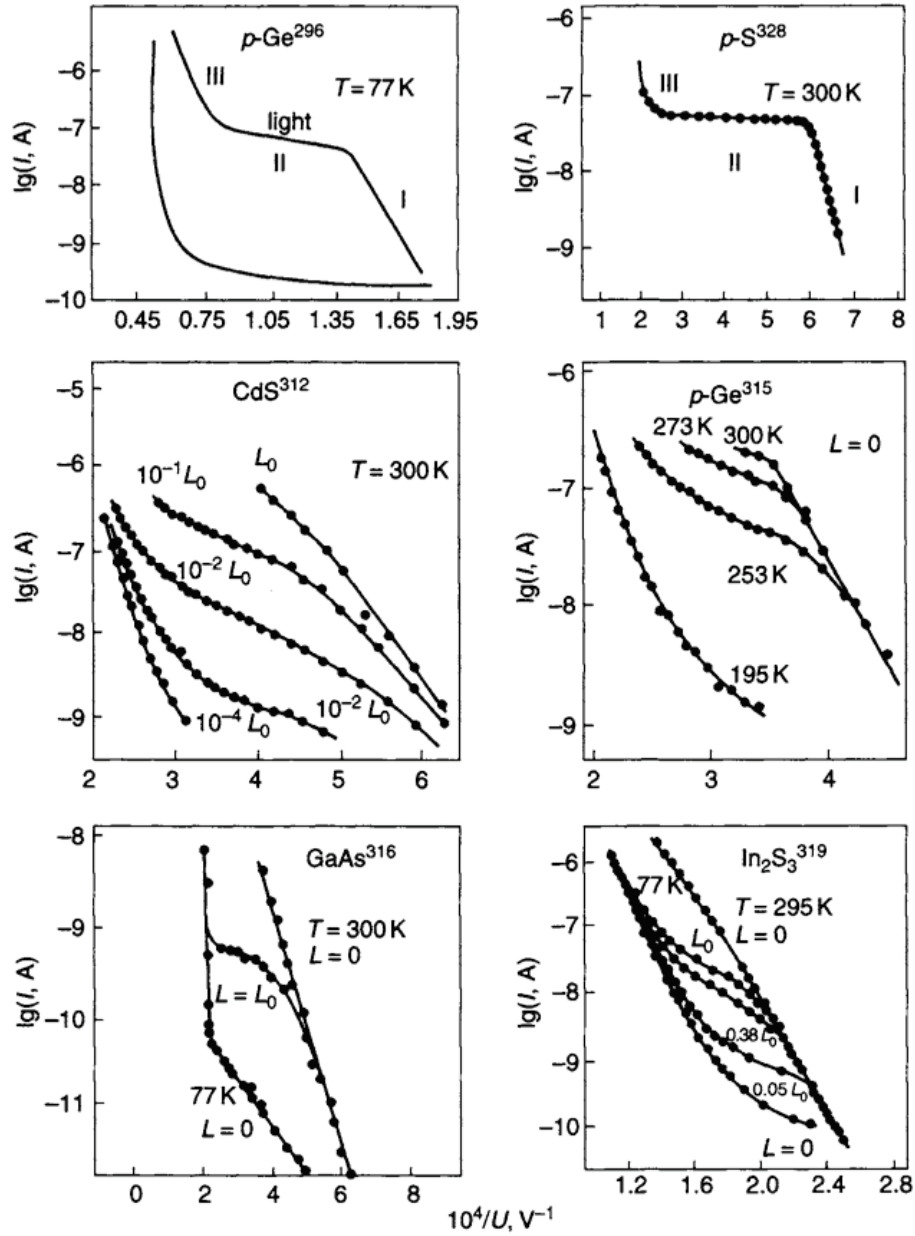


FIGURE 2.13: Courbes de Fowler-Nordheim expérimentales non-linéaires [34]

inverse (diffusion des électrons de p vers n). Le courant de saturation serait alors dû à la génération thermique des électrons, pratiquement indépendante de la tension mais dépendant fortement de la température et de la lumière. L'augmentation soudaine du courant pour des champs électriques élevés serait alors due la multiplication des porteurs produits par l'avalanche dans la zone de déplétion. Cependant, la comparaison du courant de saturation et de la tension de claquage en EC et dans une jonction pn donne des résultats aberrants puisque la forme du potentiel et la distribution des charges sont différents dans les deux cas. Le courant de saturation calculé par Arthur est de 2 à 3 ordres de grandeurs plus grand que celle d'une jonction pn . Il a attribué cela à un courant de fuite tout au long de la surface qui peut contribuer partiellement à cette différence.

Cette approche, basée sur la faible concentration d'électrons qui entraîne la pénétration de champ et la formation d'une zone de déplétion dans un semiconducteur de type p , a été développée puis prolongée pour inclure le cas de type n par Baskin et al. [34]. Dans le cas des semiconducteurs de type n à haute résistance, le régime de saturation est similaire. Cependant le rôle joué par l'énergie de gap dans un type p , est assuré dans un type n par l'énergie d'ionisation des dopants (i.e. les électrons sont générés dans la bande de conduction à partir des niveaux d'énergie des dopants ionisés par l'effet de la température ou de la lumière).

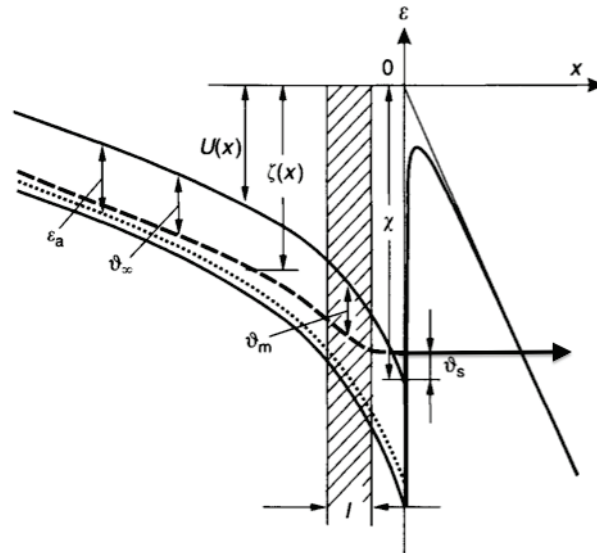
2.4.3 Pénétration de champ

Grâce à la théorie de pénétration de champ, Baskin et al. ont pu expliquer qualitativement les effets de saturation en émission de champ pour les semiconducteurs de type p et n via un modèle 2D appliqué à un demi-volume [34].

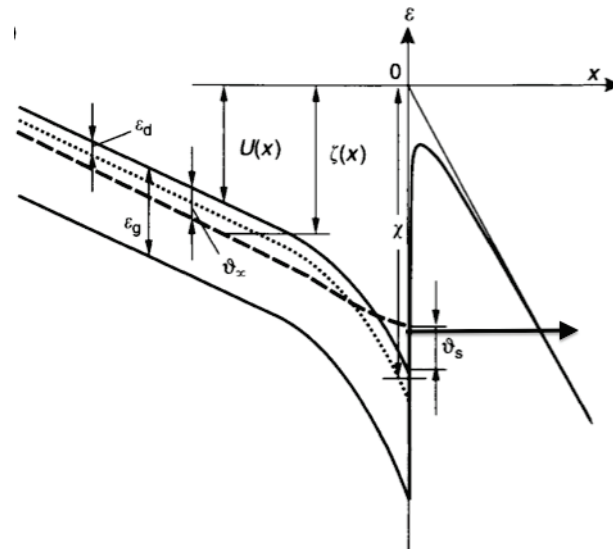
Bien que cette théorie ne soit pas complète et doit être adaptée à nos échantillons (recombinaisons non prises en compte, il est question de surfaces et non de pointes, approximation zéro courant ce qui n'est pas le cas en EC) elle offre néanmoins une très bonne base qualitative pour la compréhension des phénomènes que nous observerons.

Considérons la surface plane d'un semiconducteur extrinsèque, s'étendant de $x = -\infty$ à $x = 0$ et ayant une concentration arbitraire de dopants donneurs et accepteurs. Le contact entre le semiconducteur et le substrat est supposé assez éloigné de telle sorte que son influence sur les processus d'émission peut être négligée. On suppose également que la concentration de porteurs en un point quelconque du semiconducteur est donnée par le quasi-niveau de Fermi considéré identique pour les électrons et les trous. Enfin la résolution de ce problème est effectuée dans une approximation unidimensionnelle 1D.

Les diagrammes d'énergie de semiconducteurs de type n et p sont donnés sur la figure 2.14. On a $U(x) \equiv E_c(x)$ et $\zeta(x)$ comme étant respectivement les énergies du bas de la bande conduction et du quasi-niveau de Fermi. Ici, le courant émis provient essentiellement de la bande de conduction pour laquelle les états de surface ont été négligés. La densité de courant est alors donnée par l'équation (2.59) établie par Stratton [32].



(a) Type p. La zone hachurée correspond à la zone de déplétion entre la couche d'inversion (n) et le volume (p)



(b) Type n. La zone de déplétion se forme par la dégradation du nombre de porteurs entre le volume et la surface.

FIGURE 2.14: Diagramme d'énergie dans un semiconducteur soumis à un champ électrique intense. ($U(x) \equiv E_c(x)$)[29]

$$J_{e,c} = \begin{cases} \frac{e^3 F_s^2}{8\pi h \phi} \exp\left[-\frac{4}{3} \frac{\gamma}{F_s} \phi^{\frac{3}{2}} v(y)\right] \left[1 - \exp\left(-\frac{2\gamma}{F_s} \phi^{\frac{1}{2}} \theta_s\right)\right] \left(1 - \frac{2\gamma}{F_s} \phi^{\frac{1}{2}} \theta_s\right) & \theta_s > 0 \\ \frac{4\pi m e (kT)^2}{h^3} \exp\left[-\frac{4}{3} \frac{\gamma}{F_s} \chi^{\frac{3}{2}} v(y)\right] \exp\left(\frac{\theta_s}{kT}\right) & \theta_s < 0 \end{cases} \quad (2.59)$$

où χ est l'affinité électronique du matériau et F_s le champ électrique appliqué. $\theta_s(x)$ est la fonction caractérisant la position du bas de la bande de conduction par rapport au niveau de Fermi. $\phi = \chi - \theta_s$ est le travail de sortie, $\gamma = \frac{\sqrt{2m}}{e\hbar}$ et v et t sont les fonctions de Nordheim ayant pour argument $y = \frac{(e^3 F_s / 4\pi\epsilon_0)^{1/2}}{\phi} \left(\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 1}\right)^{1/2}$.

Dans la théorie de Baskin, $\theta = (E_c - \zeta)$ n'est plus simplement la fonction de pénétration de champ dans le semiconducteur pour les faibles courants comme dans la théorie de Stratton, cette équation doit être calculée en résolvant simultanément l'équation de Poisson (2.60) et celle de la densité de courant (2.61) :

$$\frac{d^2 E_c}{dx^2} = -\frac{4\pi e^2}{\epsilon} (n - p + N^- - N^+) \quad (2.60)$$

Les concentrations n , p et N^- , N^+ sont données par les équations (2.46) et (2.45) en remplaçant η par θ .

L'équation de densité de courant J traversant l'échantillon doit être égale à la densité de courant émis $J_{e,c}$ et vaut :

$$J = -(\mu_n n + \mu_p p) \frac{d\zeta}{dx} \quad (2.61)$$

Pour résoudre ces deux dernières équations, il faut alors prendre en considération les conditions aux limites suivantes :

$$\begin{cases} \left. \frac{E_c}{dx} \right|_{x \rightarrow -0} = eF(x)|_{x \rightarrow -0} = -\frac{eF_s}{\epsilon} \\ \left. \frac{E_c}{dx} \right|_{x \rightarrow -\infty} = \left. \frac{d\zeta}{dx} \right|_{x \rightarrow -\infty} = -\frac{J}{\mu_n n_\infty + \mu_p p_\infty} \end{cases} \quad (2.62)$$

On peut simplifier la résolution en introduisant un paramètre d'énergie sans dimension :

$$y(x) \equiv \frac{\theta(x)}{k_B T}$$

La densité des charges s'écrit alors : $\rho(y) = e(n - p - N_d^+ + N_a^-)$ et la densité effective $b(y) = n + \frac{\mu_p}{\mu_n} p$.

A partir des conditions de bords, on obtient pour $F(y)$, le champ à l'intérieur du semiconducteur :

$$e^2 F^2(y) - \frac{J^2}{\mu_n^2 b^2(y_\infty)} = \frac{8\pi e k_B T}{\varepsilon} [H(y) + G(y)] \quad (2.63)$$

avec :

$$H(y) = \int_{y_\infty}^y \rho(y) dy \quad (2.64)$$

$$G(y) = J \int_{y_\infty}^y \rho(y) \frac{dy}{e\mu_n b(y) F(y) - J} \quad (2.65)$$

où $y_\infty \equiv y(x)|_{x \rightarrow -\infty}$ et $y_s \equiv y(x)|_{x \rightarrow 0} = \frac{\theta}{k_B T}$.

Pour $x = 0$ on a alors :

$$\frac{e^2 F_s^2}{\varepsilon^2} - \frac{J^2}{\mu_n^2 b^2(y_\infty)} = \frac{8\pi e k_B T}{\varepsilon} [H(y_s) + G(y_s)] \quad (2.66)$$

A partir de ces équations, on peut alors trouver la dépendance du courant émis en fonction du champ électrique, de la température et des niveaux des dopants pour les deux types de semiconducteurs.

Afin de déterminer la distribution de charges d'espace, du champ électrique ainsi que la position du quasi-niveau de Fermi dans le semiconducteur, il faut déterminer la relation entre x et y :

$$x = k_B T \int_y^{y_s} \frac{e\mu_n b(y)}{e\mu_n b(y) F(y) - J} dy \quad (2.67)$$

• Faible courant : "Zero current approximation"

Quand le champ électrique est faible, on peut négliger le courant J à travers l'échantillon, dans ce cas, l'équation (2.63) devient :

$$\frac{e^2 F_s^2}{\varepsilon^2} = \frac{8\pi e k_B T}{\varepsilon} [H(y_s)]$$

En remplaçant $H(y_s)$ par sa valeur on obtient :

$$F_s^2 = 8\pi \varepsilon A K_B T \frac{2}{3} F_{3/2}(y_s) \quad (2.68)$$

Il y aura dégénérescence lorsque $\theta_s = 0$ soit $y = y_s$ et dans ce cas :

$$F \geq F_d \equiv 1.44 \times 10^6 \varepsilon^{1/2} \left(\frac{m_n}{m_e} \right)^{3/2} \left(\frac{T}{300} \right)^{5/4} \text{ V/cm} \quad (2.69)$$

Ce calcul montre que le champ F_d pour lequel il y a dégénérescence est inférieur à celui nécessaire à l'émission de champ. De ce fait, on peut considérer que l'émission de champ provient de la bande de conduction elle même dégénérée. On peut remarquer de cette dernière équation nous montre que le critère de dégénérescence ne dépend ni du type

de conduction ni des niveaux de dopants puisque dans ce cas la concentration des électrons près de la surface est indépendante de celle en volume.

En traçant les courbes FN à partir des équations (2.59) et (2.68) on obtient alors des droites. Dans l'approximation zéro courant, la distribution du champ électrique est obtenue à partir de la relation (2.67) et la concentration des électrons à partir de (2.46).

• **Courant non négligeable**

↔ **Type p** : Dans un semiconducteur de type p, le courant J à travers tout l'émetteur et celui émis J_e sont limités par les charges d'espace dans la zone de déplétion. Dans cette zone à conduction minimale, le niveau de Fermi se situe au milieu de la bande interdite. On a :

$$y(x) \equiv y_{m(\equiv \text{milieu})} = -\frac{E_g}{2k_B T} + \ln \sqrt{a}$$

avec $a = \left(\frac{\mu_p}{\mu_n}\right) \left(\frac{m_p}{m_n}\right)^{3/2}$ et la concentration effective des porteurs libres :

$$b_m \equiv b(y_m) = A\sqrt{\pi a} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right)$$

où $A = 2(k_B/2\pi\hbar^2)^{3/2}(m_n/m_p)^{3/4}$.

La position du niveau de Fermi et $b(y)$ sont reliés par la relation $J \propto b(y)\frac{d\zeta}{dx}$ et $b(y)$ est appelé densité effective des charges libres. Or $d\zeta/dx$ est maximal lorsque $y = y_m$ soit dans la zone de déplétion et, à la surface y_s et dans le volume y_∞ , $d\zeta/dx$ varie très peu. La position du quasi-niveau de Fermi est représentée figure 2.14a.

La valeur limite du courant est donnée par $J < e\mu_n b(y)F(y)$. On a $F(y) < F_s/\varepsilon$ et la densité peut s'écrire alors :

$$J < e\mu_n b(y_m) \frac{F_s}{\varepsilon} = 2e\mu_n N_c \sqrt{a} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \frac{F_s}{\varepsilon} = J^{lim} \quad (2.70)$$

Lorsque le champ électrique interne augmente, la mobilité des porteurs libres est réduite [27]. Cette diminution peut être estimée par $\mu(F) = \mu_0(F_0/F)$ lors de la transition vers la zone de saturation ($F_0 \sim 10^3 - 10^4$ V/cm). Alors, la densité du courant de saturation est indépendante du champ électrique et est donnée par :

$$J^{lim} = 2eN_c \sqrt{a} [\mu_0 F_0] \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \quad (2.71)$$

En utilisant la relation (2.70), on peut obtenir la relation importante entre la densité de courant saturée et la température :

$$\frac{d(\ln J^{lim})}{d(1/k_B T)} \approx -\frac{E_g}{2} \quad (2.72)$$

Ce résultat nous montre le rôle important de la génération des porteur dans la zone de déplétion ainsi que la haute sensibilité de celle-ci à la température et à la lumière.

↔ **Type n** Un semiconducteur de type n dans un champ électrique élevé a une structure différente de celle d'un type p dans la région de charges d'espace. Dans un semiconducteur de type n , la concentration des porteurs libres diminue progressivement depuis la surface alors que dans un type p , une zone de déplétion est formée directement après la couche d'inversion près de la surface. Dans ce cas et contrairement au type p , le courant de saturation dépend énormément de la concentration des impuretés.

Dans un type n , la densité de courant de diffusion le long de l'émetteur est importante en comparaison de la densité totale. Dans ce cas, la fonction $H(y)$ devient négligeable et c'est la fonction $G(y)$ qui domine l'équation (2.66). La condition de validité de la négligence ou non du courant est donnée par :

$$\frac{e^2 F_s^2}{\varepsilon^2} \gg \frac{J^2}{\mu_n^2 n_\infty^2}$$

On a donc pour la densité de courant de saturation :

$$J^{lim} = \frac{eF_s}{\varepsilon} \mu_n n_\infty \quad (2.73)$$

Cette relation montre que la densité du courant de saturation est proportionnelle à la concentration des porteurs libres n_∞ dans le volume donnée par (2.45) et on a :

$$\frac{d(\ln J^{lim})}{d(1/k_B T)} \approx -\frac{|E_d|}{2} \quad (2.74)$$

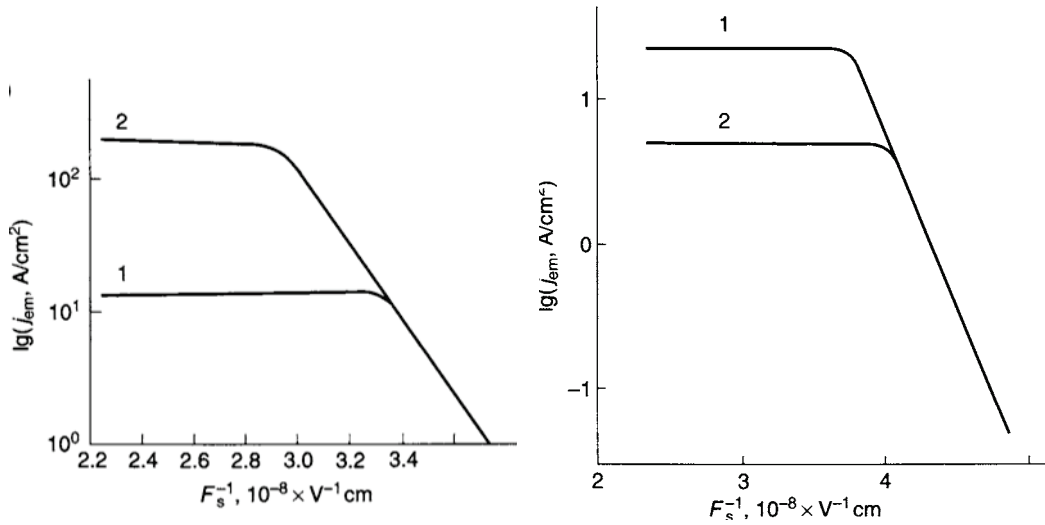
Or, puisque $|E_d| \ll E_g$, la dépendance de la densité de courant en fonction de la température pour un semiconducteur de type n est beaucoup plus faible que celle pour un type p .

• Simulations numériques

La figure 2.15 présente les résultats de Baskin [34] obtenus sur le Ge de type p (2.15a) et le silicium de type n (2.15b). Ces figures résultent de l'intégration numérique de l'équation obtenue à partir de (2.60) et (2.61) et ne prennent pas en compte les processus de génération-recombinaison :

$$\frac{dE}{dy} = \frac{4\pi e}{\varepsilon} \frac{k_B T \rho(y)}{F(y) - J/\mu_n b(y)} \quad (2.75)$$

Sur la figure 2.15a, Baskin a considéré deux cas afin d'illustrer l'effet de la variation de la mobilité μ sur le courant de saturation en fonction du champ électrique interne tels que :



(a) *Ge type p.* Les courbes 1 et 2 correspondent à des valeurs différentes de la mobilité en fonction du champ.

(b) *Si type n.* Les courbes 1 et 2 correspondent à différentes valeurs de dopage : $N_d(1) = 2.10^{12} \text{ cm}^{-3}$, $N_d(2) = 8,5.10^{12} \text{ cm}^{-3}$

FIGURE 2.15: Densité de courant émis en fonction du champ électrique appliqué pour du p-Ge et du n-Si

$$\mu_n(1) = \begin{cases} \mu_n(0) & F < 10^2 \text{ V/cm} \\ \mu_n(0) \left(\frac{10^2}{F}\right)^{1/2} & 10^2 < F < 10^4 \text{ V/cm} \\ \frac{\mu_n(0)}{10} \left(\frac{10^4}{F}\right)^{1/2} & F \geq 10^4 \text{ V/cm} \end{cases}$$

$$\mu_n(2) = \begin{cases} \mu_n(0) & F < 10^2 \text{ V/cm} \\ \mu_n(0) \left(\frac{10^2}{F}\right)^{1/2} & F > 10^2 \end{cases}$$

La transition vers la zone de saturation commence pour une tension plus élevée dans le deuxième cas et le courant de saturation est plus grand d'un ordre de grandeur. Cependant les valeurs du courant de saturation calculées sont plus faibles que celles mesurées de 2-3 ordres de grandeur.

Dans le cas du silicium de type n, la figure 2.15b montre la forte dépendance du courant de saturation en fonction de la concentration des dopants. La courbe 1 correspond à $N_d = 2.10^{12} \text{ cm}^{-3}$ et pour la courbe 2 $N_d = 8,5.10^{12} \text{ cm}^{-3}$.

Dans le modèle de Baskin, le calcul montre que la pénétration de champ dans les semiconducteurs (quelques mm dans la zone de saturation) est très large par rapport au rayon de l'extrémité de l'émetteur. Ainsi, la théorie développée à 1D ne peut être utilisée pour estimer des valeurs quantitatives de la zone de saturation d'un émetteur réel. De

plus, l'effet des états de surfaces et ici négligé et le quasi-niveau de Fermi est supposé le même pour les électrons et les trous ce qui n'est pas le cas dans la réalité. D'autre part, ce modèle ne considère pas la région III présente dans la caractéristique courant-tension des semiconducteurs et la possibilité d'avalanche dans cette région.

Même si l'analyse de Baskin basée sur une théorie 1D est qualitativement correcte et permet un calcul quantitatif de la région de saturation pour les deux types de semiconducteurs, une théorie plus raffinée tenant compte de la forme géométrique de l'émetteur et de tous les effets ici négligés est requise.

2.4.4 Distribution en énergie des électrons

En plus de la caractéristique IV, Stratton a également travaillé sur la distribution en énergie des électrons émis par un semiconducteur [39]. Pour des électrons émis depuis la bande de valence il a déterminé la relation suivante :

$$\frac{dJ_{e,v}}{dE} = B \exp(c_v E_v) [1 - \exp(-\frac{m_p}{m} c_v E_v)] \quad (2.76)$$

Et pour des électrons émis depuis la bande valence, on a :

$$\frac{dJ_{e,c}}{dE} = \begin{cases} \frac{A \exp c_1 (E - \theta)}{1 + \exp (E_c - \theta)/k_B T} \left[1 - \exp \frac{m_n}{m} c_1 E_c \right] & \theta > 0 \\ \frac{A' \exp c_0 E}{1 + \exp (E_c - \theta)/k_B T} \left[1 - \exp \frac{m_n}{m} c_1 E_c \right] & \theta < 0 \end{cases} \quad (2.77)$$

où A , A' , B , c_v , c_0 et c_1 sont des constantes pour un champ électrique donné et θ la fonction introduite en (2.59).

La TED est généralement composée d'un seul pic attribué à la bande de conduction. On pourrait s'attendre en principe à la présence de 3 pics provenant des bandes de valence, conduction et des états de surface (figure 2.16a).

Néanmoins, aucune mesure n'a encore montré l'existence de ces 3 pics. Dans le cas spécifique du *Ge* (100), par exemple, l'émission de la bande de valence devient plus probable que celle de la bande de conduction et Modinos [16] et al. ont montré que le pic mesuré provient des électrons émis de la première bande. Mais, dans une autre expérience, pour cette même structure, deux pics ont pu être mesurés, celui de la bande de valence et un autre issu de la bande des états de surface [40].

En regardant les distributions en énergie mesurées, Arthur a observé un élargissement du côté des hautes énergies [41]. Des travaux [31, 38] ont attribué cette largeur à l'émission d'électrons chauds. Arthur rejeta cette hypothèse qui ne peut, selon lui, expliquer la largeur des distributions observées pour des champs électriques faibles. Il a considéré que cette largeur était due à la présence d'un deuxième pic provenant de la surface et qui peut être réduit par lavage de l'émetteur.

Sur une pointe de GaAs calée à 1.4eV (énergie du gap par rapport au niveau de Fermi), Kalganov et al. [42] n'ont mesuré qu'un seul pic attribué à la bande de valence et ce, même

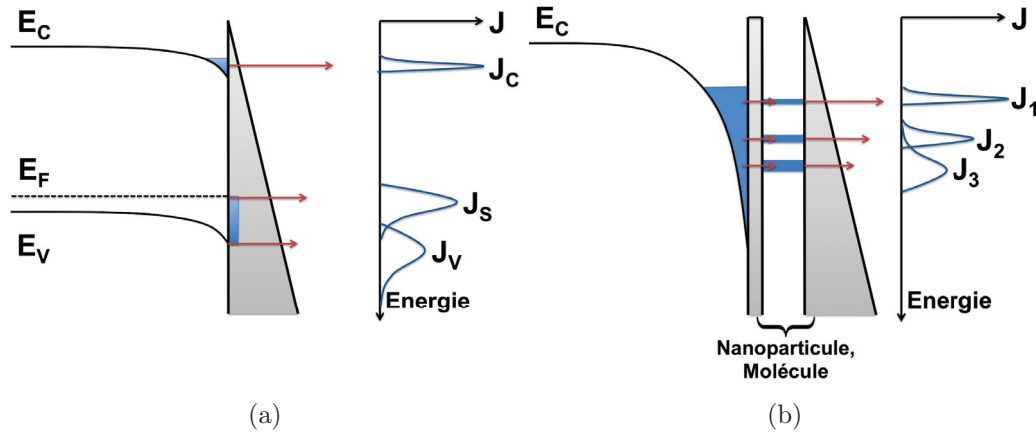


FIGURE 2.16: a) Schéma descriptif de la contribution des courants de la bande de conduction, de valence et des états de surface dans l'émission de champ d'un semiconducteur de type p. b) Une molécule ou nanoparticule à l'extrémité d'un émetteur peut être à l'origine de pics multiples en agissant comme une boîte quantique et fausse ainsi l'interprétation de l'origine des pics à partir du semiconducteur.

après plusieurs heures de désorption de champ et pour plusieurs directions de l'émetteur. Le pic de la bande de conduction n'a pu être mesuré selon eux en raison de la trop faible concentration de porteurs. Dans un autre travail, ces mêmes auteurs ont montré que la structure fine du seul pic en énergie mesuré pour le Ge était lié à la bande des états de surface [43].

Des mesures sur le Si [44] ou plus récemment le ZnO [45] ont montré la présence de deux pics attribués aux bandes de conduction et de valence puisqu'ils étaient séparés d'une valeur équivalente celle du gap des émetteurs mais sans aucune preuve ou explications supplémentaires.

Il faut également noter que toutes ces mesures sont difficilement reproductibles et ne prennent pas en compte la présence éventuelle de nanoparticules étrangères (adsorbats, molécules type Oxygène, Azote ou Eau présents dans les systèmes expérimentaux même sous ultra-vide) pouvant se greffer au niveau de l'émetteur et induisant le cas échéant des pics multiples en agissant comme des boîtes quantiques (figure 2.16b). La détermination de l'origine des électrons émis dans un semiconducteur peut donc s'avérer ardue et est propre à la configuration et à l'état de chaque matériau.

2.4.5 Représentation du système par les lignes de charge

Une façon qualitative et immédiate d'appréhender le comportement FN d'un semiconducteur en fonction de différents paramètres est la représentation des lignes de charges. Sur la figure 2.17 nous avons représenté le schéma électrique correspondant à notre configuration ainsi que les équations correspondantes. Les deux paramètres importants ici sont le courant de la diode inverse I_D et le courant d'émission I_{FN} . La figure 2.18a représente les tracés de ces courants avec les tensions correspondantes. Le point de fonctionnement du circuit est alors donné par l'intersection des courbes de courant soit $I_D = I_{FN}$.

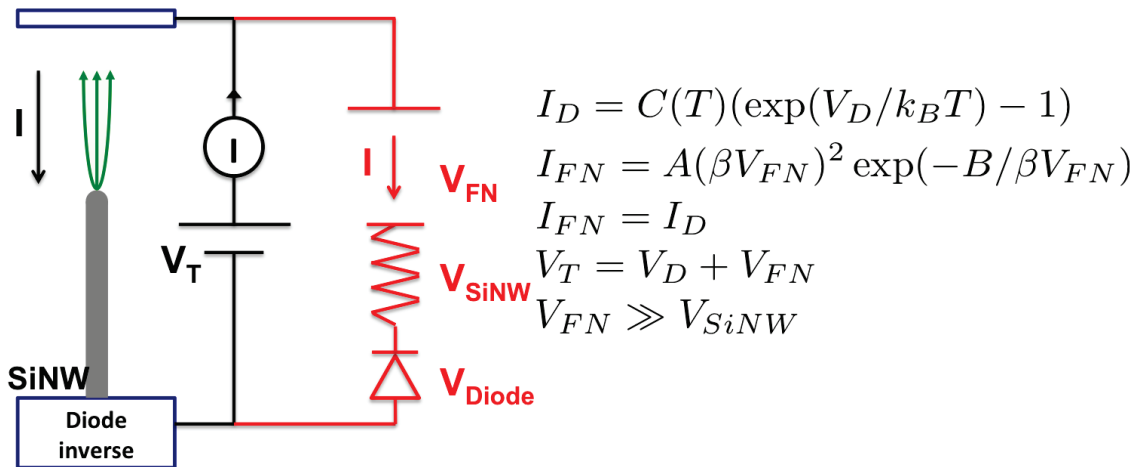


FIGURE 2.17: Schéma électronique de notre montage et équations associées. V_D, I_D : tension sur la diode et courant associé, V_{FN}, I_{FN} : tension d'EC et courant associé, V_T : tension totale.

Cette représentation simpliste n'en n'est pas moins complète. Elle permet de remonter directement à l'évolution du courant à travers le nanofil I_D et à la chute de tension interne (voir chapitre 3), $V_T - V_{FN} = \Delta V$, en fonction de plusieurs paramètres. Par exemple, si on augmente la tension appliquée sur l'échantillon (figure 2.18b), cela revient à translater la courbe I_{FN} et l'évolution du point de fonctionnement nous indique directement que l'on doit s'attendre à ce que le courant I_D augmente ainsi que ΔV .

Si l'on augmente le nombre de porteurs (figure 2.18c), par exemple en élevant la température, alors I_D est amplifiée et on voit immédiatement que ΔV diminue.

Dans le cas où le facteur d'amplification β viendrait à changer (figure 2.18d), comme lors de l'ajout d'adsorbant, cela se manifesterait généralement par un changement de I_{FN} induisant une augmentation du courant et de la chute de tension interne.

Nous invitons donc le lecteur à venir se référer à cette représentation tout au long de la lecture de ce manuscrit afin de mieux comprendre encore les différentes évolutions de nos mesures.

2.5 Conclusion

Si la théorie de l'émission de champ pour un métal est relativement simple et connue, celle des semiconducteurs s'avère beaucoup plus complexe de part sa dépendance de nombreux paramètres physiques (courbures des bandes d'énergie, pénétration de champ électrique, états de surface ...). L'ensemble de ces paramètres conduit alors aux caractéristiques IV non-linéaires dans ces matériaux.

Bien que les travaux passés et actuels sur ces types de matériaux laissent tendre à la conclusion que l'émission de champ des semiconducteurs est qualitativement comprise, aucune de ces recherches ne conduit à des valeurs quantitatives correctes.

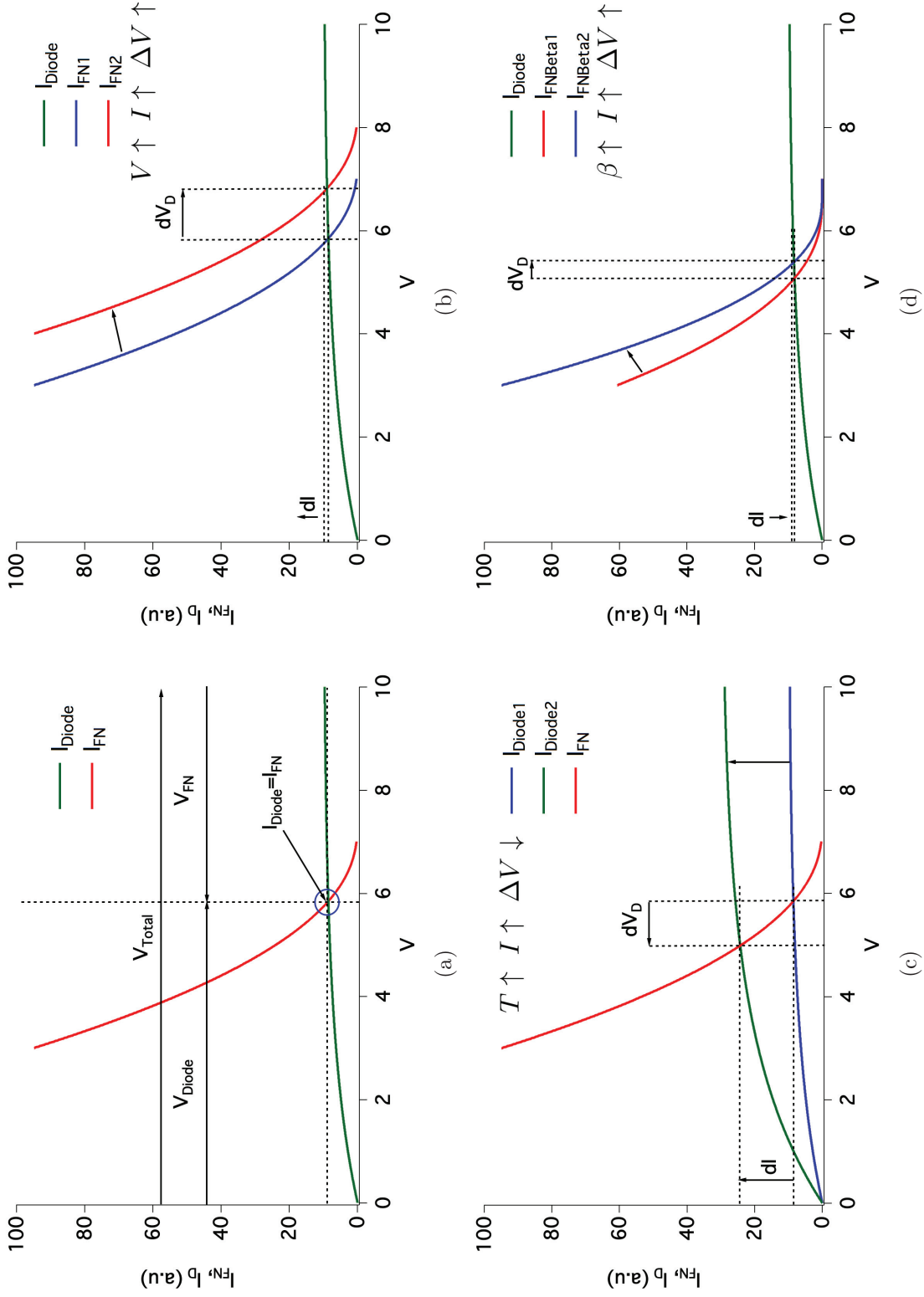


FIGURE 2.18: a) Représentation des lignes de charge et du point de fonctionnement. Evolution du point de fonctionnement en fonction de b) la tension totale appliquée, c) la température, d) du changement de facteur d'amplification β .

Références du Chapitre 2

- [1] RW. Wood. A new form of cathode discharge and the production of x-rays, together with some notes on diffraction. preliminary communication. *Physical Review I*, 5 :1–10, 1897.
- [2] EW. Müller and TT. Tsong. *Field ion microscopy : principles and applications*. American ELsevier Pub. Co., 1969.
- [3] GJ. Van Oostrom. *Van Oostrom Ionization Manometer*, May 1966.
- [4] NS. Xu, J. Chen, and SZ. Deng. Field emission display using nanowire field emitters. *Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC), 2012 25th International*, 2012.
- [5] J. Xu, Y. Zhang, S. Deng, J. Chen, and N. Xu. 10 inch screen printed zno nanowire cold cathode for flat panel light source. *Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC), 2013 26th International*, 2013.
- [6] YH. Song, JW. Kim, JW Jeong, JT. Kang, S. Choi, KE. Choi, and SJ. Ahn. Development of fully vacuum-sealed x-ray tubes with carbon nanotube field emitters. *Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC), 2012 25th International*, 2012.
- [7] YC. Kim, IH. Kim, SH. Park, TW. Jung, DY. Kim, and IT. Han. Development of backlight and x-ray source based on printed carbon nanotube field emitters. *Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC), 2012 25th International*, 2012.
- [8] P. Hommelhoff, C. Kealhofer, and MA. Kasevich. Ultrafast electron pulses from a tungsten tip triggered by low-power femtosecond laser pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 97 :247402, 2006.
- [9] R. Gomer. *Field Emissions and Field Ionization*. American Institute of Physics, 1993 edition, December 1992.
- [10] R. Resta. Thomas-fermi dielectric screening in semiconductors. *Phys. Rev. B*, 16 :2717, 1977.
- [11] G. Wentzel. Eine verallgemeinerung der quantenbedingung fur die zwecke der wellenmechanik. *Z. Physik*, 38 :518–529, 1926.
- [12] HA. Kramers. Wellenmechanik und halbzahlige quantisierung. *Z. Physik*, 39 :828–840, 1926.
- [13] L. Brillouin. La mécanique ondulatoire de schrödinger : une méthode générale de résolution par approximations successives. *CRAS*, 183 :24–26, 1926.
- [14] LW. Nordheim. The effect of the image force on the emission and reflection of electrons by metals. *Proceedings Of The Royal Society A*, 121 :626–639, 1928.
- [15] R.E. Burgess, H. Kroemer, and J.M. Houston. Corrected values of fowler-nordheim field emission functions $v(y)$ and $s(y)$. *Physical Review*, 90 :515, 1953.
- [16] A. Modinos. *Field, Thermionic, and secondary electron Emission spectroscopy*. Plenum Press, NY, 1984.
- [17] M. Choueib. *Etude des propriétés physiques de nanofils individuels de Carbure de Silicium par émission de champ*. PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, juillet 2009.
- [18] RD. Young. Theoretical total-energy distribution of field-emitted electrons. *Phys. Rev.*, 113 :110, 1959.
- [19] JW. Gadzuk and EW. Plummer. Field emission energy distribution (feed). *Review of Modern Physics*, 45 :487, 1973.
- [20] P. Vincent. *Synthèse, caractérisation et étude des propriétés d'émission de champ de nanotubes de carbone*. PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, Septembre 2002.
- [21] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 1953.
- [22] NW. Ashcroft and ND. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, Fort Worth, 1976.

- [23] O. Bonnaud. *Physique des semiconducteurs et dispositifs*. Institut d'électronique et de télécommunications de Rennes, juin 2003. URL http://reglisse.bretagne.ens-cachan.fr/pdf/mecatronique/pdfge/DocumentsPedagogiques/PhysiqueSC_Bonnaud2003.pdf. Cours en ligne.
- [24] I. Tamm. Über eine mögliche art der elektronenbindung an kristalloberflächen. *Z. Physik*, 1 :733–746, 1932.
- [25] Z. Zhang and JT. Yates. Band bending in semiconductors : Chemical and physical consequences at surfaces and interfaces. *Chemical Reviews*, 112 :5520–5551, 2012.
- [26] H. Mathieu. *Physique des semiconducteurs*. Dunod, Paris, 2004.
- [27] SM. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley Interscience, New-York, 1969.
- [28] CT. Sah, RN. Noyce, and W. Shockley. Carrier generation and recombinaison in p-n junction and p-n junction characteristics. *Proc. IRE*, 45 :1228, 1957.
- [29] GN. Fursey. *Field Emission from Semiconductors in : Field Emission in Vacuum Microelectronics*. Microdevices. Springer US, 2005.
- [30] IL Sokolskoya and GP. Shcherbakov. Study of stronf field on field-electron emitters of cds crystal. *Fiz. Tverd. Tela*, 31 :167, 1961.
- [31] IL. Sokolskoya and GP. Shcherbakov. Nonlinearity of the current-voltage characteristics of field emitter form cds single crystals. *Fiz. Tverd. Tela*, 4 :44–51, 1962.
- [32] R. Stratton. Field emission von halbleitem. *Proc. Phys. Soc. B68*, 6 :746–756, 1955.
- [33] J.R. Arthur. Photosensitive field emission from p-type germanium. *Applied Physics*, 36 :3221, 1965.
- [34] LM. Baskin, OI. Lvov, and GN. Fursey. General features of field emission from semiconductors. *Physica Status Solidi B*, 47 :49–62, 1971.
- [35] U. Apker and EA. Taft. Field emission from photoconductors. *Phys. Rev.*, 88 :1037–1038, 1952.
- [36] H. Neumann. Field emission from silver-doped cadmium antimonide. *Z. Naturforsch. 23a*, 8 :1240, 1968.
- [37] GN. Fursey, IL Sokolskoya, and VG. Ivanov. Field emission from p-type germanium. *Phys. Statut Solidi B*, 22 :39–46, 1967.
- [38] MI. Elinson, AG. Zdan, VF. Krapivin, ZhB. Lipkovskii, VN. Lutskii, and VB. Sandormirskii. The theory of "non contact" emission of hot electrons from semiconductors. *Radiotekhnika Elektronika*, 10 :1288, 1965.
- [39] R. Stratton. Energy distributions of field emitted electron. *Phys. Rev.*, 135 :A794, 1964.
- [40] WB. Shepherd and WT Peria. Observation of surface-state emission in the energy distribution of electrons field-emitted from (100) oriented ge. *Surface Science*, 38 :461–498, 1973.
- [41] J.R. Arthur. Energy distribution of field emission from germanium. *Surface Science*, 2 :389–395, 1964.
- [42] VD. Kalganov, NV. Mileshkina, and EV. Ostroumova. Tunneling emission of electrons from semiconductors valence bands in high electric fields. *Semiconductors*, 40 :1036–1042, 2006.
- [43] T. Deck, VD. Kalganov, NV. Mileshkina., and A. Moscardini. Field electron-spectroscopy of the ge(100) plane. *Physics of Low-Dimensional Structures*, 5-6 :187–194, 1998.
- [44] AM. Russel and E. Litov. Observation of the band gap in the energy distribution of electrons obtained from silicon by field emission. *Applied Physics Letters*, 2 :64, 1962.
- [45] A. Al-Tabbakh, Mahendra A. More, Dilip S. Joag, Niranjan S. Ramgir, Imtiaz S. Mulla, and Vijaya-mohan K. Pillai. Energy analysis of field emitted electrons from a zno tetrapod. *Applied Physics Letters*, 90 :162102, 2007.

Chapitre 3

Emission de champ à partir de SiNWs

3.1 Introduction

Comme indiqué dans le chapitre 2, les caractéristiques de la courbe courant-tension de semi-conducteurs diffèrent grandement de la théorie standard de Fowler-Nordheim (FN) appliquée aux métaux. Au lieu d’avoir un comportement exponentiel, le courant I montre un phénomène de saturation en fonction de la tension appliquée V . Cette saturation elle-même devrait dépendre de plusieurs paramètres tels que type de dopants et leur niveau d’énergie, la température, la qualité du cristal et l’état de la surface [1]. Des études précédentes, menées dans l’équipe entre 2009 et 2011 sur des nanofils de SiC, ont montré des phénomènes de saturation sur une grande gamme de tension après des traitements de surface [2–4]. Cette saturation, stable en courant, présentait une forte sensibilité à la température et à la lumière, faisant ainsi de ces émetteurs des dispositifs intéressants pour des sources d’électrons pulsées par laser ou en tant que photodétecteurs. Cependant, ces travaux exploratoires ne proposaient qu’une explication qualitative de l’origine de ce palier de saturation. Ces travaux ont été poursuivis par la suite dans notre équipe sur des SiNWs et ont permis d’aboutir à une explication complète du phénomène [5], ils coïncident avec le début de nos travaux présentés ici.

C’est dans ce contexte que s’appuie ce travail de thèse. Nos nanofils de Silicium (SiNWs) ont l’avantage de pouvoir être produits en masse, ils présentent une grande qualité cristalline et montrent des paliers de saturation beaucoup plus prononcés que dans le cas du SiC que l’on ne retrouve pas dans la littérature. Notre but au début de cette thèse, a donc été d’explorer et d’approfondir les mesures de Choueib et al. [5] dans l’obtention de mesures du courant sans fuites de surfaces et des TEDs associées, types de mesures peu présentes dans la littérature liée à l’émission de champ. Il s’agit de poser des bases solides pour, dans le futur, pouvoir développer un modèle théorique sur le transport dans ces échantillons (en 3D pour un dopant connu) en vue d’élaborer des échantillons adaptés à la mise au point de cathodes toujours plus performantes.

En partant de l’étude des caractéristiques courant-tension-température (I - V - T) de nos échantillons, nous montrerons comment un chauffage par laser de ceux-ci nous permet de remonter à une estimation de la concentration des dopants et du temps de vie des porteurs,

limités par les recombinaisons de surface. Nous montrerons également que la conductivité peut être contrôlée sur 2 ordres de grandeurs via des cycles de désorption/passivation sous hydrogène. Nous mettrons alors en évidence le rôle des liaisons pendantes à l'interface Si/SiO_2 dans le courant de fuite et les caractéristiques EC des SiNWs.

3.2 Saturation et chute de potentiel

3.2.1 Modèle de la jonction pn

En émission de champ, le phénomène de saturation se produit théoriquement et expérimentalement lorsque le matériau est dopé p ou faiblement dopé n . Cela se manifeste par une non-linéarité dans les FN, i.e. le tracé de $\log(I/V^2)$ en fonction de $1/V$. Comme nous l'avons vu lors du chapitre 2 une première explication de ce comportement fut donnée par Arthur [6] puis Baskin [7]. Ce modèle décrit comment l'émission est régie par l'apparition d'une zone de déplétion (de largeur W) à l'extrémité du fil et est présenté figure 3.1a.

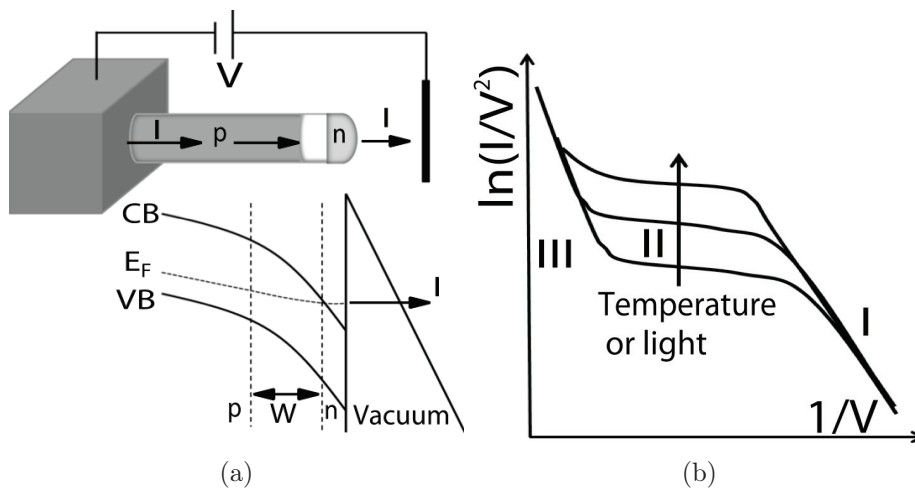


FIGURE 3.1: *Jonction pn interne d'un SiNWs lors d'une émission de champ : a) Géométrie du système et diagramme d'énergie potentiel correspondant. Une zone de déplétion W se forme derrière une poche d'électrons (n) située dans la bande de conduction. b) Schéma de la courbe théorique de Fowler-Nordheim montrant les 3 régimes de courant ainsi que l'influence de la température et de la lumière [5].*

Une version légèrement modifiée du modèle de Baskin permet néanmoins de mieux décrire les trois régimes de courant-tension identifiés sur la figure 3.1b [5] :

- Dans la région I de champ faible, l'émission est produite par les porteurs minoritaires issus de la bande de conduction. La courbe $I(V)$ correspondante est linéaire et se comporte de façon similaire à un métal.
- Dans la région II, le champ est assez intense pour induire une zone d'inversion de type n au niveau de l'apex. L'augmentation de la tension qui suit conduit à une pénétration profonde du champ dans l'émetteur en raison de la concentration limitée de porteurs. Il y a alors apparition d'une région de charges d'espace (SCR)

entre le volume de type p et la surface devenue de type n : on peut alors assimiler cette configuration à une jonction pn en polarisation inverse (figure 3.1a). La chute de tension interne associée, ΔV , peut être directement mesurée par l'analyseur en énergie électronique comme nous le verrons ensuite [3, 4, 6]. Le palier de saturation associé à cette région dans les courbes IV est le plus intéressant car la majorité du courant est issue du processus de génération-recombinaison (GR) des porteurs et est par conséquent très sensible à la lumière et à la température. La densité de courant y est beaucoup plus faible que dans les métaux mais le courant y est beaucoup plus stable. Cela vient en partie de la zone de déplétion au sein de la jonction pn qui minimise les mouvements des porteurs et augmente la tension interne.

Ces processus sont à l'origine de la légère pente dans le palier de saturation FN tout comme dans le tracé d'une jonction pn en polarisation inverse (figure 2.10, page 76). On pourra noter que l'utilisation en EC de matériaux covalents tels que le silicium, permet également de contribuer à la stabilité du courant dans la région II car ils sont moins sensibles à l'absorption de gaz, principale cause de l'instabilité en EC.

- Enfin, la région III a été attribuée à des phénomènes d'avalanche durant lesquels le champ interne devient assez grand pour ioniser la SCR. Mais comme nous le verrons ensuite, cette dernière interprétation peut être revisitée dans le cas de SiNWs à faible concentration de porteurs.

3.2.2 Quid de nos échantillons ?

Durant ces travaux, nous avons étudiés des échantillons de différentes longueurs mais de diamètres proches. Tous ont été désorbés au TEM par la technique indiquée dans la partie 1.5.4. De ce fait, ils ont une terminaison sans catalyseur clairement définie. Ils présentent une grande qualité cristalline, sans défaut structuraux, ce qui explique leur bonnes propriétés électriques. Nous présentons ici les résultats obtenus sur 3 nanofils dont les dimensions sont regroupées dans le tableau 3.1.

Dénomination	longueur (μm)	diamètre (nm)
NW1	14	61
NW2	11.5	92
NW3	4.2	80

Tableau 3.1: Dimensions des 3 nanofils étudiés durant ces travaux.

Après avoir disposés les échantillons dans le système sous un vide poussé ($\sim 10^{-10} Torr$), les premières mesures donnent des tracés FN quasi linéaires (figure 3.2) dûs à un courant de fuite provenant de la présence d'une couche physisorbée se créant lors de l'exposition à l'air de l'échantillon après la désorption TEM le long de l'échantillon en plus de la couche de SiO_2 natif au niveau de l'apex. L'observation du diagramme d'émission de champ nous montre alors des instabilités se traduisant, par exemple, par l'apparition puis la disparition répétitives de plusieurs zones d'émission. Cette instabilité se traduit également par une mesure très bruitée et instable du courant. Un recuit de quelques minutes à une température comprise entre $400^\circ C$ et $500^\circ C$ permet alors de nettoyer in-situ la surface de l'échantillon des contaminants. On obtient alors un diagramme d'émission stable et uniforme ainsi qu'une stabilité du courant essentielle pour nos mesures. Après ce recuit, les

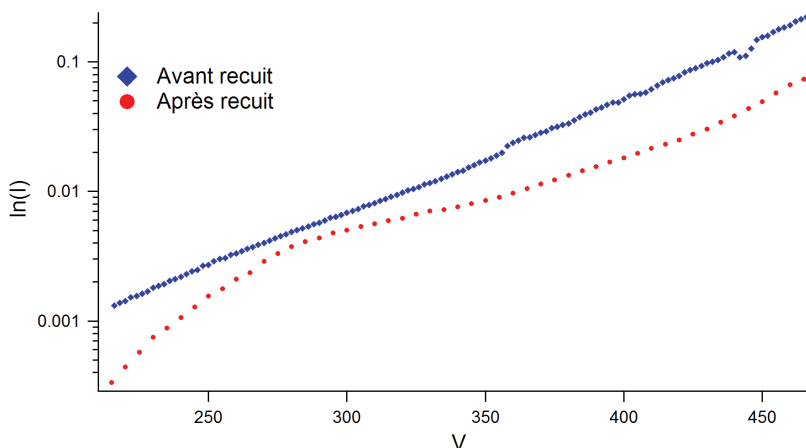


FIGURE 3.2: Evolution du tracé $I(V)$ avant et après recuit pour un nouvel échantillon. Avant recuit, les adsorbats en surface provoquent un courant de fuite induisant un comportement quasi linéaire du FN. Après recuit, on voit l'apparition d'un plateau de saturation.

échantillons ont alors montré une caractéristique FN non linéaire, avec une forte saturation, attendue pour des émetteurs dopés p en émission de champ (figure 3.2). Il faut néanmoins préciser que même à une pression de $\sim 10^{-10}$ Torr, la réabsorption d'impuretés diffusant jusqu'à à l'apex et perturbant l'émission et les TEDs associées (cf. 4.4, page 128) était hélas un problème récurrent.

Bien que le protocole de synthèse de nos échantillons n'inclut pas de dopant, ces résultats indiquent donc clairement que **nos nanofils sont dopés p** . Ce dopage non intentionnel peut être attribué aux atomes ou clusters d'or catalytique utilisé lors de la croissance des fils. En effet, il a été montré que l'or pouvait induire un dopage de type p dans les niveaux profonds de nanofils de silicium [8, 9].

Ainsi, la configuration de notre fil sous émission de champ est bien semblable à celle d'une jonction pn (figure 3.1a) : une zone n , induite par la couche d'inversion apparaît au niveau de l'apex, elle est suivie d'une zone à faible concentration de porteurs, la SCR, et on retrouve ensuite une zone p correspondant au type intrinsèque du fil.

3.2.3 Distribution en énergie et chute de potentiel

• Distribution en énergie

Nous avons évoqué ci-avant que la chute de tension ΔV à travers le nanofil pouvait être mesurée à partir de la distribution énergétique totale des électrons (TED). Grâce à la mesure des TEDs (figure 3.3), nous pouvons donc remonter à la valeur du niveau de Fermi à l'apex du nanofil selon :

$$E_F^* = E_F - \Delta V \quad (3.1)$$

on a $E_F \equiv V_A$, la tension appliquée sur l'échantillon et E_F^* la position du pic de TED mesurée. Ainsi, tracer $I(\Delta V)$ équivaut à une mesure de transport "deux points" polarisée avec un contact direct d'un seul côté, l'autre pôle servant d'anode d'extraction (figure 3.4).

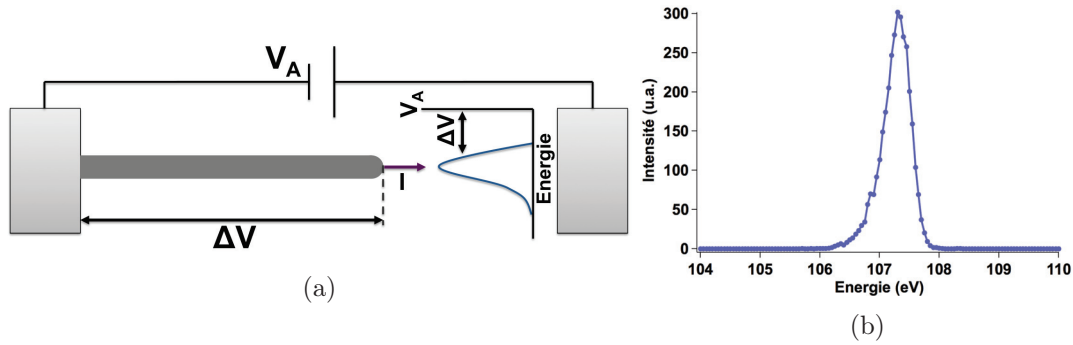


FIGURE 3.3: a) Schéma de la mesure de chute de tension sur notre échantillon, la configuration est équivalente à une mesure 2 points. La position du pic de la TED nous permet de remonter à la chute de tension le long du nanofil. b) Exemple de TED. [4].

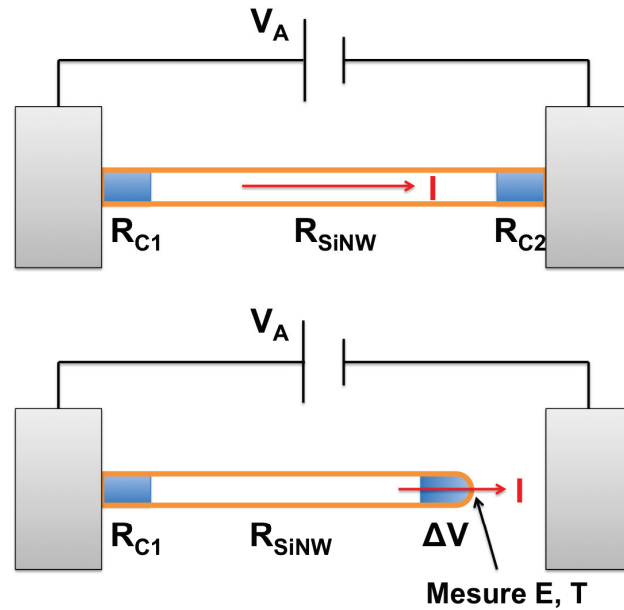


FIGURE 3.4: Comparaison entre une mesure 2 points et notre configuration

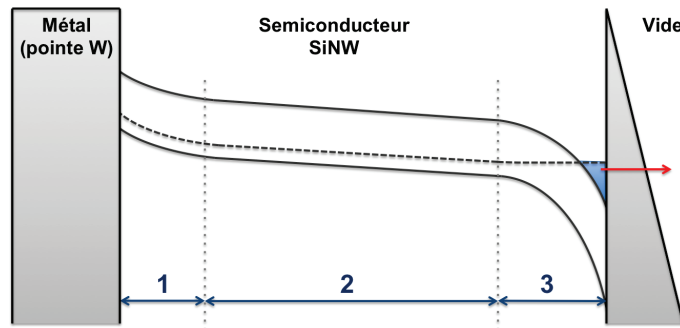


FIGURE 3.5: Schéma représentatif de la chute de potentiel dans un SiNW. On peut observer 3 régions comprenant la barrière de Schottky au contact avec le métal (1), la chute résistive le long du fil (2) et une chute due à la pénétration de champ à l'apex du nanofil [2].

Comme nous l'avons vu à la fin du chapitre 2, la détermination de l'origine du pic de TED n'est pas évidente. Dans leurs travaux sur le *Si* et *SiC* Choueib et al.[2–4] ont montré, en se basant sur les modèles de pénétration de champ de Baskin [7] et de distribution en énergie de Stratton [10], que la bande de conduction était dégénérée sous la surface pour les valeurs du champ électrique nécessaire à l'EC. Les électrons émis depuis la poche d'inversion sous la surface sont donc issus de la bande de conduction.

• Origine de la chute de potentiel

En première analyse, la chute de tension mesurée dans les nanofils peut être attribuée aux trois zones décrites sur la figure 3.5 : (1) la résistance de contact et/ou la barrière de Schottky au contact de la pointe, (2) la résistance ohmique le long du nanofil et (3) la zone de déplétion au bout du fil due à la pénétration de champ. Les limites de ces trois régions ne sont pas clairement définies et la chute de tension est considérée pour le nanofil tout entier. Intéressons nous à la contribution de ces régions :

- Zone 1 : Le contact dans cette zone est de type Schottky. Or d'après l'équation (2.58) nous donnant la largeur W de la zone de déplétion dans la barrière de Schottky ($W \propto \sqrt{\psi - V}$), une chute de tension de dizaines de volts rend celle-ci transparente (On a $\psi < \chi_{Si} = 4.05eV$ et V peut aller jusqu'à 100eV dans notre cas) : on peut considérer la résistance de contact comme négligeable.
- Zone 2 : La chute de tension dans cette zone qui peut être due à une résistance ohmique très important du nanofil ne peut expliquer la saturation dans notre cas. La forte déviation des courbes de Fowler-Nordheim ne peut être justifiée par une chute de tension additionnelle le long du nanofil. Ceci est montré figure 3.6 sur laquelle nous avons tracé une courbe de Fowler-Nordheim à température ambiante pour le nanofil NW2 et également la courbe de Fowler-Nordheim corrigée avec les chutes de tension ($V - \Delta V$) mesurées via les TEDs. Dans le cas présenté, la chute de tension varie de 1.5 à 80V. Nous voyons que cette correction a induit un décalage des courbes mais en aucun cas un changement de pente.
- Zone 3 : Les chutes de tensions dues aux régions (1) et (2) ne peuvent donc expliquer l'allure de nos courbes et leurs contributions sont relativement faibles. Ainsi, et comme nous le verrons par la suite, l'effet de la faible concentration des porteurs entraînant la pénétration de champ dans le fil et la formation d'une zone de déplétion est le phénomène à l'origine de la chute de potentiel.

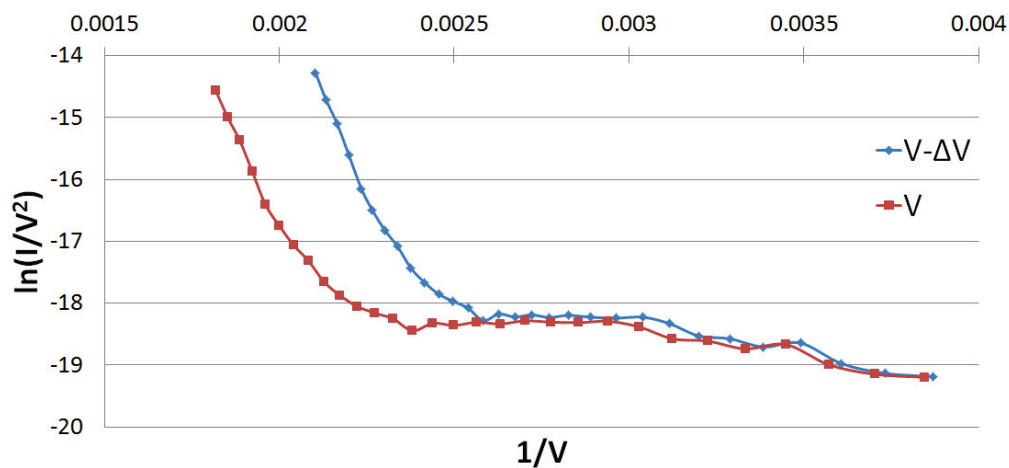


FIGURE 3.6: La correction de la chute de tension sur la courbe de Fowler-Nordheim de NW2 à température ambiante décale la courbe mais n'induit aucun changement de pente.

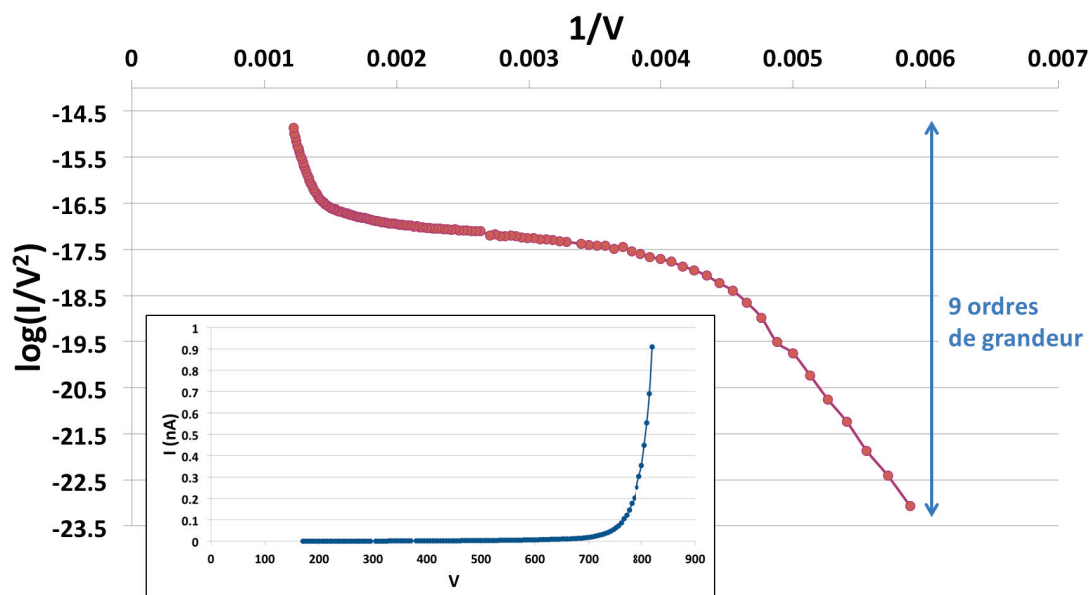


FIGURE 3.7: Tracé FN pour l'échantillon NW1. On distingue bien les régions I, II et III. Encart : Tracé IV correspondant.

3.3 Caractéristiques I-V-T

3.3.1 Mesure I-V dans les 3 régions

Sur la figure 3.7, on distingue les 3 régimes d'émission en accord avec la courbe théorique d'émission de champ de semiconducteurs. Ces trois régions sont mesurées sur 9 ordres de grandeur avec un début d'émission vers $10^{-19}A$.

Afin de mesurer des courants si faibles, nous avons utilisé le compteur d'électron "channeltron" installé dans notre système (voir 1.6.2). Ce compteur permet de mesurer des courants très faibles de l'ordre de $10^{-21}A$ et il sature à $10^{-13}A$. Pour cette dernière gamme de courant, les valeurs se chevauchent avec celles mesurées par le micro-channel-plate et l'électromètre pour des valeurs de l'ordre de $10^{-12}A$. La limite basse du courant est due au bruit dans le système dont les sources principales sont la pompe ionique et la lumière. De ce fait, les mesures pour la région I doivent se faire lorsque la pompe ionique est fermée et le système hermétique à toute source lumineuse environnante.

3.3.2 Dépendance en température et courant de saturation

- Tracés *IVT*

Nous avons représenté sur la figure 3.8 les tracés typiques de l'évolution du courant en fonction de la température en représentation semilog (figures 3.8a et 3.8b) et selon la représentation de Fowler-Nordheim (figures 3.8c et 3.8d). Les régions I, II et III prédites par la théorie sont clairement définies sur la figure 3.8d. La région I avec le comportement FN classique se situe aux faibles courants ($< pA$), la région II correspond à la zone de saturation très plate et la région III débute à la fin de la région II avec une tension de départ augmentant légèrement avec T.

Il est important de noter ici qu'il n'y a pas d'équivalence d'effets de saturation si prononcés dans la littérature pour des SiNWs bottom-up et ces courbes sont même plus aplaties que celles obtenues des principaux types d'émetteurs macroscopiques ou pointes à base de Silicium [1] ou Germanium [6]. La comparaison quantitative de ces résultats avec ceux de la littérature liée aux émetteurs macroscopiques est assez difficile car il faut réussir à ramener aux échelles micro/nanométriques des structures coniques et planaires variées, tout en prenant en compte les facteurs d'amplification liés à leur géométrie ainsi que leur température de fonctionnement. Toutefois on peut noter que dans notre cas l'effet de forte saturation est observé à température ambiante alors que dans la plupart des travaux, ceci ne pourrait être atteint qu'à basse température. Cette forte saturation doit être liée à la faible concentration de défauts et de densité d'états de surface à l'interface Si/SiO_2 en raison de la passivation par hydrogène ayant lieu lors de la croissance des nanofils.

Grâce à ces mesures, nous pouvons alors essayer de comprendre le transport électronique dans la région II et étudier l'impact des paramètres régissant les propriétés physiques des nanofils, tels que l'origine des porteurs, leurs concentration, leur temps de relaxation, etc.

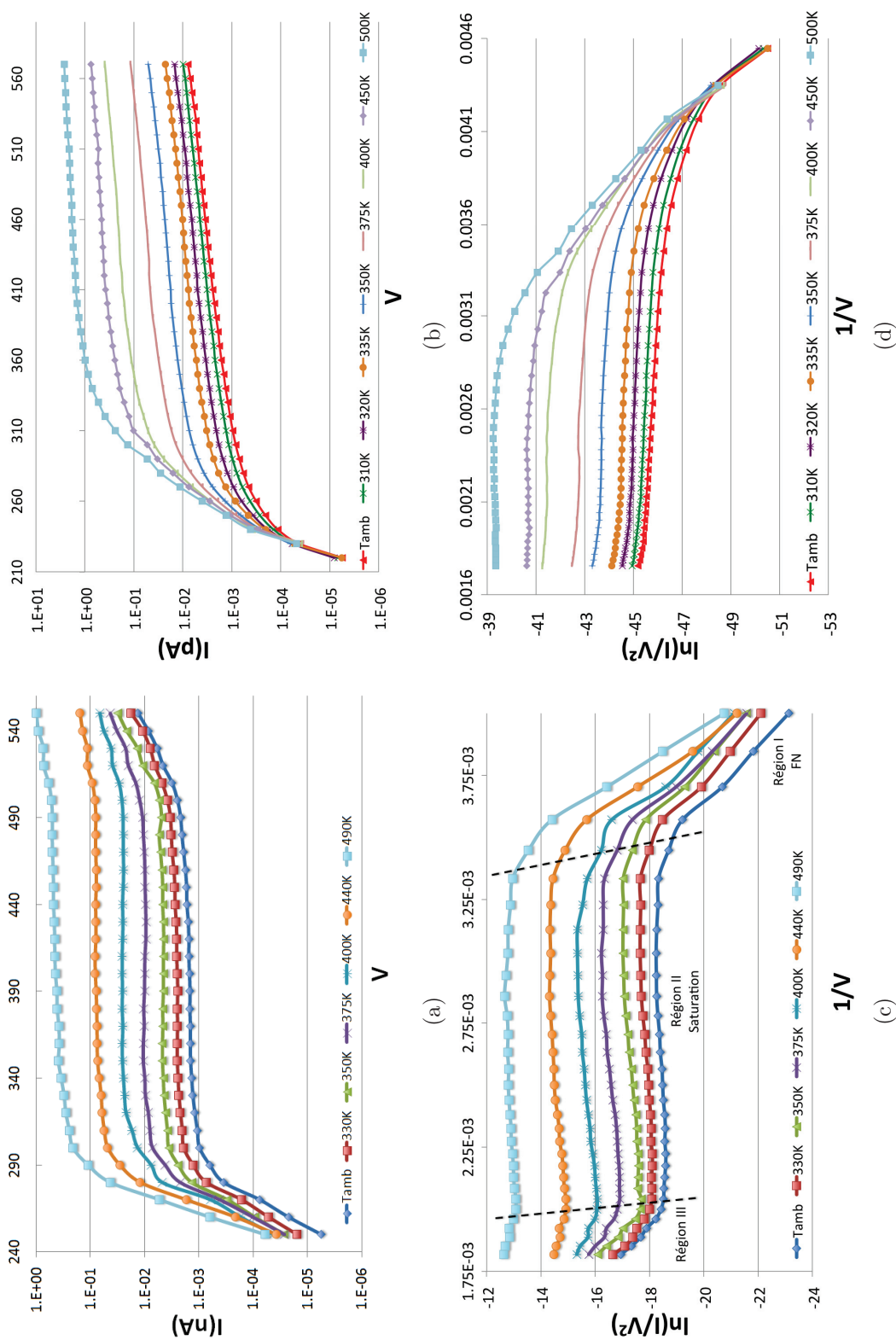


FIGURE 3.8: Tracés typiques du courant d'émission dépendant de la température pour des SiNWs (Echantillons NW1 (a,c) et NW2 (b,d)). a,b Représentation semilog de $I(V)$. c,d Tracés FN. On distingue clairement les régions I, II (très sensible à la température) et III.

• Courant de saturation

L'équation donnant les propriétés de transport d'une jonction pn lorsque les effets de volume et les états de surface sont négligés, contient deux sources de courant comme nous l'avons vu dans la section 2.3.4 : un courant interne dû au processus de génération-recombinaison (I_{GR}) lié à l'excitation thermique ou photonique des porteurs minoritaires dans la région de charge espace, et un courant de diffusion le long de la jonction (I_{diff}) [11]. Le courant de de saturation est alors donné par :

$$\begin{aligned} I_{sat} &= I_{GR} + I_{diff} \\ &= I_{GR0} \left(\exp \frac{q(\Delta V)}{k_B T} - 1 \right) + I_{diff0} \left(\exp \frac{q(\Delta V)}{2k_B T} - 1 \right) \end{aligned} \quad (3.2)$$

q est la charge élémentaire, ΔV la chute de potentiel déjà évoquée précédemment et k_B la constant de Boltzmann. On a $I_{GR0} \propto n_i/\tau$ et $I_{diff0} \propto n_i^2/N_a$. n_i est la concentration intrinsèque des porteurs (cf. eq. (2.27)), τ correspond au temps de vie des porteurs minoritaires et N_a est la concentration des dopants. Nous avons vu dans la partie 2.3.2 que $n_i \propto \exp(-E_{gap})/(2k_B T)$, ce qui lui donne une valeur assez faible à température ambiante dans le cas du silicium ($n_i = 1.45 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$) et de plus τ est court (10^{-9} - 10^{-6} s) [11]. Ce qui implique alors que I_{GR} devient bien plus grand que I_{diff} .

Ainsi, le transport des porteurs est dominé par I_{GR} pour des températures modérées et s'exprime simplement par :

$$\begin{aligned} I_{sat} &= I_{GR} \\ &= \frac{qn_i AW}{2\tau} \left(\exp \frac{q(\Delta V)}{2k_B T} - 1 \right) \\ &= \frac{q(N_c N_v)^{1/2} AW}{2\tau} \left(\exp \frac{-E_{gap}}{2k_B T} \right) \left(\exp \frac{q(\Delta V)}{2k_B T} - 1 \right) \end{aligned} \quad (3.3)$$

A est l'aire de la section efficace du nanofil, W est la largeur de la zone de déplétion à travers la jonction pn , N_c et N_v sont les densités d'état respectives des bandes de conduction et de valence.

• Energie d'activation

Cette dernière équation, combinée avec nos mesures de chute de potentiel via les TEDs nous permet d'explorer plus loin le mécanisme de transport des porteurs et de déterminer les paramètres intrinsèques de nos échantillons. Considérons dans un premier temps l'énergie d'activation thermique E_a dans la région de saturation pour une chute de potentiel ΔV fixée. Selon l'équation (3.3), cette énergie est en principe reliée à l'énergie du gap E_{gap} puisque dans la région II on sait que le courant I_{GR} est d'origine thermique. Cependant, selon la théorie de Shockley-Read-Hall¹, cette énergie caractéristique peut avoir une valeur

1. La théorie de Shockley-Read-Hall peut être décrite de la façon élémentaire suivante :

Un électron est d'abord capturé par une impureté, puis un trou est également capturé par la même impureté ce qui entraîne alors la disparition de la paire électron-trou. On dit que l'impureté s'est comporté en *centre recombinant*. Si le piège ayant capturé l'électron possède une plus grande probabilité de le réémettre, l'impureté a simplement piégé transitoirement l'électron et s'est comporté en *piège à électron*. Le même comportement peut être appliquée aux cas des trous.

plus faible de part les états pièges localisés dans la bande interdite servant de centres GR.

Afin d'évaluer E_a , nous nous sommes placés à un ΔV donné pour chacun de nos échantillons et avons varié la température selon un cycle de montée/descente tout en mesurant celle-ci grâce au thermocouple de type K soudé au niveau de la pointe. Puisque ΔV est grand et négatif, le second terme exponentiel dans l'équation (3.3) peut être négligé et celle-ci devient :

$$I_{sat} = I_{GR} \simeq \frac{-q(N_c N_v)^{1/2} A W}{2\tau} \exp \frac{-E_a}{k_B T} \quad (3.4)$$

On remarquera la valeur négative ici du courant et de la chute de potentiel, par convention et pour plus de simplicité nous utilisons des valeurs positives tout au long ce manuscrit.

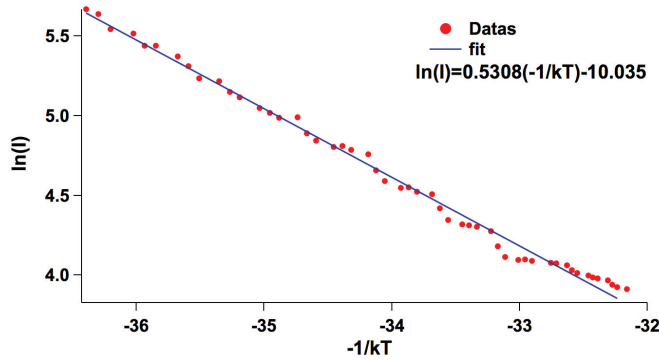


FIGURE 3.9: Courant d'émission en fonction de la température de la pointe lors d'un refroidissement dans la région II de saturation. L'ajustement est effectué avec une loi d'Arrhénius.

Sur la figure 3.9 nous avons représenté le courant en fonction de $1/kT$ pour le fil NW2. Nous voyons que cette courbe (tout comme celle des autres fils) est très facilement ajustable avec la loi d'Arrhénius donnant les valeurs de E_a répertoriées dans le tableau 3.2.

Echantillon	E_a (eV)
NW1	0.48
NW2	0.54
NW3	0.58

Tableau 3.2: Energies d'activation des 3 nanofils présentés.

A 300K, la valeur de E_{gap} est de 1,12 eV pour le silicium. Nos valeurs de E_a sont proches de $E_{gap}/2$, ce qui correspond bien à l'énergie d'activation attendue de l'équation (3.3) et également démontré en (2.72). Néanmoins, nous pouvons constater que ces valeurs diffèrent entre chaque nanofils alors qu'ils sont tous issus de la même synthèse. Comme nous le verrons par la suite, les différences entre les états de surface et leurs rôles dans les processus GR expliquent le mieux les différentes valeurs de E_a pour la région II.

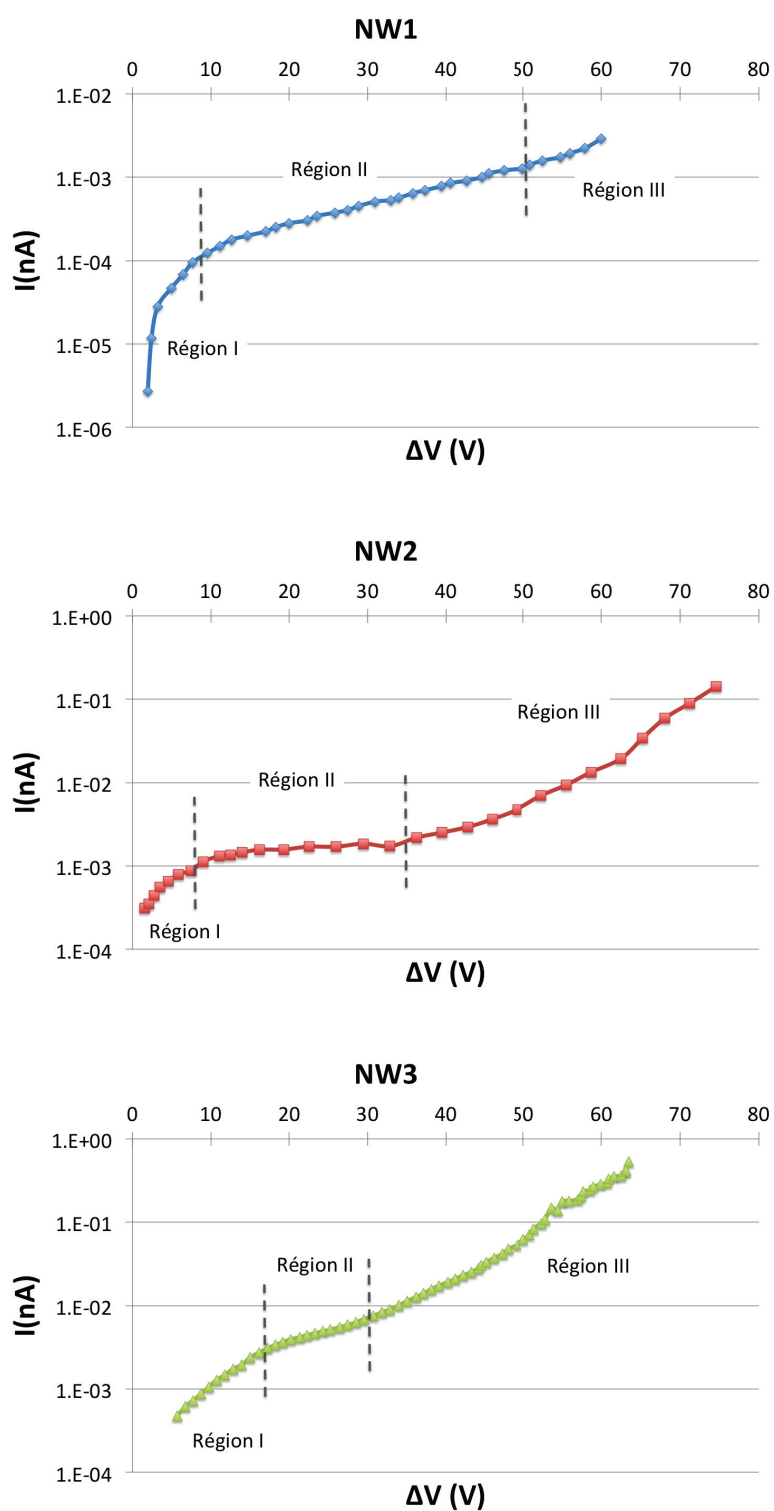


FIGURE 3.10: Tracés du courant d'émission en fonction de la chute de tension ΔV . Ces courbes sont toutes de formes similaires à celles d'une jonction pn en polarisation inverse.

- Chutes de potentiel dans les 3 régions

Comme nous pouvons le voir sur la figure 3.10, les courbes $I(\Delta V)$ ont une forme similaire à celle d'une jonction pn en polarisation inverse (figure 2.10) et nous pouvons clairement distinguer les 3 régions sur chacune d'entre elles. Nous avons représenté sur la figure 3.11 l'évolution de ΔV en fonction de la tension appliquée et le IV correspondant sur lequel on distingue les 3 régions pour NW2. Nous voyons que la relation entre V et ΔV varie en fonction des régions et nous allons maintenant nous intéresser l'évolution de ΔV dans chacune d'entre-elles.

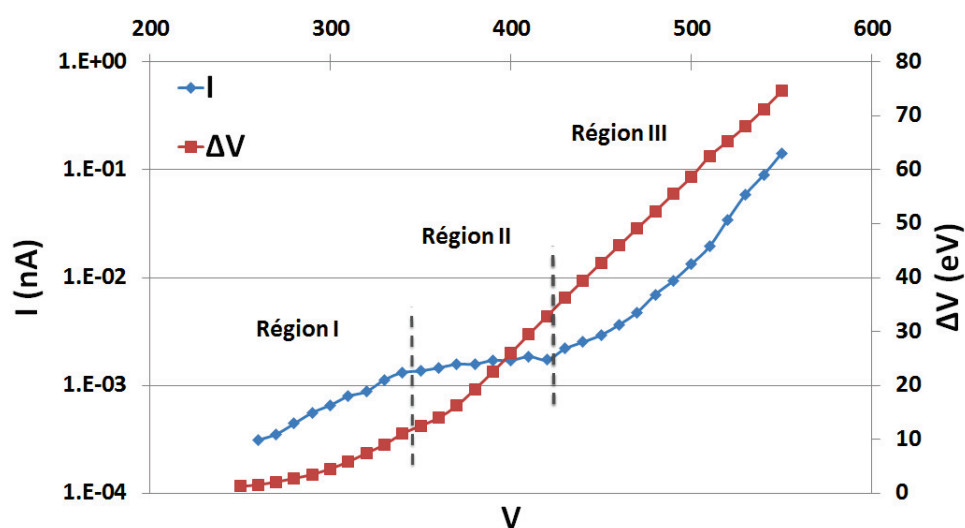


FIGURE 3.11: Courant et chute de potentiel en fonction de la tension appliquée pour les 3 régions.

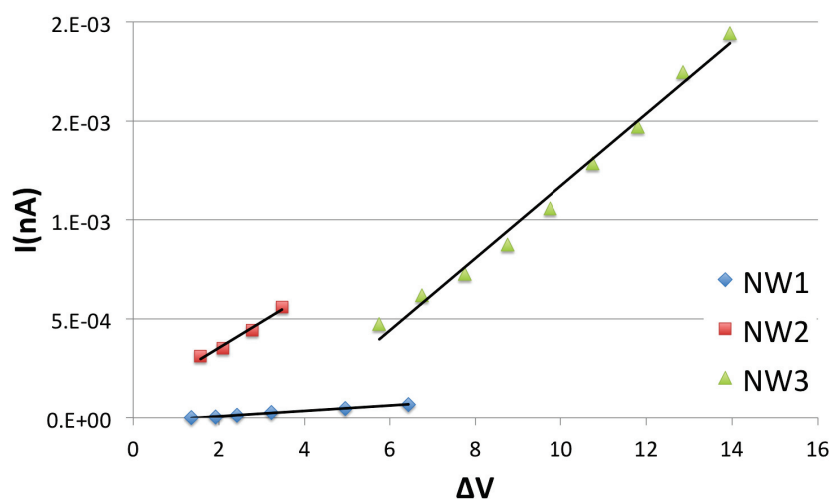


FIGURE 3.12: Courant en fonction de la chute de potentiel dans la région I.

Région I Dans la partie FN linéaire pour laquelle le courant est faible, nous avons réussi à mesurer plusieurs valeurs de chute de tension. On voit alors que ce courant est proportionnel à ΔV (figure 3.12) et nous donne des valeurs de résistances élevées comprises entre $5 \cdot 10^{13}$ et $7 \cdot 10^{14} \Omega$.

Sur la figure 3.13a nous avons tracé l'évolution du courant pour de faibles chutes de tensions en fonction de la température pour NW1. Bien que nous ayons peu de points par série en température de part la difficulté de la mesure, nous pouvons dire en première approximation et en se basant sur la comportement du courant dans la région I décrit par la figure 3.12 qu'il y a encore proportionnalité entre I et ΔV . En partant de ce principe, nous avons tracé sur la figure 3.13b les droites correspondant à l'ajustement linéaire du courant en fonction de ΔV pour chaque température. Les pentes de ces droites nous permettent alors de remonter à une résistance $R = \Delta V/I$ en fonction de la température pour la région I.

Il est intéressant de noter ici que l'ajustement de $\ln(R)$ en fonction de $1/kT$ (figure 3.13c) nous permet de remonter à une valeur d'énergie d'activation identique à celle déterminée via la variation de température dans la région II (figure 3.9, $E_a \simeq 0.5eV$). Il en est de même pour l'ajustement de $I(\Delta V=1eV, T)$ calculé à partir des droites de la figure 3.13b. Par conséquent, la résistivité élevée dans la région I n'est pas une mesure directe de la résistance intrinsèque des nanofils mais correspond plutôt à des contributions de résistances plus élevées provenant des porteurs minoritaires (électrons) ou des porteurs en surface accumulés dans les états pièges (courant de fuite).

Région II Nous avons précédemment indiqué que la chute de potentiel dans la région II ne pouvait être imputée à la barrière de Schottky. Nous pouvons également exclure les effets de contact dus à l'oxyde. En effet, nous avons représenté sur la figure 3.14 les mesures FN, $I(V)$ et $\Delta V(V)$ pour un SiNW fortement dopé p ayant la même épaisseur d'oxyde. Ce fort dopage est confirmé par un FN droit, identique à un comportement métallique. Les mesures de chute de tension associées correspondent donc à la résistance de contact puisqu'il n'y a pas de SCR dans ce cas. Ces chutes ont alors montré de faibles valeurs pour des courants élevés (2V pour 20nA), ce qui nous permet donc de négliger la résistance de contact dans nos échantillons au regard des chutes de tensions élevées mesurée dans nos échantillons (jusqu'à 100V).

Région III La région III quant à elle, présente un comportement assez linéaire dans les courbes FN, caractéristique d'une émission tunnel classique dans la théorie de FN. Interprétée initialement comme un phénomène d'avalanche, nous proposons plutôt l'hypothèse selon laquelle la transition vers cette région dépend de la largeur de la SCR. L'élargissement de cette zone, lié à une pénétration de champ de plus en plus profonde au fur et à mesure que l'on augmente la tension sur le fil, atteint sa taille maximale lorsqu'elle a occupé tout l'espace disponible, c'est à dire la longueur totale du nanofil. Une fois que la largeur de la SCR n'évolue plus, on retrouve un régime linéaire des tracés FN équivalents à l'émission d'une pointe métallique.

Afin de confirmer cette hypothèse, il est intéressant de comparer le rapport des longueurs et des chutes de tension lors de la transition entre les régions II et III, ΔV_t , pour nos trois échantillons (tableau 3.3). Nous obtenons des rapports du même ordre de grandeur et traçons alors la variation de ΔV_t en fonction de la longueur (figure 3.15) sur laquelle nous ajoutons également les valeurs de Choueib et al. [5] obtenues avec des SiNWs issus de la même synthèse. On voit clairement la relation linéaire reliant ΔV_t à la longueur de l'échantillon. Relation qui, comme nous allons le voir, nous permet de remonter au champ électrique dans la SCR et à la densité de porteurs dans l'échantillon.

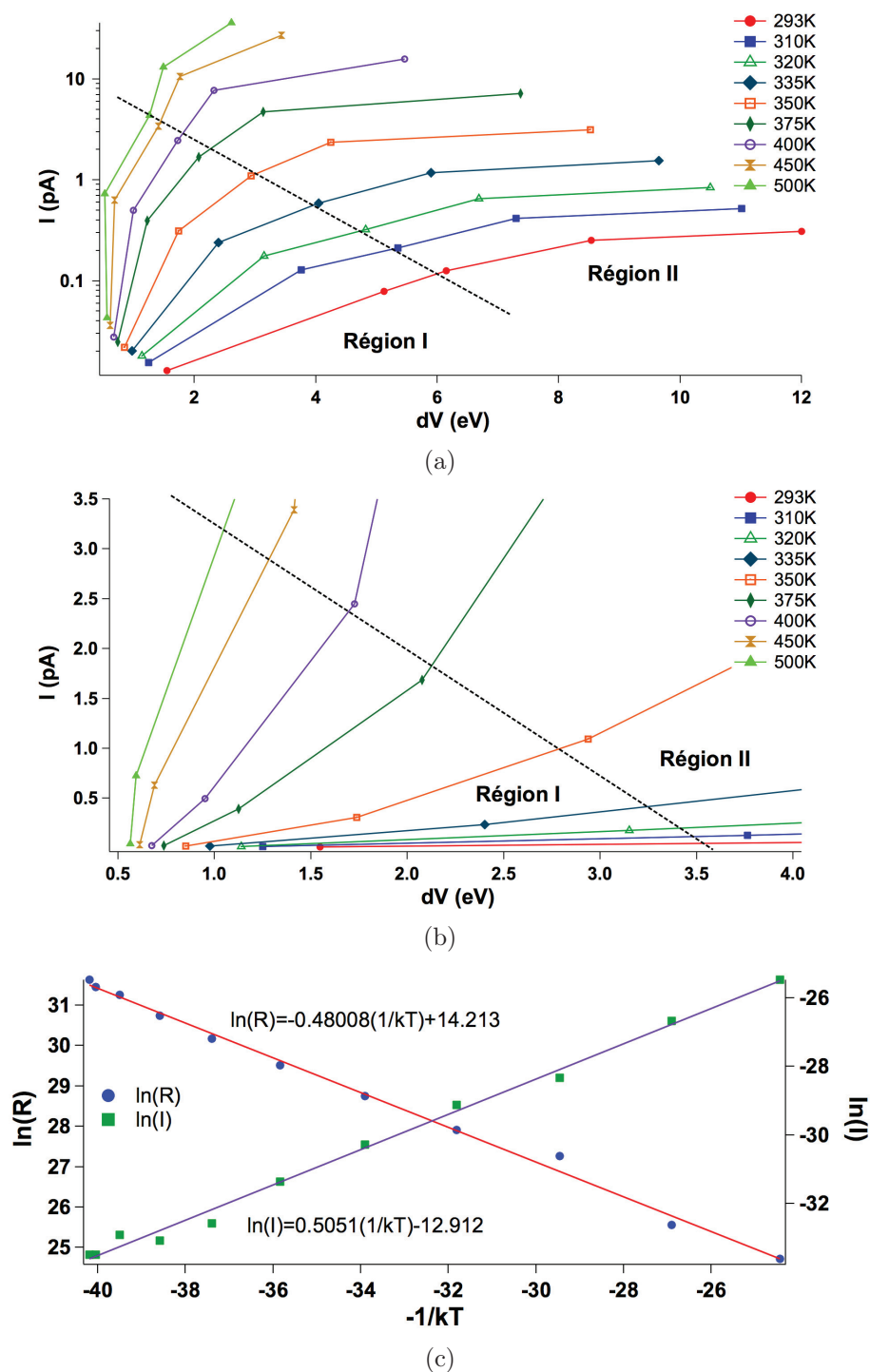


FIGURE 3.13: a) Evolution du courant dans la région I, pour de faibles ΔV et en fonction de la température pour NW1 (I en échelle log). b) On a en première approximation une relation linéaire en I et ΔV et la valeur des pentes nous permet de remonter à la résistance en fonction de la température qui à son tour, c), nous permet de remonter à l'énergie d'activation du nanofil. L'ajustement de $I(\Delta V=1\text{eV}, T)$ calculé depuis les droites de b), nous permet également de remonter à une valeur identique.

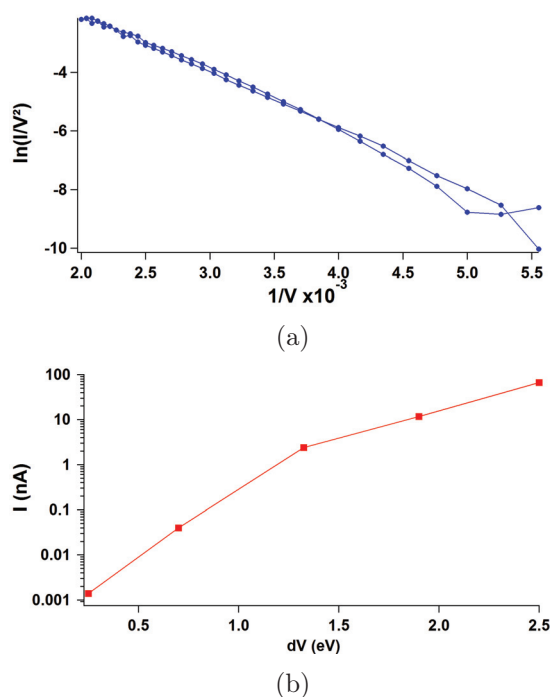


FIGURE 3.14: Mesures sur un SiNW fortement dopé p.a) FN ayant un comportement métallique nous confirmant le fort dopage de l'échantillon. b) Tracés $I(\Delta V)$ montrant la faible chute de tension pour des courants élevés ($\Delta V = 2.5\text{eV}$ pour $I \sim 60\text{nA}$).

Echantillon	Longueur	$\Delta V_t \propto W_{\max}$	$L/\Delta V_t$
NW1	14	49.94	0.267
NW2	11.5	36.225	0.317
NW3	4.2	28.5	0.159

Tableau 3.3: Corrélation entre la longueur des nanofils et la tension de transition entre les régions II et III.

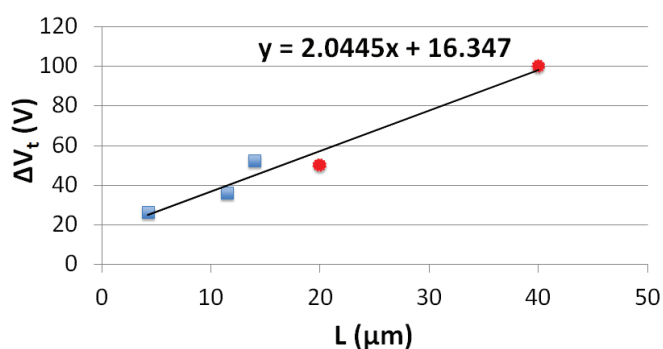


FIGURE 3.15: Relation entre la chute de tension lors de la transition de la région II vers III et la longueur des SiNWs. Il y a un accord entre nos mesures (carrés) et celles effectuées par Choueib et al. [5] sur des échantillons issus de la même synthèse (points).

3.3.3 Temps de vie des porteurs

D'après l'équation (3.4), à température ambiante ($n_i = 1.45 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$), I est directement proportionnel à W dans la région II :

$$I_{sat} = \frac{qn_iAW}{2\tau} \quad (3.5)$$

Dans une SCR, le champ est directement proportionnel à la largeur W . Or, les tracés des figures 3.8a, 3.8b et 3.10 nous montrent que dans cette région I est linéaire selon ΔV et V ce qui implique que $W \propto V$: le champ dépend donc linéairement de V . Cette dépendance linéaire de W selon V contraste avec celle des diodes en $V^{1/2}$, mais cette déviation de la loi en racine carrée n'est pas si surprenante pour des nanofils semiconducteurs de faibles dimensions. Par exemple, Leonard et al. [12] ont déjà montré que W peut suivre une dépendance exponentielle sur des fils de Ge. De plus, et en accord avec nos résultats, une dépendance linéaire de W a été prédite dans une jonction pn 2D [13] et observée dans des dispositifs de diodes à base de nanofils [14, 15]. L'expression donnée pour W est alors [13] :

$$W = k\Delta V \simeq \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{2\pi q N_S} \Delta V \quad (3.6)$$

avec ε_r la permittivité diélectrique du Si, ε_0 la permittivité du vide et N_S la concentration de dopants surfacique. En raison de la dépendance linéaire de W selon V , le champ électrique dans la jonction pn ne dépend que faiblement de la polarisation externe V . Dans le cas d'une jonction pn classique, W dépend de $V^{1/2}$ et donc E dépend de V^2 . Ce comportement inhabituel permet une extension de la SCR avec une tension de claquage se déplaçant vers des valeurs élevées [14, 15]. Ainsi, la zone de déplétion peut devenir très large en émission de champ, comme cela a été démontré théoriquement [16] et expérimentalement pour des émetteurs macroscopiques [6] et des nanofils [4].

Comme la variation du champ est linéaire selon W , que W_{max} dépend linéairement de ΔV_t et enfin que ΔV_t est également linéaire selon L (la zone de déplétion est étendue sur tout le nanofil, figure 3.15), l'ajustement de $\Delta V_t(L)$ nous permet de remonter à la valeur du champ lorsque $W = W_{max}$: $E = 2.10^6 \text{ V/m}$. Et puisque E dépend faiblement de V , alors on peut considérer le champ comme étant constant selon V et que la valeur trouvée ici est valable pour toute la région II.

Nous pouvons conclure que la transition entre la région II et III n'est pas due à un effet d'avalanche mais à l'extension maximale de la SCR correspondant à la longueur du nanofil. Cela nous permet de remonter à la valeur de k selon l'équation (3.7) et d'avoir ensuite une estimation de N_S puis N_A (avec $N_A = N_S/\varnothing$). On obtient alors des valeurs de $N_A = 3-6.10^{15} \cdot \text{cm}^{-3}$ proches des valeurs obtenues par Choueib et al. [5] ($\sim 2.10^{15} \text{ cm}^{-3}$).

$$k = \frac{W_{max}}{\Delta V_t} = \frac{L}{\Delta V_t} \quad (3.7)$$

En partant de l'hypothèse que le de courant de fuite est assez faible pour nos échantillons, nous pouvons depuis l'équation (3.5) et les pentes de la région II issues de la figure 3.10, estimer le temps de vie des porteurs. Là encore, les valeurs que nous obtenons situées entre 20 et 50ps (tableau 3.4) sont en accord avec les résultats de Choueib et al. [5] (~ 66 ps). En regardant la figure 3.10, nous pouvons remarquer que plus la pente du palier de saturation est faible, plus le temps de vie estimé ici est grand. Ces valeurs, très faibles comparées à celles du silicium massif ($> \mu s$), nous indiquent que la vitesse des porteurs est donc dominée par les processus de surface.

Echantillon	τ (ps)
NW1	26.6
NW2	47
NW3	21

Tableau 3.4: Estimation du temps de vie des poteurs pour chaque échantillon.

Quelques observations peuvent encore être faites depuis la figure 3.10 concernant la région II :

- (i) En se plaçant à une valeur de courant I fixe, les valeurs de ΔV sont complètement différentes d'un nanofil à l'autre.
- (ii) Les conditions dans lesquelles le plateau de saturation débute sont également différentes d'un fil à l'autre : NW1, 0.1pA 9.55V ; NW2, 0.4pA 2.775V ; NW3, 2.3pA 15V.
- (iii) Les pentes du plateau de saturation sont elles aussi propres à chaque échantillon.

Ces différences de propriétés d'émission sont surprenantes puisque chacun de ces fils est issu de la même synthèse (ce qui implique une densité de dopants similaire pour chacun) et ils ont également des diamètres du même ordre de grandeur.

Une hypothèse serait alors que ces différences aient pour origines des densités de surface propres à chaque fils. En effet, seuls des pièges de surface peuvent affecter la valeur de E_a et la pente dans la région II tout en expliquant les observations (i) et (ii). Autrement dit, une grande densité de pièges de surface peut induire une inversion de porteurs à la surface de l'échantillon, ce qui crée des courants de fuite pour les électrons le long de la surface du nanofil. Plus la fuite est élevée, meilleur est l'écrantage du champ à l'intérieur de l'échantillon (i.e. chutes de tensions plus faibles). Nous pouvons vérifier cette hypothèse par l'étude de la passivation à l'hydrogène qui nous permet de jouer avec les propriétés des surfaces de nos échantillons.

3.4 Passivation in-situ

3.4.1 Effets de passivation

Les résultats donnés ci-avant sont valides pour un chauffage modéré. Comme le montre la figure 3.16, une transformation drastique des caractéristiques FE a été induite par l'illumination d'un SiNW ($L = 20\mu m, \varnothing = 100nm$) avec une puissance laser relativement élevée ($7mW$) en utilisant une taille de tache focale de $\sim 20\mu m$ ($P \sim$

$550W.cm^{-2}$). Ce traitement conduit alors à la suppression de la région II (saturation) et s'accompagne d'une diminution de la valeur de la résistance d'un facteur 100. De plus, le FN devient moins sensible à la température (la courbe bleue est à la température ambiante et la courbe rouge à 365 K). Des études également effectuées par Choueib et al. [17] ont montré que des augmentations de température de dizaines à plusieurs centaines de degrés sont générées facilement dans des structures similaires sous une telle intensité de lumière. Ainsi, l'excitation optique du SiNW dans ces conditions correspondrait à une augmentation de la température de $\sim 900K$. Cette température est trop basse pour la désorption de la couche d'oxyde, mais suffisante pour libérer l'interface Si/SiO_2 de toutes les espèces d'hydrures de silicium [18]. Par conséquent, les températures induites ici par le laser focalisé sont assez élevées pour éliminer l'effet de passivation de l'hydrogène issu de la synthèse, créant ainsi une forte concentration de liaisons pendantes à l'interface Si/SiO_2 : le chauffage a transformé l'interface passivée en surface hautement conductrice, ce qui induit de forts changements sur les propriétés d'EC des nanofils [19].

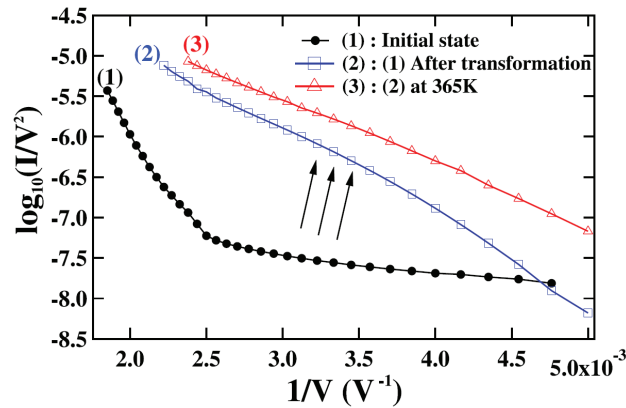


FIGURE 3.16: Tracé FN montrant une transformation après une exposition laser : la saturation est moins prononcée et le courant d'émission moins sensible à la température [5].

Afin de retrouver l'état initial du nanofil, un protocole de passivation in-situ a alors été mis en place. Ce protocole est très commun dans la technologie liée au silicium et a pour but de passiver les liaisons pendantes et autres états pièges à l'interface Si/SiO_2 en faisant un recuit sous atmosphère d'hydrogène [20]. Les atomes d'hydrogène peuvent alors diffuser à travers la couche de SiO_2 au niveau de l'interface et réagir avec les liaisons pendantes du silicium et les atomes faiblement coordonnés avec SiO_2 .

Le protocole de passivation est effectué comme suit : le système est placé sous une atmosphère d'hydrogène à une pression (statique ou dynamique) de 10^{-4} Torr. L'hydrogène H_2 est alors dissocié au niveau atomique par le filament de tungstène situé sur la tête d'émission près du SiNW (voir système expérimental 1.6.1) et chauffé à une température de $2000^\circ C$ (mesuré par pyromètre optique) pendant plusieurs minutes, tout en laissant le nanofil à température ambiante [21].

Comme nous pouvons le voir sur la figure 3.17, l'exposition des nanofils à l'hydrogène atomique permet avec succès de passiver ceux-ci, le FN tracé après passivation rejoint quasiment celui du fil dans son état initial. Bien que ce protocole ait déjà été utilisé sur des SiNWs en configuration transistor [22, 23], il n'y a pas d'autres études rapportant de

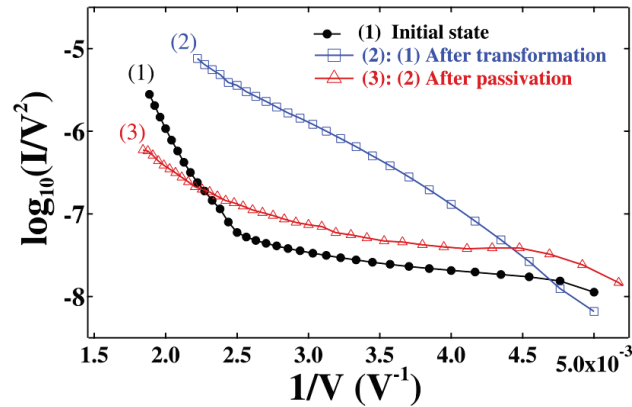


FIGURE 3.17: Tracé Fowler-Nordheim du nanofil étudié par Choueib et al. [5] dans l'état initial (1), après transformation (2) et après passivation sous hydrogène (3) ramenant le fil dans un état proche de sa première configuration.

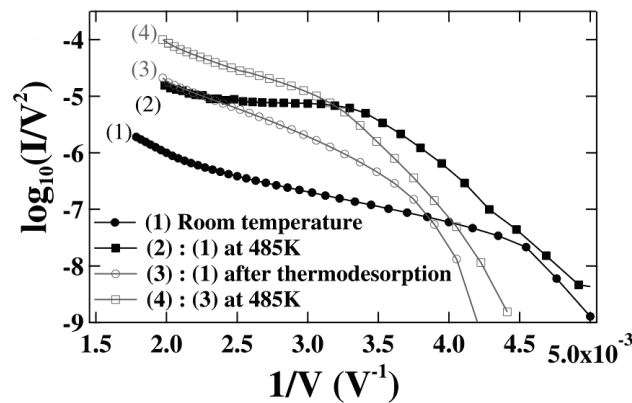


FIGURE 3.18: Effets de la thermodesorption sur le SiNW étudié par Choueib et al. [5] sur les courbes de Fowler-Nordheim et sur la sensibilité du courant en température.

telles modifications des propriétés de transports suite à une passivation sous hydrogène.

Ces résultats confirment alors l'hypothèse selon laquelle les liaisons pendantes peuvent induire des courants de fuite qui changent fortement les caractéristiques émissives des échantillons. Ce comportement a été reproduit plusieurs fois via des cycles de thermodesorption/passivation successifs et graduels (le fil a été chauffé plusieurs fois pendant des durées différentes à 870K afin de plus ou moins désorber l'hydrogène à l'interface Si/SiO_2) montrant que les caractéristiques de conduction pouvaient être aisément modulables.

Une variation de la résistance de l'ordre de deux ordres de grandeur a également pu être observée. Ce résultat est visible sur la figure 3.18 nous montrant un cycle de thermodesorption/passivation via les FN. Comme prédit par l'hypothèse, plus le fil est passivé (i.e. plus la saturation est importante), plus il est sensible à une variation de température. On peut également noter un décalage en tension des courbes suite à la thermodesorption du SiNW, cela peut être dû, par exemple, à un changement possible du travail de sortie au niveau de l'apex ou du facteur d'amplification du champ suite à une modification de la surface.

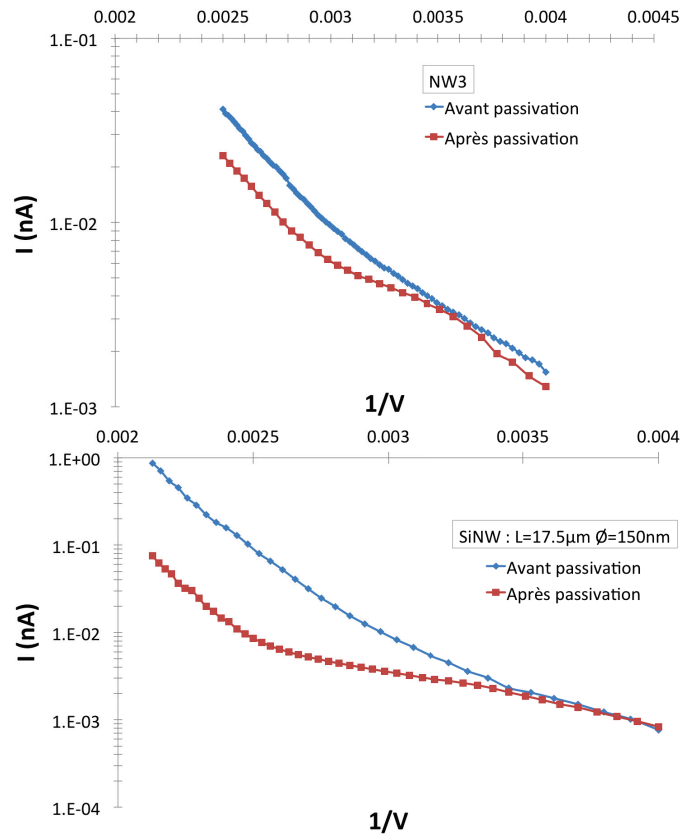


FIGURE 3.19: FN avant et après passivation du fil NW3 (en haut) et d'un autre SiNW (en bas). On voit clairement l'apparition du plateau de saturation dans les deux cas.

Cependant, la passivation n'a jamais été complète, les fils ne retrouvant jamais totalement leur état initial d'après croissance. Cela pourrait être dû à la forte directivité du faisceau atomique d'atomes d'hydrogène générés dans le vide à partir du filament de tungstène situé en face de du fil, ne permettant pas aux atomes de couvrir toute la surface à passiver.

Les fils NW1 et NW2, ayant présenté des plateaux fortement prononcés dans leur état initial, il n'a pas été nécessaire de leur appliquer ce protocole de passivation. Nous y avons en revanche eu recours pour le fil NW3 (dont le recuit avant première émission avait été effectué à une température trop élevée) ainsi que d'autres fils pour améliorer les plateaux de saturation (i.e. moins de courant de fuite). L'effet de la passivation est présenté figure 3.19. Nous voyons bien l'apparition du plateau de saturation après avoir placé les fils sous flux d'hydrogène atomique.

D'après les expériences de passivation in-situ présentées figures 3.17 et 3.18, nous pouvons suggérer qu'un canal de conduction supplémentaire se forme en parallèle lorsque l'échantillon possède un grand nombre de liaisons pendantes à l'interface Si/SiO_2 (figure 3.20). Mais quelle est la nature microscopique de ce canal ?

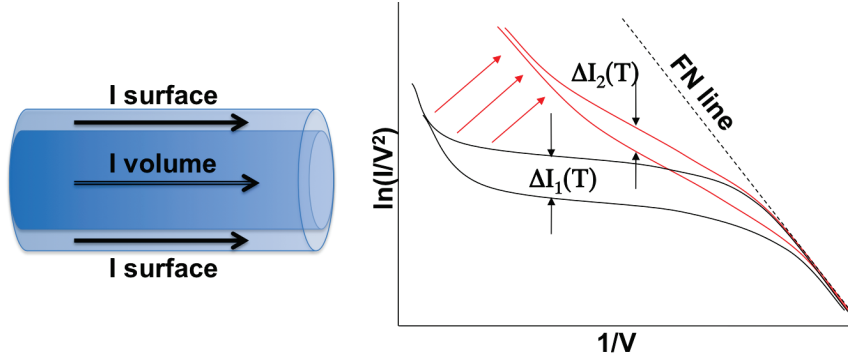


FIGURE 3.20: Présence d'un canal de conduction en surface, parallèle au courant de volume. Le courant de fuite dû à ce canal induit une augmentation de la pente du palier de saturation qui devient également moins sensible à la température.

3.4.2 Influence des états de surface

Les liaisons pendantes du silicium sont connues pour être de très bon donneurs d'électrons par rapport au silicium massif [23]. En effet, comme nous pouvons le voir sur la figure 3.21, ces liaisons pendantes produisent des pièges de surfaces positifs qui, lorsqu'ils sont en grand nombre, induisent une courbure de pente ainsi qu'une diminution du nombre de trous au niveau de la surface (Schéma A). Lorsque la densité de pièges est suffisamment grande, la flexion de la bande conduit à une accumulation d'électrons au niveau de la surface et forme un canal conducteur supplémentaire le long de l'échantillon. Dans le cas extrême, un canal métallique peut même être formé à la surface, ce qui peut éliminer complètement la saturation dans la région II (Schéma C).

Dans ce modèle, l'influence des états de surface sur la SCR apparaît donc comme un canal de générations/recombinaisons concurrentiel réduisant la durée de vie des porteurs. L'interaction entre les processus GR dans le volume, avec les pièges profonds de l'or, et à la surface apparaît comme le principal facteur déterminant le courant et la pente de la région II (valable seulement si le courant de fuite est faible). Cette condition sur la SCR est illustré sur figure 3.21, schéma B.

Le temps de vie est alors donné par [24, 25] :

$$\frac{1}{\tau_{NW}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{4S}{d} \quad (3.8)$$

avec τ_{NW} et τ_{bulk} respectivement les temps de vie des porteurs dans le nanofil et le matériau massif, d le diamètre du fil et S la vitesse surfacique. Le temps de vie total est donc réduit par le terme de surface ($4S/d$) qui, d'après la littérature, rend négligeable le terme τ_{bulk} [26]. En effet, il a été démontré que l'apport d'impuretés en volume dans un SiNW induisait un changement négligeable de ses propriétés électroniques [26], même en cas de faible densité d'états de surface [24].

L'équation précédente peut donc s'écrire :

$$\frac{1}{\tau_{NW}} = \frac{4S}{d} \quad (3.9)$$

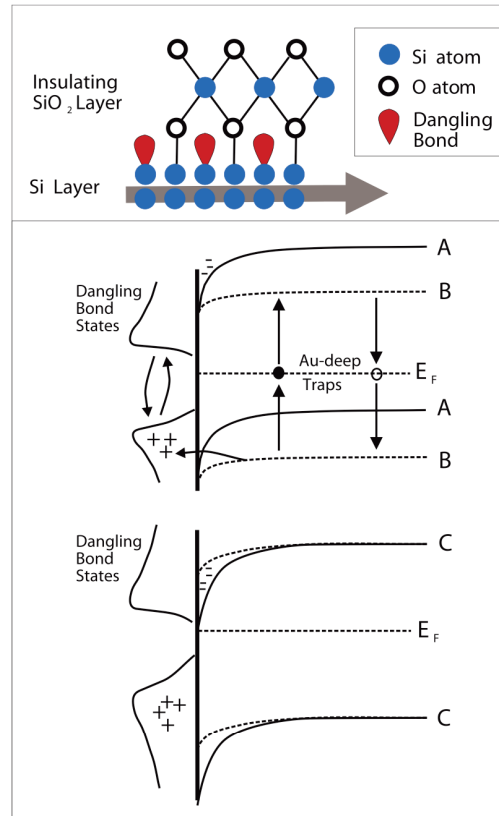


FIGURE 3.21: En haut : Schémas de l'interface Si/SiO_2 du nanofil en présence de liaisons pendantes positives conduisant à une couche d'inversion conductrice. En bas : Courbure de bande à la surface d'un SiNW de type p en présence de pièges positifs (schéma A) et la même situation, dans la région de charge d'espace, induite par le champ électrique (schéma B). L'augmentation de la densité de pièges conduit à un piégeage du niveau de Fermi au niveau de la bande de conduction comme illustrée sur le schéma C. Sont également représenté les processus GR impliquant pièges profonds dus à l'or dans la SCR, le mécanisme de piégeage de trous, et la recombinaison d'électrons à la surface suite au piégeage de trous [5].

Elle permet de remonter à une valeur de $S = 4 \times 10^4 \text{ cm/s}$ ce qui est très élevé en comparaison de surfaces planaires à terminaisons hydrogénées (0.25 cm/s [27]) mais raisonnable pour des SiNWs ($10^3\text{-}10^4 \text{ cm/s}$ [25] ; $10^5\text{-}10^6 \text{ cm/s}$ [26]).

Enfin, il est possible de remonter à la densité de centres de recombinaison présents à la surface N_r selon l'expression de Shockley-Read-Hall [11] :

$$S = v_{th} \sigma N_r \quad (3.10)$$

dans laquelle v_{th} est la vitesse thermique moyenne des porteurs et vaut $v_{th} = 2.10^7 \text{ cm/s}$ à 300K et σ la section efficace moyenne de capture, $\sigma = 10^{-15} \text{ cm}^2$ [28]. On obtient $N_r = 1.7 \times 10^{12} / \text{cm}^2$, ce qui est un ordre de grandeur inférieur à la valeur de la densité d'état à l'interface Si/SiO_2 pour les oxydes natifs [26].

Cela prouve alors que la passivation réalisée durant la croissance réduit significativement la densité d'états de surface et contribue au phénomène de saturation visible dans les courbes FN. Cependant, cette densité est supérieure à celles reportées pour des SiNWs passivés à hautes températures par oxidation thermique et recuit sous atmosphère d'ammoniac dissocié : $N_r = 5 - 10 \times 10^{11}/cm^2$ à $T_{oxidation} = 850^\circ C$ [22] et $N_r = 5 \times 10^9/cm^2$ à $T_{oxidation} = 960^\circ C$ [24]. La densité nettement plus élevée obtenue ici peut être attribuée à la qualité moyenne de notre oxyde obtenu lors de la croissance à basse température ($540^\circ C$). La formation d'un oxyde de haute qualité sur la surface des SiNWs utilisant une étape d'oxydation supplémentaire à une température plus élevée, suivie par une passivation normale à hydrogène pourrait alors être plus efficace pour améliorer la saturation.

Comme nous l'avons précédemment expliqué, lorsque la densité de surface est grande, un canal de conduction supplémentaire est formé le long de la surface du nanofil en raison d'un croisement entre le niveau de Fermi et l'interface Si/SiO_2 [23] (schéma C, figure 3.21) entraînant alors un courant de fuite et une perte totale de la région II comme sur la figure 3.17. Ainsi, le rôle des états de surface n'est pas seulement de contrôler les processus GR mais également d'induire un courant de fuite, mécanisme en compétition agissant en parallèle de I_{sat} .

Dans la région de champ faible (région I), le courant de fuite I_{leak} peut être estimé selon $I_{leak} = (A'/L)qn_{it}\mu_e\Delta V$ avec n_{it} la densité de la couche d'électrons à la surface induite par les pièges à trous, μ_e leur mobilité, ΔV la chute interne de tension et L et A' sont respectivement la longueur du nanofil et la section efficace de la couche d'électrons. La résistance de fuite est cependant difficile à estimer expérimentalement car les courants sont très faibles et le plus souvent en dessous de la sensibilité de l'analyseur d'électrons mais, en général, le courant de fuite doit dominer lorsque $n_{it} \gg n_i$.

Si la passivation est partielle, la situation est plus complexe puisqu'on a coexistence de I_{sat} et I_{leak} . Néanmoins, il est intéressant de noter que I_{leak} n'affecte que très peu l'estimation de τ à partir de la pente de la région II. Par exemple, dans le cas de l'étude menée par Choueib et al. [5], les auteurs obtiennent une résistance de fuite élevée ($R_{leak} = 10^{13}\Omega$) et I_{leak} est alors négligeable avec un faible effet sur l'estimation de la vitesse des processus GR. Il est également important de garder à l'esprit que les trous piégés à la surface vont accélérer la dynamique de recombinaison dans la SCR. Ainsi, la vitesse rapide du processus de recombinaison trouvée ici est une indication claire que la passivation peut encore être améliorée. Cependant, un fil "parfaitement" passivé ne serait pas forcément un bon choix pour des but applicatifs car le courant I_{sat} serait très faible voire inexploitable. Des arguments similaires peuvent être invoqués dans le but d'optimiser la réponse en température en émission de champ par des simples ajustements de l'énergie d'activation E_a des SiNWs à travers un contrôle fin et précis de la passivation de leur surface.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié l'émission de champ de SiNWs individuels sur lesquels nous avons pu observer des plateaux de saturation très prononcés et très sensibles à la température. Nous avons pu observer des augmentations de 3 ordres de grandeur pour un chauffage de seulement $\sim 180^\circ\text{C}$. De plus, la mesure des TEDs ainsi que la mise en place d'un simple modèle de jonction pn prenant en compte les dimensions des fils nous ont permis d'estimer le dopage et le temps de vie des porteurs. Ce dernier s'est révélé être dominé par les processus de recombinaison à la surface. Le rôle des états de surface a alors été démontré par des cycles de chauffage et de passivation à l'hydrogène in situ et ce de façon réversible. Ces traitements nous ont permis de montrer que la saturation est intimement liée aux propriétés de conduction de l'interface Si/SiO_2 le long du fil.

Références du Chapitre 3

- [1] DK. Schroder, RN. Thomas, J. Vine, and HC. Nathanson. The semiconductor field-emission photocathode. *IEEE T. Electron Dev.*, 21 :785–798, 1974.
- [2] M. Choueib. *Etude des propriétés physiques de nanofils individuels de Carbure de Silicium par émission de champ*. PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, juillet 2009.
- [3] M. Choueib, A. Ayari, P. Vincent, M. Bechelany, D. Cornu, and ST. Purcell. Strong deviations from fowler-nordheim behavior for field emission from individual sic nanowires due to restricted bulk carrier generation. *Phys. Rev.*, 79 :075421, 2009.
- [4] M. Choueib, A. Ayari, P. Vincent, S. Perisanu, and ST. Purcell. Evidence for poole-frenkel conduction in individual sic nanowires by field emission transport. *Journal of Applied Physics*, 109 :073709, 2011.
- [5] M. Choueib, R. Martel, CS. Cojocar, A. Ayari, P. Vincent, and ST. Purcell. Current saturation in field emission from h-passivated si nanowires. *ACS Nano*, 6 :7463–7471, 2012.
- [6] J.R. Arthur. Photosensitive field emission from p-type germanium. *Applied Physics*, 36 :3221, 1965.
- [7] LM. Baskin, OI. Lvov, and GN. Furse. General features of field emission from semiconductors. *Physica Status Solidi B*, 47 :49–62, 1971.
- [8] SM. Eichfeld, TT. Ho, CM. Eichfeld, A. Cranmer, E. Suzanne, SE. Mohnney, and TS. Mayer ans JM. Redwing. Resistivity measurements of intentionally and unitentionally template-grown doped silicon nanowire arrays. *Nanotechnology*, 18 :315201, 2007.
- [9] AJ. Tavendale and SJ. Pearton. Deep level, quenched-in defects in silicon doped with gold, silver, iron, copper or nickel. *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 16 :1665–1673, 1983.
- [10] R. Stratton. Energy distributions of field emitted electron. *Phys. Rev.*, 135 :A794, 1964.
- [11] SM. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley Interscience, New-York, 1969.
- [12] F. Leonard, AA. Talin, BS. Swartzentruber, and ST. Picraux. Diameter-dependent electronic transport properties of au-catalyst/ge-nanowire schottky diodes. *Phys. Rev. Lett.*, 102 :106805, 2009.
- [13] AS. Achoyan, AE. Yesayan, EM. Kazaryan, and SG. Petrosyan. Two-dimensional p-n junction under equilibrium conditions. *Semiconductors*, 36 :903–907, 2002.
- [14] O. Hayden, G. Zheng, P. Garwal, and CM. Lieber. Visualization of carrier depletion in semiconducting nanowires. *Small*, 3 :2048–2052, 2007.
- [15] JS. Hwang, F. Donatini, J. Pernot, R. Thierry, P. Ferret, and LS. Dang. Carrier depletion and exciton diffusion in a single zno nanowire. *Nanotechnology*, 22 :475704, 2011.
- [16] GN. Furse and NV. Egorov. Field emission from p-type si. *Physica Status Solidi B*, 32 :23–29, 1969.
- [17] M. Choueib, A. Ayari, P. Poncharal, C. Journet, CS. Cojocar, R. Martel, and ST. Purcell. Field emission measure of the time response of individual semiconducting nanowires to laser excitation. *Appl. Phys. Lett.*, 99 :072115, 2011.
- [18] XH. Sun, SD. Wang, NB. Wong, DDD. Ma, ST. Lee, and BK. Teo. Ftir spectroscopic studies of the stabilities and reactivities of hydrogen-terminated surfaces of silicon nanowires. *Inorganic Chemistry*, 42 :2398–2404, 2003.
- [19] MV. Fernandez-Serra, C. Adessi, and X. Blase. Conductance, surface traps and passivation in doped silicon nanowires. *Nano Letters*, 6 :2674–2678, 2006.
- [20] I. Ibach and JE. Rowe and. Hydrogen absorption and surface structures of silicon. *Surface Science*, 43 :481–492, 1974.
- [21] I. Langmuir. The dissociation of hydrogen into atoms. *J. Am. Chem. Soc.*, 34 :860–877, 1912.

- [22] K. Seo, S. Sharma, AA. Yasseri, DR. Stewart, and TI. Kamins. Surface charge density of unpassivated and passivated metal-catalyzed silicon nanowires. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 9 :G69–G72, 2006.
- [23] H. Luth. *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*. 1995.
- [24] O. Demichel, V. Calvo, A. Besson, P. Noe, B. Salem, N. Pauc, F. Oehler, P. Gentile, and N. Magnea. Surface recombinaison velocity measurements of efficiently passivated gold-catalyzed silicon nanowires by a new optical method. *Nano Letters*, 10 :2323–2329, 2010.
- [25] Y. Dan, K. Seo, K. Takei, JH. Meza, A. Javey, and KB. Crozier. Dramatic reduction of surface recombinaison by in situ surface passivation of silicon nanowires. *Nano Letters*, 11 :2527–2532, 2011.
- [26] JE. Allen, ER. Hemesath, DE. Perea, JL. Lensch-Falk, ZY. Li, F. Yin, MH. Gass, P. Wang, and A. Bleloch. High-resolution detection of au catalyst atoms in si nanowires. *Nature Nanotechnology*, 3 :168–173, 2008.
- [27] E. Yablonovitch, DL. Allara, C. Chang, T. Gmitter, and BT. B. Unusually low surface-recombinaison velocity on silicon and germanium surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 57 :249–252, 1986.
- [28] R. Hull. Properties of cristalline silicon. *INSPEC Publication*, pages 569–570, 1999.

Chapitre 4

Photoconductivité

4.1 Introduction

L'émission de champ photo-assistée ou émission de champ assistée par laser a déjà été étudiée à la fois pour la physique fondamentale [1, 2] et dans la perspective de développer de nouvelles photocathodes [3–5]. Mettre au point des sources à émission de champ (EC) à contrôle optique rapide [4] s'avère être très attractif pour des applications telles que des tubes à micro-ondes [6] ou la microscopie électronique résolue en temps [7]. De ce cas intéressant des émetteurs semiconducteurs, l'émission de champ devient très sensible à la lumière pour les échantillons de type p ou n hautement résistifs [8–10]. Cette forte sensibilité est associée au courant de saturation et aux chutes de tensions de la région II des courbes FN, car la zone de déplétion apparaissant dans cette région est elle-même sensible à la génération de porteurs, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent [8, 9].

Ces effets ont déjà été démontrés pour des pointes de matériaux semiconducteurs [2, 9] et pour des assemblages de pointes de Si fabriquées par photolithographie à base de galettes de Si dopé p [3, 4]. Bien que ces dispositifs puissent être produits en masse comme les nôtres, ils sont cependant issus de croissances top-down et présentent des géométries coniques assez différentes de nos échantillons. Nos SiNWs individuels ont quant à eux une structure de grande qualité cristalline avec très peu de défauts et une géométrie clairement définie qui permet une analyse solide de leurs propriétés électroniques et optiques. De plus nous avons estimé une augmentation du courant 10^4 fois plus élevée pour nos échantillons que pour un seul de ces émetteurs coniques sous un même éclairage laser, ce qui témoigne d'une différence réelle entre ces émetteurs rendant la comparaison difficile. Comprendre la réponse optique des SiNWs ne se limite donc pas à une simple étude en EC mais concerne une plus large communauté intéressée par des dispositifs photoniques tels que les photo-détecteurs, les cellules solaires, etc [10–12].

Des études précédentes réalisées dans l'équipe en 2011 [13] ont ouvert la voie vers la mesure du temps de réponse thermique sur des nanofils de Si et SiC via les TEDs. Ayant repris ces études dans le but de repousser les limites de ces mesures ($\sim 4\mu s$) nous avons alors mis à jour de nouveaux phénomènes. Après avoir présenté l'influence d'un éclairage continu sur les courbes FN de SiNWs, nous mesurerons à notre tour le temps de réponse induit par une modulation optique sur ces émetteurs. Nous montrerons alors que, dans notre cas, le temps de réponse mesuré n'est pas d'origine thermique mais correspond à un processus de photoconduction à deux constantes de temps.

4.2 Emission de champ photo-assistée : I(V,P)

4.2.1 Caractéristiques Laser

Afin d'étudier les effets d'une lumière continue sur nos échantillons, nous avons utilisé un laser à *Ar* de longueur d'onde $\lambda = 514\text{nm}$ ($E = 2.41\text{eV}$, caractéristiques détaillées en 1.6.3). L'intensité de la puissance incidente sur l'échantillon (W/cm^2) est un paramètre essentiel dans la suite de nos études, il est primordial dans ce cas de bien connaître le profil du faisceau (figure 4.1). Pour le mesurer, nous avons placé devant un puissance-mètre une lame sur un support de translation micrométrique. En faisant varier la position de cette lame de façon à laisser passer petit à petit le faisceau sur le détecteur, on obtient donc le profil intégré de la puissance laser. Une simple dérivée nous permet de remonter au profil gaussien du faisceau et à sa largeur à $1/e^2$ de $1,85\text{mm}$ correspondant aux données constructeur. Le faisceau est amené perpendiculairement à l'axe pointe-nanofil et est polarisé de façon parallèle à cet axe. Selon les différentes expériences que nous réalisons, le faisceau est soit non focalisé, soit focalisé à l'aide d'une lentille située à l'extérieur de la chambre à vide. Dans ce dernier cas, la taille du spot laser est estimée à $\simeq 20\mu\text{m}$.

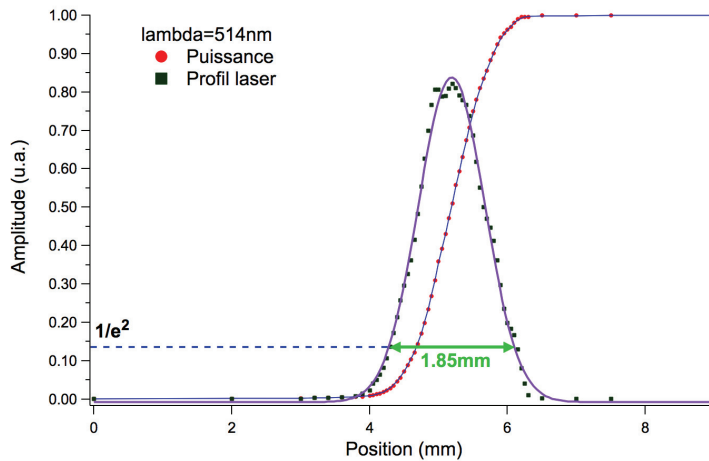


FIGURE 4.1: Profil gaussien du laser utilisé ($\lambda = 514\text{nm}$, $E = 2.41\text{eV}$). La largeur du faisceau est de 1.85mm .

L'alignement du faisceau sur le fil est optimal lorsque le courant d'émission est maximal. Des mesures effectuées en focalisant le faisceau sur une pointe de tungstène nue ont montré des effets très négligeables sur la variation du courant d'émission ou de la température même avec une intensité lumineuse maximale [13](300 mW focalisés : cette intensité est largement supérieure à celles utilisées directement sur les SiNWs). L'intensité lumineuse arrivant sur le nanofil est estimée approximativement et la plupart des mesures sont donc relatives. Cela vient du fait que la taille de focalisation est incertaine et induit une erreur non négligeable sur la position du faisceau sur le fil. Néanmoins, nous utilisons la plupart du temps le faisceau non focalisé et on a $\varnothing_{\text{Laser}} \gg L_{\text{SiNW}}$ ce qui nous garantit un éclairage complet du fil (\varnothing : diamètre). De plus, on peut noter qu'une très grande partie de la lumière est transmise. Enfin nous estimons la valeur maximale de la densité de puissance de notre faisceau à $12\text{W}/\text{cm}^2$ dans le cas non focalisé et $100\text{kW}/\text{cm}^2$ dans le cas focalisé.

4.2.2 Effets du laser et photocourant

Nous avons représenté sur la figure 4.2a l'effet de la lumière sur les courbes FN. Nous avons pour ce faire, utilisé un éclairage continu tout en faisant varier la puissance du laser.

Dans un premier temps nous pouvons constater que le comportement FN suit la théorie avec une augmentation du palier de saturation avec la puissance : l'augmentation sous illumination est quasiment d'un facteur 10 pour 150mW ($5,6W/cm^2$). Il est intéressant de constater que plus la puissance augmente, plus le palier de saturation est marqué et mieux on distingue les 3 régions (ce qui est moins évident sur la première courbe à 0mW). Cette évolution est similaire à l'évolution des FN en fonction de l'augmentation de température (figure 4.2b). Nous avons vu dans le précédent chapitre que l'état initial de la pente dépendait de l'état de surface de l'échantillon et plus particulièrement de la passivation des états de surface. La pente existante à 0mW et T_{amb} est donc à relier à un courant de fuite le long de la surface de l'échantillon, la saturation existe mais elle est nettement moins marquée que dans les tracés 3.8 particulièrement plats (page 103). Les tracés de la figure 4.2 indiquent une dominance progressive du courant induit par les effets thermiques ou laser, gouvernant petit à petit le courant de fuite. Dans le cas du courant induit par l'illumination de l'échantillon, qui nous intéresse ici, le courant de saturation ne doit plus se limiter à la simple équation :

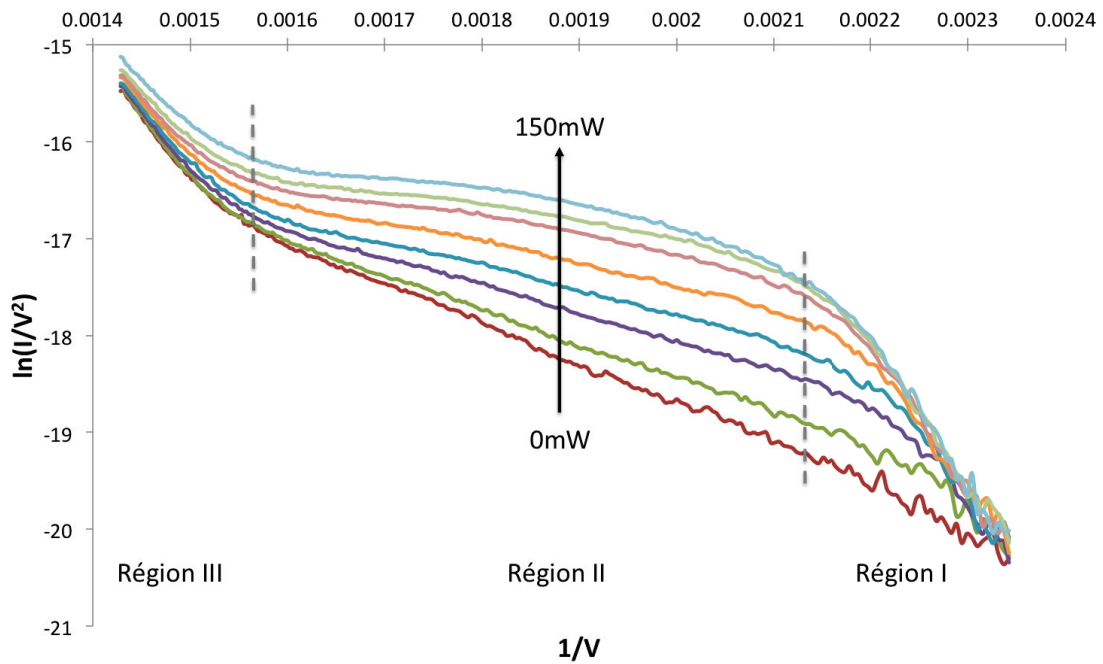
$$I_{sat} = I_{GR} \simeq \frac{qn_iAW}{2\tau} \quad (4.1)$$

Nous pouvons ajouter un terme de photocourant à celle-ci :

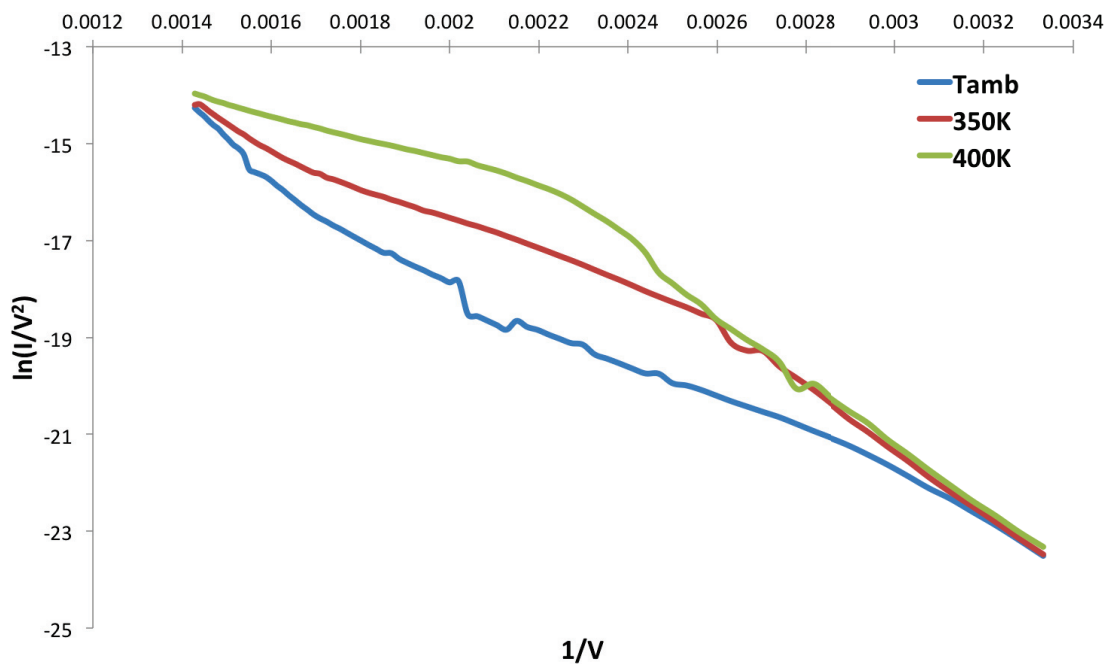
$$I_{sat} = I_{GR} + I_{ph} \quad (4.2)$$

Lorsqu'on éclaire nos échantillons, les photons incidents créent des porteurs dans chacune des 3 régions de la jonction pn [14]. Comme nous pouvons le voir sur la figure 4.3, le comportement des porteurs libres diffère en fonction du lieu de leur création. Dans les régions p et n , électriquement neutres, les photo-porteurs minoritaires diffusent jusqu'à atteindre la SCR à travers laquelle ils sont propulsés vers la région opposée où ils deviennent alors majoritaires. Ces photoporteurs vont donc contribuer au courant par leur diffusion. Dans la SCR, les paires électrons-trous créés par les photons sont alors dissociées par le champ électrique E , l'électron est propulsé vers la région n et le trou vers p . Ces porteurs donnent naissance à un courant de génération. Ces contributions s'ajoutent donc pour donner le photocourant résultant I_{ph} .

Le photocourant résulte donc de la somme des courant des 3 régions de la jonction pn illuminée : le courant de diffusion des photoélectrons de la région p , le courant de photogénération dans la SCR et le courant de phototrous de la région n . Cependant, la région n dans notre cas correspond à une couche d'inversion sous la surface de faible taille, on fait alors l'approximation selon laquelle le courant de diffusion des trous dans cette région contribue peu au courant total et est donc négligeable. Cela nous permet de poser $x_n \sim 0$ et $x_p \sim W$.



(a)



(b)

FIGURE 4.2: a) Tracés FN à température ambiante pour différentes puissance de laser pour NW3. Dans la région de saturation, le courant augmente avec la puissance laser comme prédit par la théorie FE des semiconducteurs. b) Tracés FN pour le même échantillons à trois températures différentes.

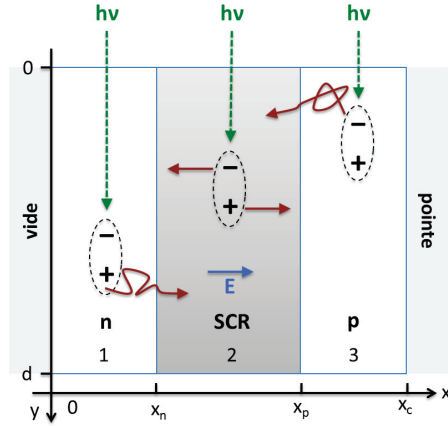


FIGURE 4.3: Création de porteurs par illumination dans une jonction pn [15].

Dans ce cas, les densités de courant de diffusion et de génération sont données par (détails des calculs dans l'annexe B) :

$$J_{diff} = \frac{eD_n}{L_n} \left(\frac{\tau_n \sigma \phi}{A} - n_0 \right) \quad (4.3)$$

$$J_{gen} = e \frac{\sigma \phi}{A} W \quad (4.4)$$

Avec D_n et L_n respectivement la constante et la longueur de diffusion, n_0 densité intrinsèque des porteurs, τ_n leur temps de vie, σ la section efficace d'absorption (donnée en nm^2/nm , détails ci après), ϕ correspond au nombre de photons incidents par unité de surface et de temps, A est l'aire de la section du nanofil et W la longueur de la zone de déplétion. La densité de courant totale correspond à la somme de ces deux termes et le photocourant est donné par :

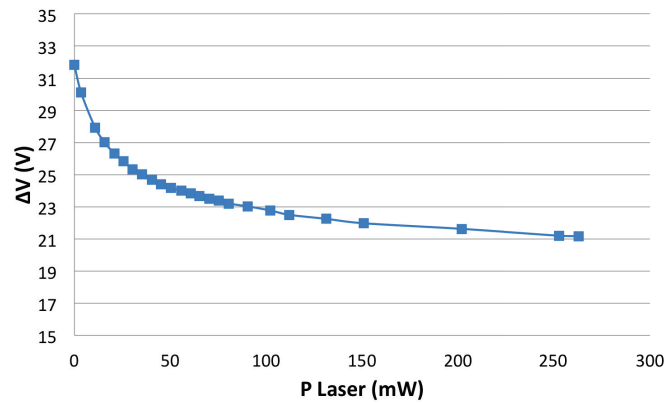
$$I_{ph} = A(J_{diff} + J_{gen}) = \frac{eD_n}{L_n} (\tau_n \sigma \phi - An_0) + e\sigma \phi W \quad (4.5)$$

On a $\phi = P/h\nu$ avec P la puissance du laser par unité de surface et $h\nu$ l'énergie des photons incidents. Si on néglige le courant de diffusion comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, on a alors simplement :

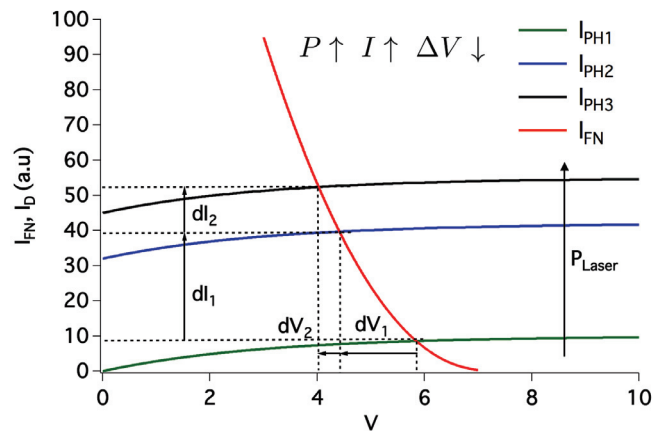
$$I_{ph} \simeq e\sigma \phi W \quad (4.6)$$

Nous avons vu dans le chapitre 3 que $W \propto \Delta V$. Nous devons donc connaître l'évolution de ΔV en fonction de ϕ . Comme nous pouvons le voir sur la figure 4.4a : pour une tension appliquée fixe, plus la puissance est élevée, plus la chute de tension est faible. ΔV varie de plus en plus lentement avec un comportement asymptotique selon l'augmentation de la puissance (diminution de 2V seulement entre 100 et 250mW). Ainsi, pour des puissances élevées et pour la gamme des puissance avec lesquelles nous travaillons, ΔV et donc W varient très peu et on peut les considérer comme constants.

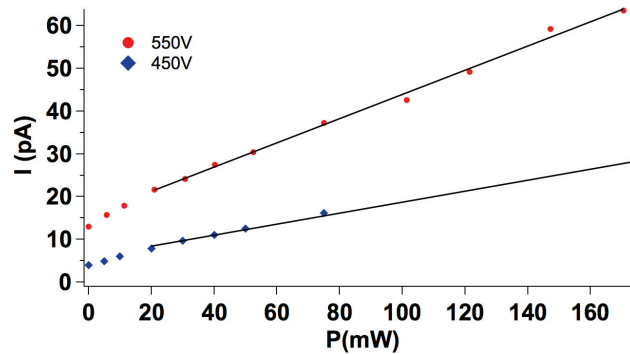
Cette évolution peut également se comprendre via le modèle des lignes de charge (cf. 2.4.5, page 89). Sur la figure 4.4b nous avons représenté l'évolution du photocourant d'une diode pn en polarisation inverse en fonction de la puissance laser incidente et le tracé FN



(a)



(b)



(c)

FIGURE 4.4: a) Evolution de la chute de potentiel en fonction de la puissance laser pour NW1 à une tension fixe sur le palier de saturation. b) Représentation via les lignes de charge de l'évolution du photocourant I_{ph} en fonction de la puissance laser incidente. On voit que plus la puissance est élevée, plus la chute de tension induite est faible. c) Evolution du courant en fonction de la puissance pour deux tensions fixées sur le plateau de saturation de NW3.

correspondant. Nous voyons que plus la puissance est élevée, plus le point de fonctionnement (croisement entre I_{FN} et I_{ph}) augmente rapidement, I_{FN} étant de plus en plus pentu de part sont évolution exponentielle. De ce fait, la chute de tension ΔV est quant à elle de plus en plus faible. Cela traduit bien l'évolution de la figure 4.4a avec une diminution rapide puis plus lente de ΔV .

Lorsque l'augmentation du courant induite par illumination est grande devant le courant de saturation à $0mW$ (i.e. I_{GR}), le courant de région II est dominé par I_{ph} . Cela se retrouve sur la figure 4.4c sur laquelle nous avons tracé le courant en fonction la puissance optique pour un ΔV fixé sur le plateau de saturation. A partir d'une certaine puissance, on a une relation linéaire en ϕ telle que dans l'expression (4.6).

Nous verrons par la suite que l'augmentation relative du courant $\Delta I/I_0$ (avec $\Delta I = I_{ph} - I_0$ et $I_0 \equiv I_{sat}$) est un paramètre important dans nos études. Cette augmentation est directement liée à la puissance du laser incidente. Ici nous travaillons avec puissances relativement faibles, de ce fait $\Delta I/I_0 \sim 10$. Lors de l'utilisation de puissances plus élevées, nous avons réussi à atteindre des augmentations de courant allant jusqu'à un facteur 150 (voir chapitre 5), ce qui montre la haute sensibilité de nos échantillons à la lumière.

L'évolution du courant pour des puissances plus faibles est plus délicate à interpréter. Pour ces gammes de puissances, plus P augmente, plus ΔV diminue rapidement et donc W également, mais le photocourant I_{ph} augmente. Une simulation numérique prenant en compte l'évolution de W , du champ dans la SCR, de la vitesse des porteurs en fonction du champ et donc du courant résultant nous aiderait sûrement à mieux comprendre cette première évolution.

Nous avons également montré dans le chapitre 3 que $W \propto V$:

$$I_{ph} \propto \phi_s V \quad (4.7)$$

D'après cette relation, le rapport I/V^2 dans l'expression de Fowler-Nordheim devient $\propto \phi_s/V$. En gardant ϕ_s constant (i.e. puissance constante) et si on fait varier V , le rapport ϕ_s/V diminue et $\ln(\phi_s/V)$ également mais beaucoup plus lentement : ce rapport est quasiment constant sur la gamme de tensions de la région II. L'évolution du plateau de saturation dans les FN se traduira alors par un aplatissement de celui-ci pour des valeurs de plus en plus élevées. Cela explique donc l'évolution d'un tracé FN en fonction de l'augmentation de la puissance laser incidente.

Dans le cas présenté ici, le courant de saturation initial présente une pente due au courant de fuite, ce qui induit une augmentation légère du courant dans le plateau même pour des grandes puissances. Dans le cas où l'on éclairerait l'échantillon avec des puissances encore plus élevées ou si le plateau initial était plus prononcé, on pourrait donc s'attendre à observer des plateaux parfaitement plats voire à pente négative.

4.3 Modulation optique et temps de réponse

4.3.1 Principe de la mesure

Comme nous l'avons vu dans le chapitre décrivant le système expérimental, nous avons la possibilité de moduler en fréquence la lumière envoyée sur le faisceau soit à l'aide d'une cellule de Pockels ($f_{max} = 20MHz$), soit avec un module acousto-optique (AO, $f_{max} = 200MHz$). Le premier problème que l'on pourrait alors rencontrer vient du fait que nous voulons mesurer des bas courants ($< nA$) modulés à haute fréquence. Mais les TEDs nous permettent d'outrepasser ces contraintes de sensibilité et de résolution temporelle. En effet, la chute de tension varie en fonction de la puissance laser envoyée comme nous pouvons le voir sur la figure 4.4a : plus la puissance est élevée, plus le pic lié à l'illumination se déplace vers les hautes énergies (i.e. plus la chute de tension est faible). Ce phénomène est schématisé sur la figure 4.5a où nous voyons le déplacement du pic en fonction de l'illumination et la courbure de la bande de conduction associée. Ainsi, grâce à l'analyseur en énergie nous pouvons observer chaque pic avec sa position clairement définie (figure 4.5b) et cette différenciation n'a pas de limitation dans la résolution en temps. Les mesures sont donc similaires à des mesures synchrones. Nous allons maintenant étudier l'évolution des TEDs en fonction de la fréquence de modulation optique.

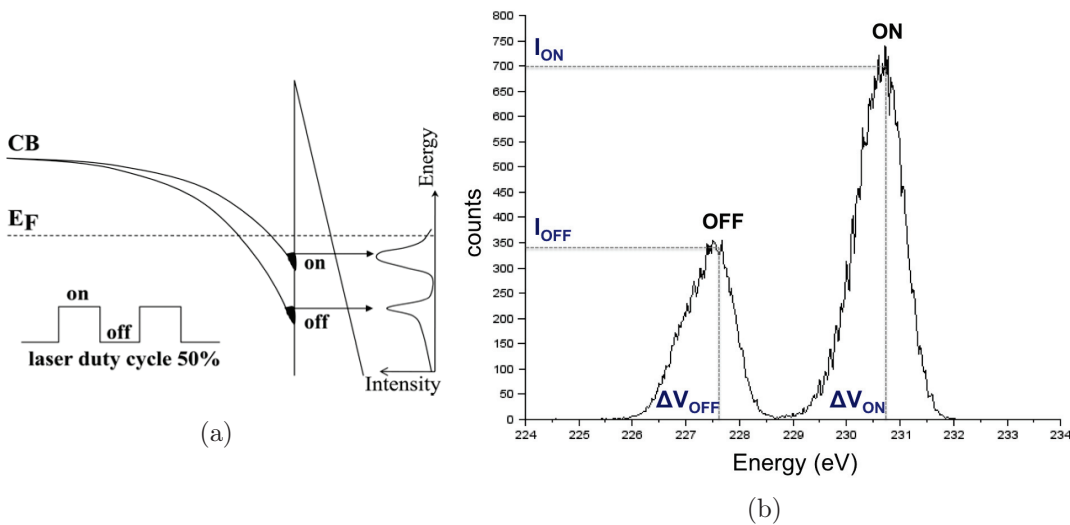


FIGURE 4.5: a) Représentation schématique de l'évolution du profil de la bande de conduction sous illumination [13] b) Position des pics avec et sans illumination : on a un décalage vers les hautes énergies et une augmentation de l'intensité due au photocourant.

4.3.2 TEDs et modulation optique

La figure 4.6 nous montre l'évolution des TEDs en fonction de la fréquence de modulation optique. Pour obtenir cette série, nous nous sommes placés à une tension appliquée fixe $V_a = 250V$ sur le plateau de saturation de NW3 et avons éclairé l'échantillon avec une puissance de 200mW non focalisée et modulée via l'AO (On/Off 100%, duty cycle 50%). La modulation est faite de 50Hz à 1MHz (nous avons repéré au préalable à quelle fréquence il ne restait plus qu'un seul pic) selon une progression logarithme sur 150 points dans le cas présenté. A basse fréquence, la position des pics correspond avec ceux de la figure 4.5b

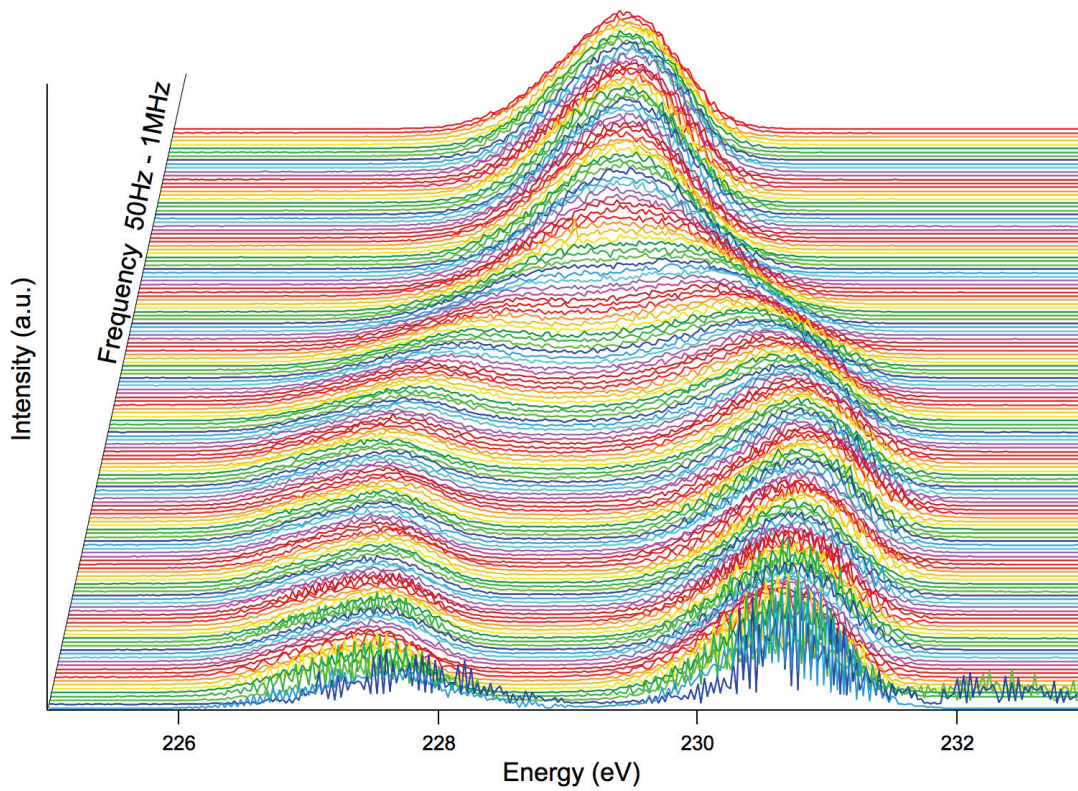


FIGURE 4.6: Evolution des TEDs en fonction de la fréquence de modulation optique (150 points entre 50Hz-1MHz avec une progression logarithmique).

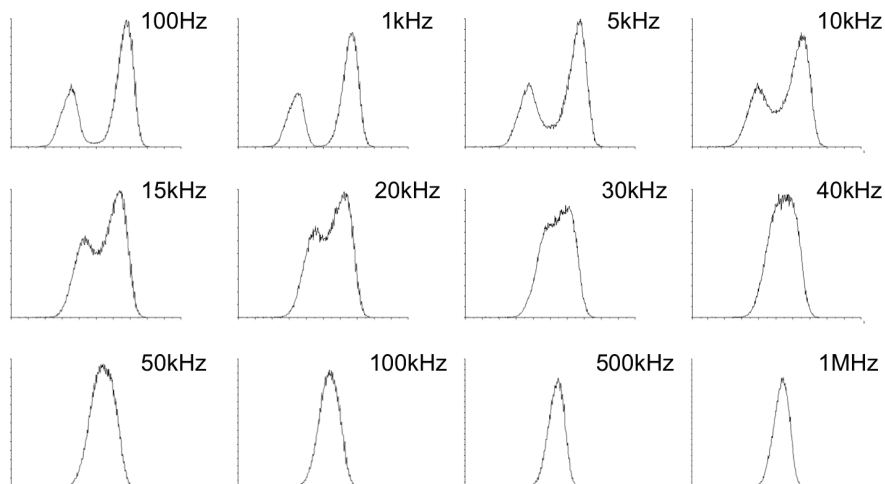


FIGURE 4.7: Evolutions significatives de la forme TEDs en fonction de la fréquence de modulation optique. L'axe des abscisses correspond aux énergies et est identique à celui de la figure 4.6 et les ordonnées correspondent à l'intensité des pics (u.a.).

et on a $\Delta V_{OFF} = 22.35V$ et $\Delta V_{ON} = 19.3V$. Plus la fréquence augmente, plus les pics se rapprochent jusqu'à n'en former plus qu'un.

Nous avons représenté sur la figure 4.7 les principales étapes de l'évolution des TEDs. A 50kHz, il n'y a déjà plus qu'un seul pic. Cela nous indique donc que la réponse du fil à la modulation optique est inférieure à cette valeur. Il convient maintenant de réussir à déterminer la valeur de ce temps de réponse d'après nos mesures.

De telles mesures utilisant l'évolution des TEDs en tant que mesure du temps de réponse optique n'existent pas en émission de champ et constituent donc une nouvelle méthode de détermination de celui-ci. Les études les plus proches appliquées au silicium que nous ayons trouvées portent sur les travaux de Héritage et al. [4, 16]. Leur système constitué d'assemblages de pointes de silicium de type p enfermées dans une structure également en silicium et en forme de cratère, soumis à un train de pulses de $\sim 10ns$ à 532, 830, 730 et 1024nm, ont montrés des temps de réponse allant de quelques microsecondes à une centaine de picosecondes. Cependant leur montage n'a pas été testé sur toute une gamme de fréquences et bien que le silicium soit de type p , aucune caractéristique FN exhibant un palier de saturation n'est présentée, on ne connaît pas non plus la valeur et le profil de la chute de tension interne. Les intensités utilisées sont faibles ($\sim 13mW/cm^2$) ce qui exclut les effets thermiques et enfin le courant moyen sur chaque émetteur est de l'ordre du nA .

Comparer ces données avec les nôtres s'avère donc difficile, ne serait-ce que par leur géométrie très complexe face à la nôtre beaucoup plus claire et bien définie. On peut toutefois noter que leur modèle de base repose également sur la théorie de Baskin pour la pénétration de champ et qu'une des longueurs d'ondes utilisées proches de celle que nous utilisons. Nous verrons par la suite que certains de leurs résultats sont du même ordre de grandeur que les nôtres. Mais avant de pouvoir comparer, il faut connaître l'origine physique de notre temps de réponse : s'agit-il de conductivité seule ou est-on également en présence d'effets thermiques ?

4.3.3 Paramètre étudié

Afin de déterminer l'origine du phénomène que nous mesurons, il faut d'abord savoir quoi comparer. Le paramètre arbitraire que nous avons choisi d'étudier est l'évolution de l'écart entre les 2 pics de TEDs, ΔP ($\Delta P = |\Delta V_{ON} - \Delta V_{OFF}|$). Sur la figure 4.8 nous avons tracé l'évolution normalisée de cet écart associée à la série présentée ci-avant, en fonction de la fréquence.

Le tracé présente un point d'inflexion et nous avons choisit celui-ci comme référence pour la constante de temps mesurée $\tau_{1/2}$, ici on trouve $\tau_{1/2} = (20.5kHz)^{-1} = 48.78\mu s$. C'est ce paramètre que nous allons désormais étudier dans nos approches thermique et de photoconductivité.

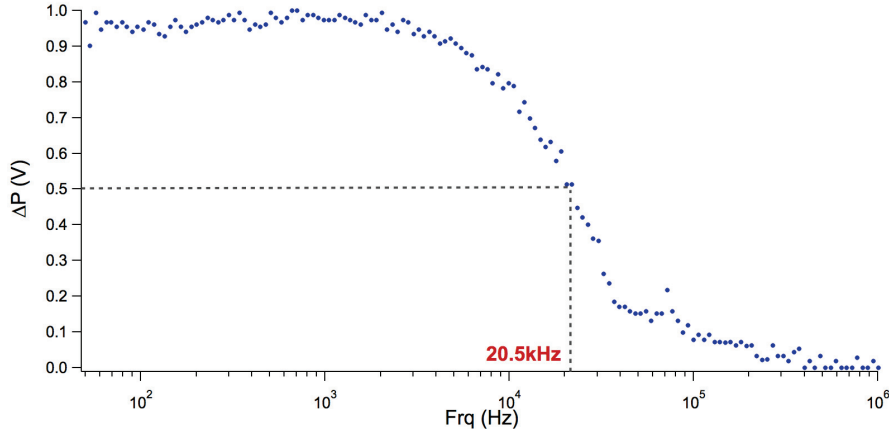


FIGURE 4.8: Evolution de l'écart entre les pics (normalisée) en fonction de la fréquence optique de modulation.

4.4 Temps de réponse thermique

En nous basant sur les travaux de Choueib et al. [13], nous avons dans un premier temps émis l'hypothèse que le temps de réponse des SiNWs suite à l'excitation optique était dû à des effets thermiques et avons voulu estimer analytiquement celui-ci (le détail des calculs est présenté dans l'annexe A).

4.4.1 Equation de la chaleur

L'équation de la chaleur en présence d'une source thermique est donnée par [17] :

$$\rho C \frac{\partial u}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + q(x) \quad (4.8)$$

C est la capacité calorifique du silicium ($C = 700 J.kg^{-1}.K^{-1}$), ρ la masse volumique ($\rho = 2,33 g.cm^{-3}$), κ la conductivité thermique, elle varie en fonction du rayon des fils [18, 19], q est la source de chaleur par unité de surface induite par le laser (W/m^2) et $u(x, t)$ la température. On considère que tout l'échantillon est éclairé comme schématisé sur la figure 4.9.

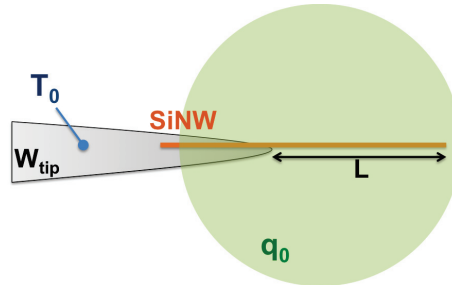


FIGURE 4.9: Schéma d'un nanofil totalement éclairé par un faisceau laser de puissance q_0 .

Nous avons vu précédemment que la pointe de tungstène n'était pas chauffée par l'effet du laser, au contact pointe-SiNW, on a donc $u(0, t) = T_0$. En effectuant les changements

de variables suivants, $\tilde{\kappa} = \kappa/\rho C$, $\tilde{x} = x/L$, $\tilde{t} = \tilde{\kappa}t/L^2$, $\tilde{q} = (L^2/\kappa)q$, avec L la longueur du fil et $\tilde{u} = u - T_0$, l'équation (4.8) peut alors s'écrire sous une forme sans dimensions :

$$\frac{\partial \tilde{u}}{\partial \tilde{t}} = \frac{\partial^2 \tilde{u}}{\partial \tilde{x}^2} + \tilde{q} \quad (4.9)$$

En posant $\tilde{\lambda}_n = n\pi/2 = \lambda_n/L$, on exprime \tilde{u} sous la forme d'une série de Fourier (cf. annexe A) :

$$\tilde{u}(\tilde{x}, \tilde{t}) = a_0 + \sum_n a_n \cos(\tilde{\lambda}_n \tilde{x}) + \sum_n b_n \sin(\tilde{\lambda}_n \tilde{x}) \quad (4.10)$$

Et le profil de température le long du fil est donné par :

$$\tilde{u}(\tilde{x}) = -\tilde{q}_0 \frac{\tilde{x}^2}{2} + \tilde{q}_0 \tilde{x} \quad (4.11)$$

4.4.2 Chauffage

Lorsqu'on chauffe le fil, les conditions aux limites sont données par :

$$\begin{cases} \tilde{x} = 1 \rightarrow \left. \frac{\partial \tilde{u}}{\partial \tilde{x}} \right|_{\tilde{x}=1} = 0 & (\text{flux nul à l'extrémité du fil}) \\ \tilde{x} = 0 \rightarrow \tilde{u}(0, \tilde{t}) = 0 \end{cases} \quad (4.12)$$

Ce qui induit la disparition des termes en a_n et a solution revient à résoudre une équation sur les b_n (cf. Annexe A) :

$$\frac{\partial b_n}{\partial \tilde{t}} = -b_n \tilde{\lambda}_n^2 + \frac{4\tilde{q}_0}{n\pi} \quad (4.13)$$

Equation qui a pour solution :

$$b_n(\tilde{t}) = \frac{16\tilde{q}_0}{n^3\pi^3} \left(1 - e^{-\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}}\right) \quad (4.14)$$

Ce qui donne simplement pour $\tilde{u}(\tilde{x}, \tilde{t})$:

$$\tilde{u}(\tilde{x}, \tilde{t}) = \sum_n \frac{16\tilde{q}_0}{n^3\pi^3} \left(1 - e^{-\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}}\right) \sin(\tilde{\lambda}_n \tilde{x}) \quad (4.15)$$

Nous pouvons déjà observer que la partie temporelle de cette dernière équation nous permet d'obtenir la constante de temps liée à l'échauffement $\tilde{\tau}_{chauff} = 1/\tilde{\lambda}_n^2$. Néanmoins, nous voulons étudier l'écart de température en fonction de la fréquence de modulation, nous allons donc également nous intéresser au comportement de la température lors du refroidissement.

4.4.3 Refroidissement

Après un temps de chauffage \tilde{t}_1 , on coupe la source thermique (i.e. le laser), on a $\tilde{q} = 0$. On laisse le système refroidir pendant le même temps \tilde{t}_1 , l'équation (4.13) devient :

$$\frac{\partial b_n}{\partial \tilde{t}} = -b_n \tilde{\lambda}_n^2 \quad (4.16)$$

Soit, en posant $\tilde{T} = 2\tilde{t}_1$:

$$\begin{aligned} b_n(\tilde{T}) &= b_n(\tilde{t}_1)e^{-\tilde{\lambda}_n^2\tilde{t}_1} \\ &= \frac{16\tilde{q}_0}{n^3\pi^3} \left(e^{-\tilde{\lambda}_n^2\tilde{t}_1} - e^{-2\tilde{\lambda}_n^2\tilde{t}_1} \right) \\ &= \zeta_n \gamma_1 \end{aligned} \quad (4.17)$$

$b_n(\tilde{t}_1)$ est obtenu depuis (4.14), $\zeta_n = (16\tilde{q}_0)/(n^3\pi^3)$ et $\gamma_1 = e^{-\tilde{\lambda}_n^2\tilde{t}_1} - e^{-2\tilde{\lambda}_n^2\tilde{t}_1}$. On remarque que la constante de temps thermique est la même que précédemment $\tilde{\tau}_{froid} = \tilde{\tau}_{chauff} = \tilde{\tau}_{th} = 1/\tilde{\lambda}_n^2$.

4.4.4 Température après N cycles

Dans le cas de figure où nous effectuons des cycles de chauffage-refroidissement sur des temps $\tilde{t}_1 < \tilde{\tau}_{th}$, quelle sera la valeur de \tilde{u} au bout de N cycles et comment évolue la différence de température en fonction de \tilde{t}_1 ?

Dans un premier temps, intéressons nous à l'évolution de la température au bout de $2\tilde{T}$ (figure 4.10).

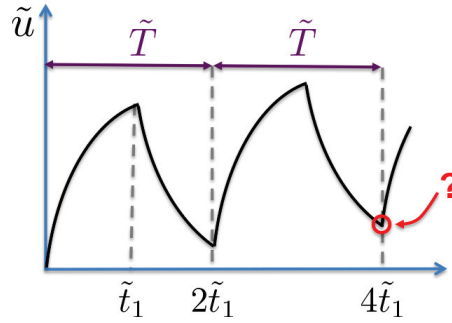


FIGURE 4.10: Evolution de la température au bout de $2T$ lorsque $\tilde{t}_1 < \tilde{\tau}_{th}$.

Après avoir effectué un cycle chauffage-refroidissement sur $2\tilde{t}_1$, on pose $\tilde{t} = \tilde{t}_0$ et on chauffe le fil à nouveau pendant \tilde{t}_1 . La condition initiale sur la température est alors :

$$\begin{aligned} \tilde{u}(\tilde{x}, \tilde{t}_0) &= \tilde{u}_f(\tilde{x}, \tilde{T}) \\ &= \sum_n \zeta_n \gamma_1 \sin(\tilde{\lambda}_n \tilde{x}) \end{aligned} \quad (4.18)$$

Avec \tilde{u}_f la valeur la température à la fin du refroidissement précédent ce chauffage.

On a $b_n(\tilde{t}_0) = b_{nc}(\tilde{T})$ et les nouveaux coefficients sont donnés par :

$$b_n = \zeta_n \left(1 + (\gamma_1 - 1)e^{-\tilde{\lambda}_n^2\tilde{t}_1} \right) \quad (4.19)$$

Et après un nouveau refroidissement pendant \tilde{t}_1 :

$$\begin{aligned} b_n(2\tilde{T}) &= \zeta_n \left(1 + (\gamma_1 - 1)e^{-\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}_1} \right) e^{-\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}_1} \\ &= \zeta_n \gamma_2 \end{aligned} \quad (4.20)$$

Si on développe γ_2 on a :

$$\gamma_2 = e^{-\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}_1} - e^{-2\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}_1} + e^{-3\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}_1} - e^{-4\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}_1} \quad (4.21)$$

Soit une forme générale à l'ordre n :

$$\gamma_n = \sum_1^{2n} (-1)^{n+1} e^{-n\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}_1} \quad (4.22)$$

Ou encore :

$$\gamma_n = e^{-\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}_1} \left(1 - e^{-\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}_1} \right) \frac{1 - e^{-2n\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}_1}}{1 - e^{-2\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}_1}} \quad (4.23)$$

Si l'on récapitule l'expression de la température pour les différentes étapes on a :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Chauffage : } \tilde{u} = \sum_n b_n(\tilde{t}_1) \sin(\tilde{\lambda}_n \tilde{x}) \\ \text{Refroidissement : } \tilde{u} = \sum_n \zeta_n \gamma_n \sin(\tilde{\lambda}_n \tilde{x}) \\ \text{Chauffage suivant : } \tilde{u} = \sum_n \zeta_n \left(1 - (1 - \gamma_n)e^{-\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}_1} \right) \sin(\tilde{\lambda}_n \tilde{x}) \\ \text{Refroidissement suivant : } \tilde{u} = \sum_n \zeta_n \left(\left(1 - (1 - \gamma_n)e^{-\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}_1} \right) e^{-\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}_1} \right) \sin(\tilde{\lambda}_n \tilde{x}) \end{array} \right. \quad (4.24)$$

Calculer l'écart de température entre la fin d'un chauffage et d'un refroidissement revient donc à calculer l'écart entre les coefficients b_n :

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{u} &\equiv \Delta b_n = b_n(\tilde{t}_1) - \zeta_n \gamma_n \\ &= \zeta_n (1 - \gamma_n) \left(1 - e^{-\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}_1} \right) \end{aligned} \quad (4.25)$$

En exprimant $\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}$ dans les unités initiales on a :

$$\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t} = \frac{n^2 \pi^2}{4L^2} \frac{\kappa}{\rho C} t \quad (4.26)$$

Et pour $\tilde{\tau}_{th} = 1/\tilde{\lambda}_n^2$:

$$\tilde{\tau}_{th} = \frac{4}{n^2 \pi^2} \frac{\rho C L^2}{\kappa} \quad (4.27)$$

Dans une première approximation, on peut considérer que le temps de réponse thermique du fil sera du même ordre de grandeur que le temps pour le mode le plus lent, soit pour $n = 1$:

$$\tau_{th1} = \frac{4}{\pi^2} \frac{\rho C L^2}{\kappa} \quad (4.28)$$

4.4.5 Confrontation théorie/mesures

Calculons dans un premier temps la valeur de τ_{th} pour le cas présenté ici. On prend $C = 700 \text{ J.kg}^{-1}.K^{-1}$, $\rho = 2330 \text{ kg.m}^{-3}$ et $\kappa = 30 \text{ W.m}^{-1}.K^{-1}$ [18, 19] (on rappelle que pour NW3, $L = 4.27\mu\text{m}$ et $\varnothing = 80\text{nm}$). En appliquant ces valeurs à (4.28) on trouve :

$$\tau_{th} = (2.57\text{MHz})^{-1} \sim 388\text{ns} \quad (4.29)$$

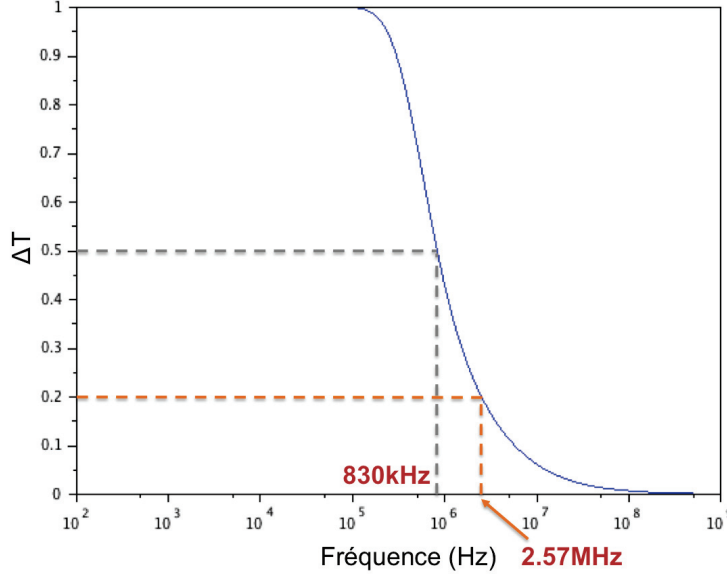


FIGURE 4.11: Calcul numérique de l'évolution normalisée de l'écart de température entre le chauffage et le refroidissement en fonction de la fréquence de modulation optique.

Si l'on trace maintenant l'évolution de l'écart en température en fonction de la fréquence (figure 4.11) on obtient une courbe de forme similaire à celle de la figure 4.8. Bien qu'il n'y ait pas de correspondance entre le point d'inflexion sur ce tracé, $\tau_{th_{1/2}}$, et la constante de temps théorique τ_{th_1} que nous avons choisit, leurs valeurs sont du même ordre de grandeur et ne diffèrent que d'un facteur 4. Cette différence peut se comprendre aisément : $\tau_{th_{1/2}}$ doit être extrait de l'équation (4.25) normalisée (expression complexe), tandis que τ_{th_1} est le choix arbitraire de notre part du temps caractéristique du premier mode de la série de Fourier décrivant la température. Comparer ces deux grandeurs nous donne donc juste une information qualitative sur l'ordre de grandeur du temps de réponse thermique théorique. On pourra noter que ces valeurs sont en revanche bien inférieures à celles trouvées expérimentalement. Dans le tableau 4.1, nous avons rassemblé les temps de réponse mesurés au point d'inflexion et les estimations théoriques pour les 3 échantillons présentés ici.

Echantillon	L (μm)	κ (W/m.K)	$\tau_{th_{1/2}}$ (μs)	$\tau_{mes_{1/2}}$ (μs)	τ_{th_1} (μs)	τ_{fit} (μs)
NW1	14	40	17.3	50	3.24	46.26
NW2	11.5	40	5.3	143	2.18	157
NW3	4.2	30	1.2	48.8	0.388	53

Tableau 4.1: Constantes de temps mesurées et théoriques dans le cas d'un phénomène thermique.

Enfin nous pouvons tenter un ajustement de la courbe 4.8 en se servant de (4.25) et (4.23) tout en laissant τ_{th1} comme paramètre libre (figure 4.12). Nous obtenons alors une valeur d'ajustement $\tau_{fit} \simeq 53\mu s$ très proche de la valeur estimée au point d'inflexion $\tau_{1/2} \simeq 48\mu s$. Nous pouvons alors noter, là encore, que pour tous les échantillons nous sommes éloignés jusqu'à 2 ordres de grandeur des valeurs attendues dans le cas d'un phénomène thermique, ce qui peut nous faire douter de la dominance de cet effet dans nos mesures.

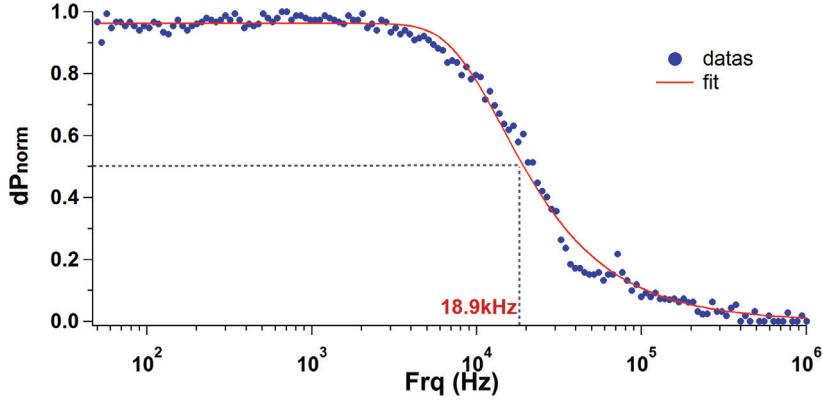


FIGURE 4.12: Ajustement des valeurs mesurées par la formule (4.25).

4.4.6 Evolution du courant en fonction de la température

Un autre résultat nous faisant douter de la présence d'effets thermiques, est l'évolution du courant en fonction de la puissance laser. Sur la figure 3.9 (page 105) nous avons représenté l'évolution du courant en fonction de la température lors d'un chauffage effectué grâce à une batterie. Nous pouvons clairement la dépendance exponentielle du courant en fonction de la température qui nous permet de remonter à l'énergie d'activation $E_{gap}/2 \simeq 0.5eV$. D'après l'équation (4.15) qui montre une relation linéaire entre T ($\equiv \tilde{u}$) et la puissance P_{Laser} ($\equiv \tilde{q}_0$), si le laser agissait comme une source de chaleur, on s'attendrait donc à trouver une dépendance en $\exp(P_{laser})$ pour le courant. Or si l'on se reporte à la figure 4.4c présentée précédemment (page 128), nous avons souligné la dépendance linéaire entre le courant et la puissance du laser, ce qui semble incompatible avec des effets de chauffage.

Cette dernière observation ainsi que les résultats des calculs ci-avant nous laissent donc penser que les effets thermiques ne sont pas les mécanismes à prendre en compte ici. Afin de lever tout doute, nous avons alors effectué des mesures d'absorption optique.

4.5 Absorption optique

Afin de lever le doute sur l'effet thermique que peut induire le laser sur nos échantillons, nous avons pu mesurer l'absorption optique de ces derniers. Ces mesures ont été effectuées en collaboration avec Etienne Pertreux et Nathalia Del Fatti de l'équipe FemtoNanoOptics à l'Institut Lumière Matière de Lyon. Grâce à une technique de spectroscopie à modulation spatiale (SMS), ils peuvent effectuer une mesure absolue du spectre d'absorption de nano-objets [20, 21].

4.5.1 Principe de la Spectroscopie à Modulation Spatiale

Le principe de la technique SMS consiste à moduler ($f = 1kHz$) la position d'un nano-objet sous un faisceau focalisé ($\sim 500nm$) et de mesurer la lumière transmise grâce à un amplificateur à détection synchrone. La détection synchrone à la fréquence $2f$ permet de mesurer les variations de transmission entre les deux positions extrêmes du nano-objet et donne une localisation précise de celui-ci. Dans ce cas, le signal détecté est maximal lorsque l'objet est au centre du faisceau et présente deux minima de part et d'autre (figure 4.13). En balayant lentement l'échantillon, on peut alors réaliser une cartographie de celui-ci. La transmission relative mesurée ($\Delta T/T$) est directement proportionnelle à la section efficace d'extinction σ_{ext} du nano-objet ($\sigma_{ext} = \sigma_{diffusion} + \sigma_{absorption}$) et il est alors possible d'effectuer le spectre d'extinction de l'échantillon en variant la longueur d'onde.

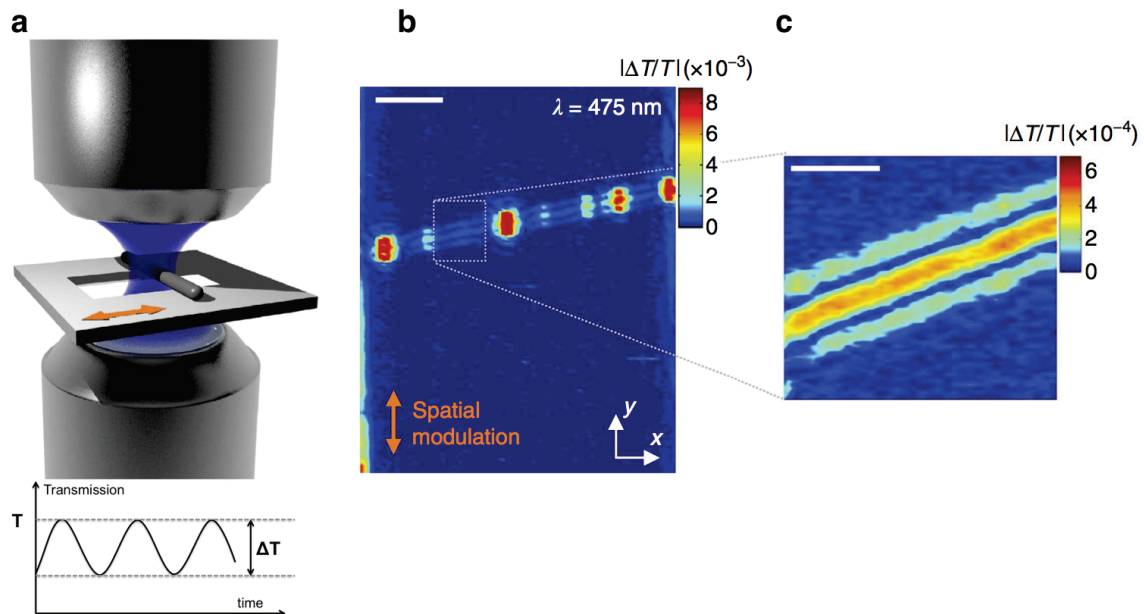


FIGURE 4.13: [21] a) Schéma de la technique SMS montrant l'échantillon dont la position est modulée spatialement (flèche double) à la fréquence f sous le faisceau. La puissance transmise $\Delta T/T(x, y)$ est détectée de façon synchrone à la fréquence $2f$. b) Image de transmission SMS $\Delta T/T(x, y)$ d'un nanotube de carbone individuel. c) Zoom sur une section du tube, on voit bien le signal maximal entouré de 2 minima.

4.5.2 Résultats

Pour cette étude, nous avons utilisé un fil collé sur une pointe de tungstène, de longueur $L = 12\mu\text{m}$ et de diamètre total $\varnothing = 63.3\text{nm}$ avec une couche d'oxyde de 8nm , soit $\varnothing_{Si} = 47.3\text{nm}$ (figure 4.14).

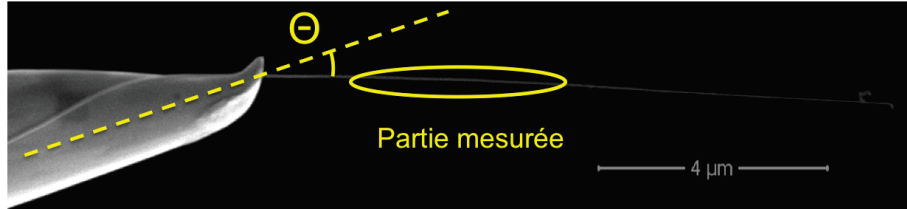


FIGURE 4.14: Image MEB du SiNW ayant servi pour nos mesures d'absorption optique. On a repéré en jaune la partie étudiée.

Dans un premier temps, nous avons cherché l'orientation du fil sous le faisceau afin de pouvoir par la suite effectuer des mesures en polarisations parallèle et perpendiculaire à l'axe du fil. Nous voyons sur la figure 4.15 que le fil a un angle $\theta = 18^\circ$ avec l'axe horizontal. Même si la mesure optimale est effectuée lorsque l'échantillon est aligné sur l'axe horizontal, ce léger angle ne faussera que très peu la mesure. Le système permet normalement un alignement horizontal de l'échantillon, mais ayant simplement fixé la pointe en la déposant sur du scotch carbone, nous avons été confrontés à des problèmes de dérives spatiales au cours du temps, cette position est donc la plus stable que nous ayons réussi à obtenir. La polarisation parallèle offrant le maximum de signal sera donc $\theta_{max} = 18^\circ$ et la polarisation perpendiculaire $\theta_{min} = 108^\circ$.

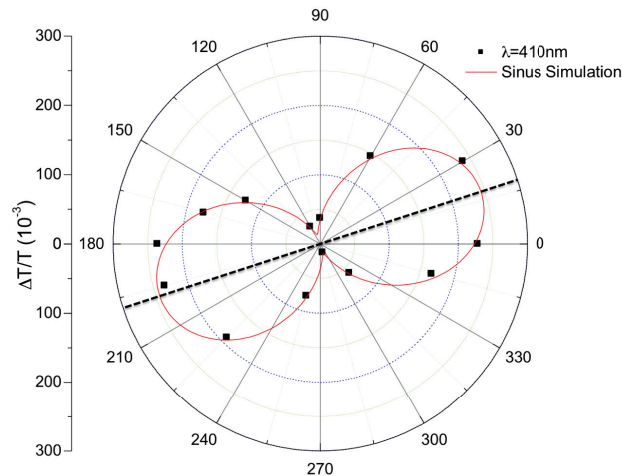


FIGURE 4.15: Mesure de l'intensité transmise ($\lambda = 410\text{nm}$) en fonction de l'angle de polarisation nous montrant l'orientation du fil sous le faisceau.

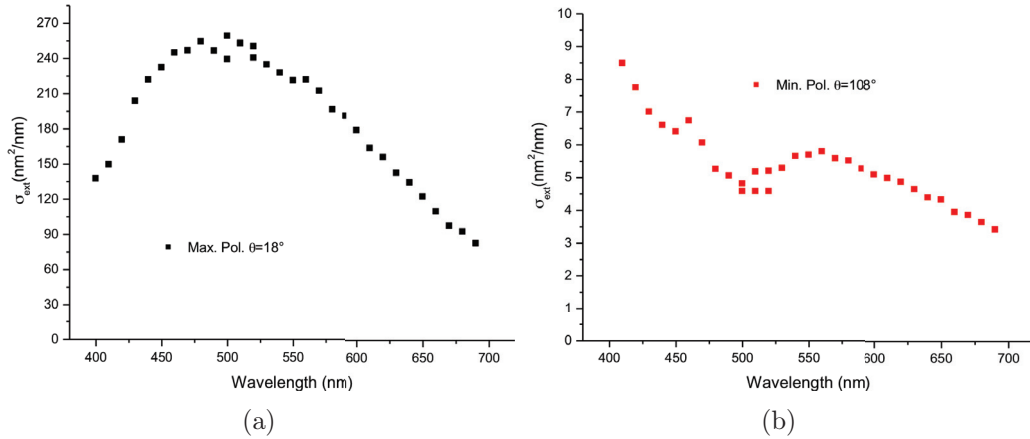


FIGURE 4.16: Mesure de la section efficace d'extinction en fonction de la longueur d'onde et selon les polarisations parallèle et perpendiculaire à l'axe du fil. Les points doublés correspondent au changement entre les deux lasers accordables.

En utilisant deux laser accordables en longueur d'ondes, nous avons alors pu mesurer les spectres d'extinction de l'échantillon selon les deux polarisations (figure 4.16). Nous voyons que le maximum de l'extinction a lieu pour $\lambda \sim 480\text{nm}$ en polarisation parallèle et qu'à 514nm nous avons une extinction élevée mais nous ne savons pas qui de la diffusion ou de l'absorption domine. Pour répondre à cette question, des simulations utilisant la théorie de Mie pour des cylindres de longueur infinie ont été effectuées par l'équipe Femto-NanoOptics. Sur la figure 4.17 nous avons représenté les spectres d'extinction donnés par la théorie de Mie pour différents diamètres de fils et avons également ajouté les données expérimentales.

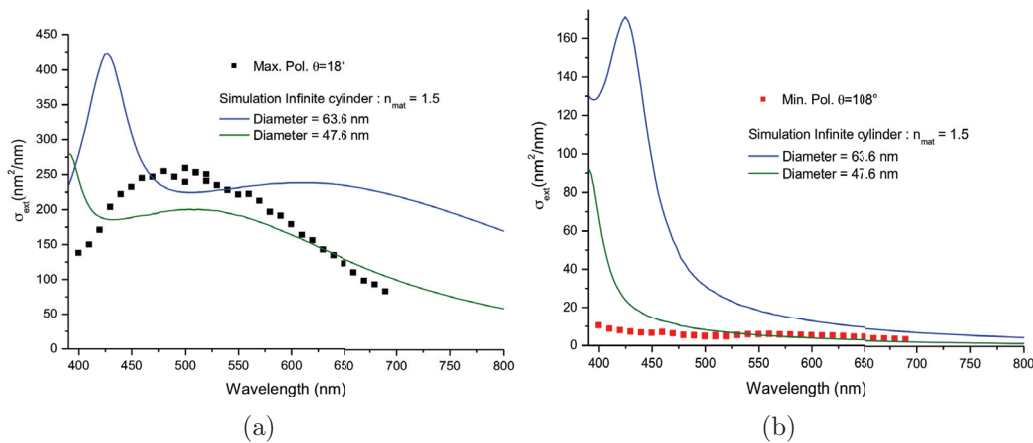


FIGURE 4.17: Spectres d'extinction expérimentaux et donnés par la théorie de Mie pour un SiNW du même diamètre que le notre et un de diamètre plus élevé.

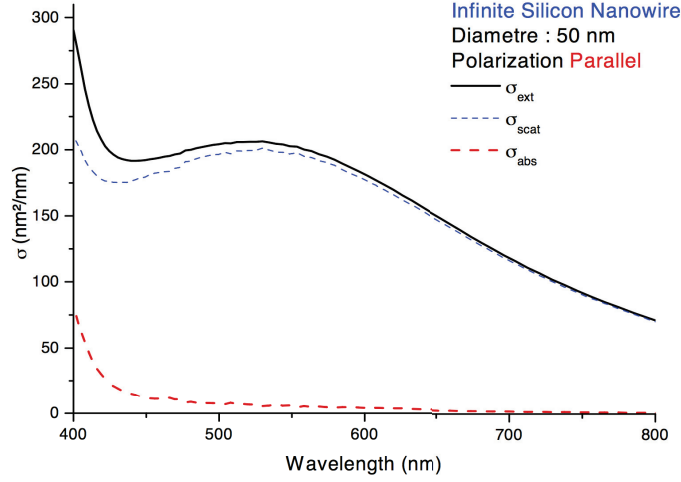


FIGURE 4.18: Part de la diffusion et de l'absorption dans le spectre d'extinction selon la théorie de Mie.

Même si les formes des courbes diffèrent, nous voyons qu'elles sont du même ordre de grandeur pour la longueur d'onde qui nous intéresse. La théorie nous donne alors la part de la diffusion et de l'absorption pour celles-ci (figure 4.18). On voit que la diffusion domine l'extinction et que l'absorption est quasi-négligeable à 514nm : on a $\sigma_{ext} \sim 200\text{nm}^2/\text{nm}$ et $\sigma_{absorption} \sim 5\text{nm}^2/\text{nm}$, soit 2% de σ_{ext} . La section efficace d'absorption correspond alors à $(\sigma_{abs}/d) \times Ld \sim 8\%Ld$ avec Ld l'aire latérale du nanofil.

En faisant l'hypothèse que sous éclairage laser, toute l'énergie absorbée est convertie en chaleur on peut remonter à la température le long du fil avec l'équation (4.15). La puissance absorbée dépend de la section efficace d'absorption selon :

$$q = q_0 \sigma_{abs}/d \quad (4.30)$$

La figure 4.19 nous montre une simulation numérique de l'évolution du profil de température le long de NW1 sous un faisceau incident continu de 200mW ayant un diamètre de 1,85mm (calculée depuis (4.11) et (4.30)). Entre chaque courbe, il s'est écoulé 200ns et le temps total est de $500\mu\text{s} \gg \tau_{th1}$. On voit que très rapidement l'augmentation de température ralentit et on ne dépasse pas un chauffage total de 1K.

Il faut bien noter ici que nos mesures sont effectuées dans des conditions de non focalisation. Dans le cas d'une focalisation, si on éclaire nos échantillons, par exemple, avec un faisceau d'une puissance de 7mW et un diamètre de $\sim 20\mu\text{m}$, on arrive via nos simulations à des valeurs de températures avoisinant les 870K, cohérentes avec les résultats obtenus par Choueib et al. [13, 22]. Dans ce cas les effets mesurés seraient certainement thermiques mais cette élévation de température pourrait induire des changements sur les caractéristiques émissives de nos échantillons comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent. Nous pouvons donc négliger les effets thermiques ici et nous concentrer sur les mécanismes de photoconductivité pour expliquer les temps de réponse mesurés.

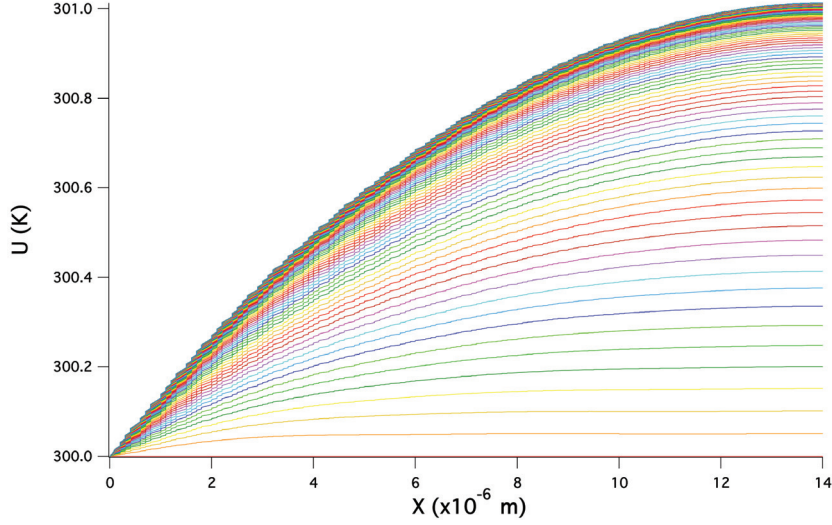


FIGURE 4.19: Simulation du profil de la température le long du nanofil sous un faisceau incident de $\sim 1W/cm^2$. Il s'est écoulé 200ns entre chaque courbe pour un temps total de 500 μs . Le profil final nous donne un échauffement maximal de $\sim 1K$.

4.6 Photoconductivité

Maintenant que nous avons exclu les effets thermiques pour expliquer nos observations, nous allons aborder le problème sous l'angle de la photoconductivité.

4.6.1 Nombre de photons incidents et photocourant

Si l'on prend par exemple le cas de NW1, un courant de $\sim 100pA$ est obtenu facilement sous un éclairage de 100mW dans le palier de saturation avec courant d'obscurité à la même tension de l'ordre de $\sim 1pA$. 100pA correspondent à l'émission de $\sim 0,6 \cdot 10^9 e^-/s$. Si l'on regarde maintenant le nombre de électrons générés par secondes par l'excitation optique dans le volume de la SCR en prenant $W = \tau v_{sat}$ la longueur parcourue par les porteurs avant recombinaison (cf. chapitre 3, $\tau_{moyen} \simeq 30ps$ et $v_{sat} = 7 \cdot 10^6 cm/s$), on a (cf. Annexe B) :

$$n = AWG_n = \frac{\sigma PW}{h\nu} = \frac{5 \cdot 10^{-9} \times 100 \cdot 10^{-3} \times 30 \cdot 10^{-12} \times 7 \cdot 10^4}{2,41 \times 1,6 \cdot 10^{-19} \times \pi(1,85 \cdot 10^{-3}/2)^2} \simeq 10^9 e^-/s \quad (4.31)$$

On a donc une forte correspondance entre le nombre de photons absorbés et le nombre d'électrons émis, ce qui apporte un argument supplémentaire à la présence uniquement d'effets de photoconductivité dans nos études.

4.6.2 Dépendance temporelle du courant

Le modèle présenté ici est classique dans le cas de l'éclairage d'un semiconducteur [14]. Bien que notre système soit différent du cas usuel pour lequel les épaisseurs et les tensions des régions p , n et de la SCR sont clairement définies et connues, nous prenons ce modèle comme une base qualitative que nous adapterons dans la suite de nos analyses.

Si l'on considère un semiconducteur simple de type p illuminé entièrement, on génère des paires électron-trou tout le long de l'échantillon avec un taux G_n ($cm^{-3}.s^{-1}$) entraînant ainsi un excès de porteurs minoritaires n_p (électrons dans un milieu de type p). On a alors l'équation (en négligeant la diffusion) :

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} = G_n - U_n \quad (4.32)$$

Avec n_p la densité de porteurs minoritaires n dans p , U_n le taux de recombinaison donnée par $U_n = \Delta n / \tau_n$ où τ_n est le temps de vie des porteurs et $\Delta n = n_p - n_{p0}$, avec n_{p0} concentration des porteurs minoritaires à $t = 0$.

• Eclairage

Lorsque le laser éclaire l'échantillon on a :

$$\begin{cases} \frac{\partial n_p}{\partial t} = G_n - \frac{n_p - n_{p0}}{\tau_n} \\ t_0 \rightarrow n_p = n_{p0} \\ t_\infty \rightarrow \frac{\partial n_p}{\partial t} = 0 \end{cases} \quad (4.33)$$

On trouve facilement la solution :

$$n_p = n_{p0} + \tau_n G_n (1 - e^{-t/\tau_n}) \quad (4.34)$$

• Extinction

Le laser est ensuite éteint à un instant $t = 0$. L'équation différentielle et les conditions aux limites deviennent alors :

$$\begin{cases} \frac{\partial n_p}{\partial t} = -\frac{n_p - n_{p0}}{\tau_n} \\ t_0 \rightarrow n_p = n_{p0} + \tau_n G_n \\ t_\infty \rightarrow n_p = n_{p0} \end{cases} \quad (4.35)$$

Avec pour solution :

$$n_p = n_{p0} + \tau_n G_n e^{-t/\tau_n} \quad (4.36)$$

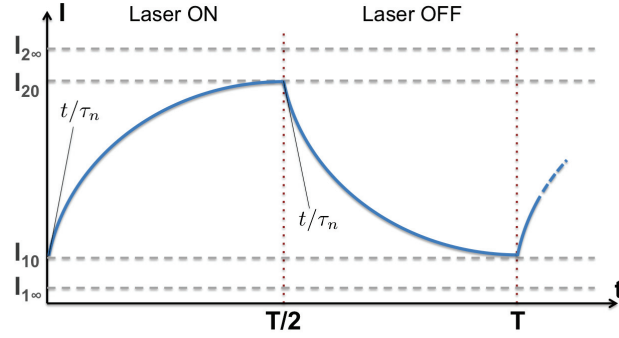
4.6.3 Courant et position des pics

Le courant est directement proportionnel à la densité de porteurs, nous pouvons donc décrire son comportement en fonction du temps et selon le fonctionnement du laser comme sur la figure 4.20.

Ce qui se traduit en terme d'équations :

$$\begin{cases} t = [0; T/2] \rightarrow I_1(t) = I_{10} + (I_{2\infty} - I_{10}) (1 - e^{-t/\tau_n}) \\ t = [T/2; T] \rightarrow I_2(t) = I_{1\infty} + (I_{20} - I_{1\infty}) e^{-(t-T/2)/\tau_n} \end{cases} \quad (4.37)$$

Avec $I_{1,2}(t)$ le courant de montée/descente, $I_{(1,2)\infty}$ les valeurs du courant lorsque $T/2 \gg \tau_n$, $I_{(1,2)0}$ la valeur du courant au bout du temps $T/2$.


 FIGURE 4.20: Profil du courant en fonction du temps lorsque le laser est modulé à la fréquence $1/T$.

$$\begin{cases} I_{10} = \frac{I_{1\infty} + I_{2\infty}e^{-t/\tau_n}}{1 + e^{-t/\tau_n}} \\ I_{20} = \frac{I_{2\infty} + I_{1\infty}e^{-t/\tau_n}}{1 + e^{-t/\tau_n}} \end{cases} \quad (4.38)$$

Lorsque $T/2 \gg \tau_n$, on a $I_{1\infty} = I_{GR}$ (eq. (4.1)) et $I_{2\infty} = I_{GR} + I_{ph}$ (eq.(4.5)). On peut alors directement tirer de ces équations et de la figure 4.20 la valeur du courant moyen I_m et de l'écart entre les deux valeurs I_{10} et I_{20} , ΔI , en fonction du temps. En effet, puisqu'on a la même constante de temps pour I_1 et I_2 , la valeur du courant varie toujours autour de la même valeur moyenne :

$$I_m = \frac{I_{1\infty} + I_{2\infty}}{2} \quad (4.39)$$

Et l'écart ΔI est donné par (cf. Annexe B, eq. (B.23) avec $e_1 = e_2$) :

$$\Delta I(t) = (I_{2\infty} - I_{1\infty}) \frac{1 - e^{-t/\tau_n}}{1 + e^{-t/\tau_n}} \quad (4.40)$$

Or nous avons vu précédemment que dans la région de saturation, la chute de potentiel était proportionnelle au courant. Ainsi les équations sur la position des pics doivent être données par :

$$P_m \propto \frac{P_{1\infty} + P_{2\infty}}{2} \quad (4.41)$$

$$\Delta P(t) \propto (P_{2\infty} - P_{1\infty}) \frac{1 - e^{-t/2\tau_n}}{1 + e^{-t/2\tau_n}} \quad (4.42)$$

Où P représente la position des pics tels que décrits sur la figure 4.5b.

Si l'on représente la figure 4.6 sous la forme d'une carte de couleurs (figure 4.21), nous pouvons appréhender facilement le comportement de P_m et ΔP .

Sur la figure 4.22, nous avons tracé ΔP ajusté par la fonction (4.42) ainsi que P_m . Nous voyons alors que l'ajustement de ΔP nous donne une valeur de $\tau_{fit} \sim 24\mu s$ et que la position moyenne des pics est constante tout au long de la modulation. Nous pouvons remarquer que dans ce cas $\tau_{fit} \sim 2\tau_{1/2}$ ($\tau_{1/2} \sim 48.8\mu s$ d'après la figure 4.8). Si l'on regarde la valeur de t pour $\Delta P_{norm} = 1/2$, d'après 4.42 on a :

$$\frac{1 - e^{-t/2\tau_{1/2}}}{1 + e^{-t/2\tau_{1/2}}} = 1/2 \quad (4.43)$$

Soit $t_{1/2} = 2\tau \ln(3) \sim 2,2\tau$. Il y a donc correspondance entre ces équations simples et les valeurs expérimentales.

Enfin, puisque nous connaissons les caractéristiques des TEDs ainsi que le temps de réponse de l'échantillon, il est possible de simuler l'évolution des TEDs en fonction de la fréquence de modulation (figure 4.23). On voit la encore, que notre modèle retranscrit avec un très bon accord le phénomène observé (figure 4.21).

Le modèle utilisé au début de cette partie nous offre donc bien un formalisme compatible avec les phénomènes que nous observons. Après avoir présenté tous les résultats que nous obtenons, nous reviendrons sur celui-ci afin de déterminer les bases physiques nous amenant à ces types d'équations.

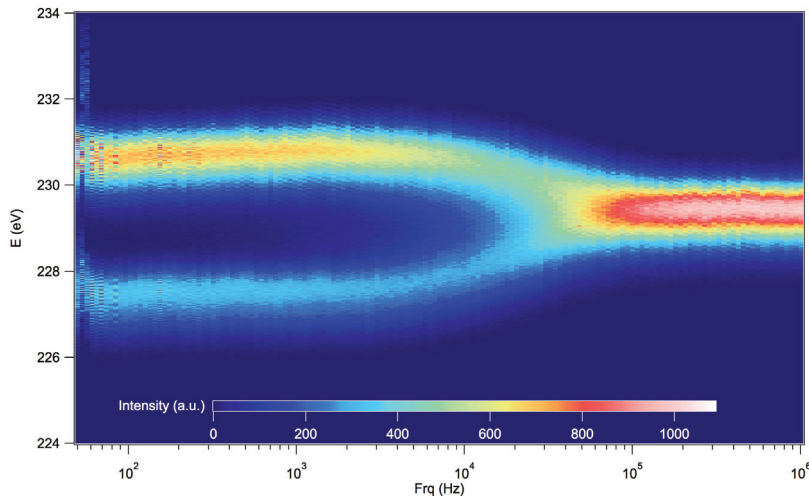


FIGURE 4.21: Carte de couleurs représentant l'évolution des TEDs en fonction de la fréquence de modulation optique. Le niveau de couleur donne l'intensité des pics.

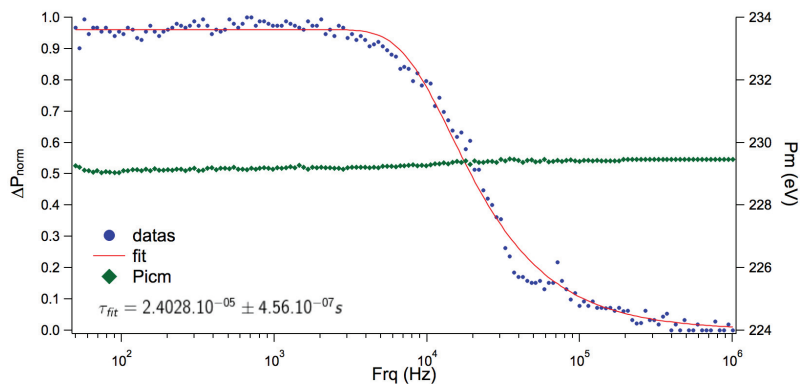


FIGURE 4.22: Ajustement de ΔP par (4.42) et tracé de la position moyenne des pics.

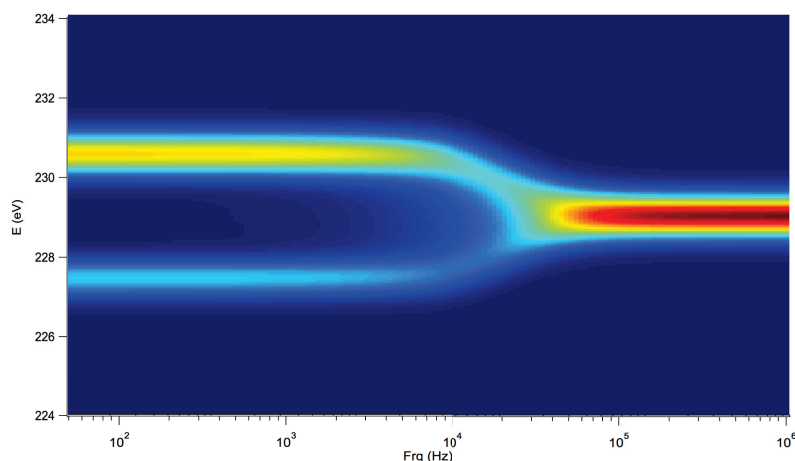


FIGURE 4.23: Simulation de l'évolution des TEDs en fonction de la modulation optique. Il y a un très bon accord avec les données expérimentales.

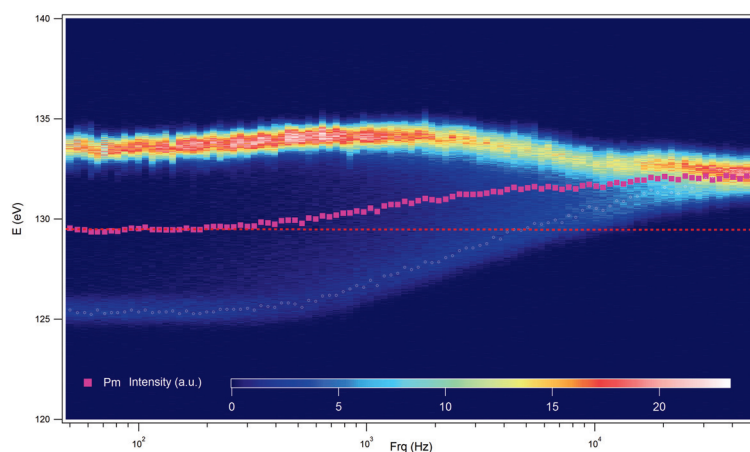


FIGURE 4.24: Evolution des TEDs en fonction de la fréquence de modulation optique. Dans ce cas, on voit que la position moyenne P_m n'est pas constante. (Les points blancs appuient la trajectoire du pic P_1 peu visible)

4.6.4 Mise en évidence de 2 constantes de temps τ_1 , τ_2

Bien que ce modèle soit applicable au phénomène observé précédemment, il s'est vite montré incomplet. En effet, comme nous pouvons le voir sur la figure 4.24, l'évolution des TEDs peut dévier de la position moyenne $(P_{1\infty} + P_{2\infty})/2$ et cette dernière n'est donc plus constante.

Afin d'expliquer ce phénomène, il nous a fallu revoir le modèle exposé ci-avant en introduisant 2 constantes de temps : une constante de temps τ_1 correspondant au temps de réponse de l'échantillon sous illumination, et une autre constante τ_2 lors de la relaxation quand le laser est éteint. Puisque dans tous nos cas la position finale du pic est plus proche de $P_{2\infty}$, on émet alors l'hypothèse que $\tau_1 < \tau_2$. Nous avons représenté sur la figure B.3 le comportement du courant dans ce cas.

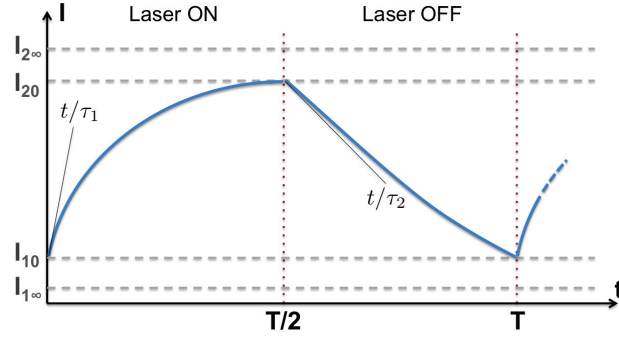


FIGURE 4.25: Profil du courant lorsque le temps de réponse n'est pas le même lors de l'illumination (τ_1) et la relaxation (τ_2) et que $\tau_1 < \tau_2$.

• Nouvelles expressions de I_m et ΔI

Les expressions de $I_1(t)$ et $I_2(t)$ sont de la même forme que précédemment en introduisant respectivement τ_1 et τ_2 (eq. (4.37)) et en posant $e_1 = e^{-T/2\tau_1}$ et $e_2 = e^{-T/2\tau_2}$ on a (le détail des calculs est donné Annexe B) :

$$\begin{cases} I_{10} = \frac{I_{1\infty}(1 - e_2) + I_{2\infty}(1 - e_1)e_2}{1 - e_1e_2} \\ I_{20} = \frac{I_{2\infty}(1 - e_1) + I_{1\infty}(1 - e_2)e_1}{1 - e_1e_2} \end{cases} \quad (4.44)$$

On pose $\alpha = \tau_1/\tau_2$, soit $e_2 = e^{-\alpha T/2\tau_1}$, le courant moyen est alors donné par :

$$I_m = \frac{I_{1\infty} + I_{2\infty}}{2} + \frac{\tau_1}{T} \left[(I_{2\infty} - I_{10}) (e^{-T/2\tau_1} - 1) - \frac{1}{\alpha} (I_{20} - I_{1\infty}) (e^{-\alpha T/2\tau_1} - 1) \right] \quad (4.45)$$

Et l'écart entre les deux valeurs de courant s'exprime :

$$\Delta I = (I_{2\infty} - I_{1\infty}) \frac{1 - e_1 - e_2 + e_1e_2}{1 - e_1e_2} \quad (4.46)$$

Si $\alpha = 1$ ($e_1 = e_2$) on retrouve bien les équations (4.39) pour I_m et (4.40) pour ΔI .

Dans le cas extrême où $\alpha \ll 1$, I_m s'exprime :

$$I_m = \frac{I_{1\infty} + I_{2\infty}}{2} + \frac{\tau_2}{T} (I_{2\infty} - I_{1\infty}) (1 - e_2) \quad (4.47)$$

Il ne reste plus de termes en τ_1 , le comportement du courant étant limité par la constante de temps lente τ_2 et lorsque $T \ll \tau_2$, I_m tend vers $I_{2\infty}$ par valeurs inférieures. Cela traduit donc le fait que le pic final de TEDs est plus proche de $P_{2\infty}$.

• Détermination de α à partir des TEDs

On se place dans le cas α quelconque. Si $T \ll \tau_1, \tau_2$, e_1 et e_2 deviennent :

$$\begin{aligned} e_1 &\simeq 1 - \frac{T}{2\tau_1} \\ e_2 &\simeq 1 - \frac{\alpha T}{2\tau_1} \end{aligned} \quad (4.48)$$

Ce qui donne pour I_m :

$$I_{mf} = \frac{I_{10} + I_{20}}{2} \quad (4.49)$$

Et on a,

$$I_{10} = I_{20} = \frac{\alpha I_{1\infty} + I_{2\infty}}{\alpha + 1} \quad (4.50)$$

Soit $I_{mf} = I_{10} = I_{20}$, on en déduit alors la valeur de α ,

$$\alpha = \frac{I_{2\infty} - I_{mf}}{I_{mf} - I_{1\infty}} \equiv \frac{P_{2\infty} - P_{mf}}{P_{mf} - P_{1\infty}} \quad (4.51)$$

Ainsi, en connaissant les positions initiales des pics de TEDs, $P_{(1,2)\infty}$, ainsi que la position finale P_{mf} , on peut retrouver facilement la valeur de α . Par exemple, dans le cas présenté ici, on a $\alpha \sim 0.2$ soit $\tau_2 \sim 5\tau_1$ (figure 4.27).

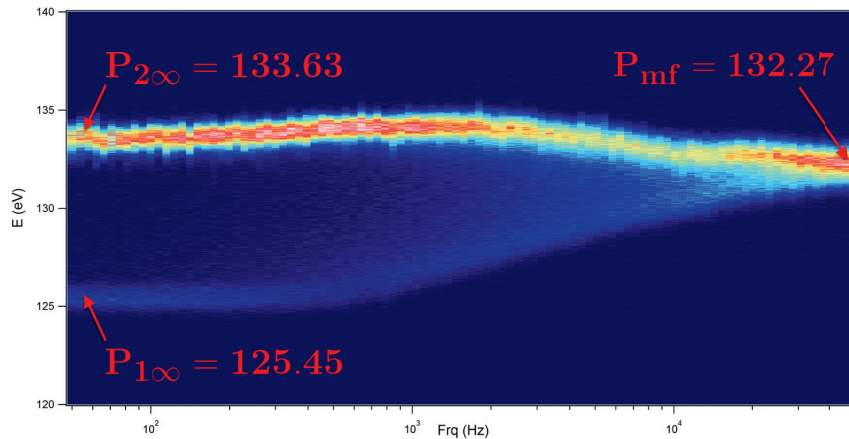


FIGURE 4.26: Détermination de α à partir des positions initiales et finale des pics de TEDs.

• Détermination de τ_1 et τ_2

Puisque α est connu nous pouvons maintenant tirer τ_1 et τ_2 de P_m et ΔP grâce aux fonctions (4.46) et (4.45). On trouve alors les deux valeurs de τ (tableau 4.2) cohérentes entre les ajustements de P_m et ΔP .

	ΔP	P_m
τ_1 (μs)	31.96	30.75
τ_2 (μs)	159.80	153.77

Tableau 4.2: Valeurs de τ_1 et τ_2 à partir de l'ajustement de ΔP et P_m .

Mais bien que nos équations soient efficaces pour étudier les profils de nos données, elles n'expliquent pas physiquement l'origine de cette double constante de temps.

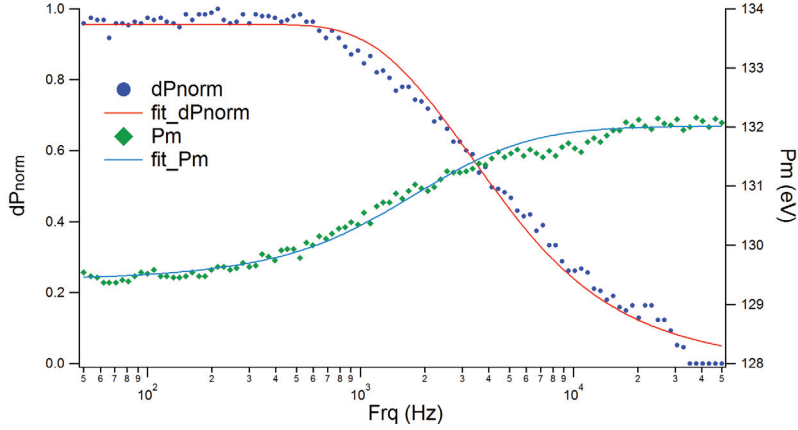


FIGURE 4.27: Ajustement de ΔP et P_m avec les formules (4.46) et (4.45) nous permettant de remonter aux deux constantes de temps du système.

4.6.5 Origines des temps de réponse

• Dépendances

Afin de déterminer l'origine physique de ces deux constantes, nous nous sommes dans un premier temps intéressés à la dépendance ou non de celles-ci selon différents paramètres. Pour un même fil, nous avons fait varier plusieurs paramètres dans le but d'étudier l'évolution de τ_1 et τ_2 : ΔV_{OFF} et I_{OFF} , la chute de tension et le courant initiaux (qui revient à faire varier la tension appliquée) et P_{Laser} . Sur la figure 4.28 nous avons regroupé le résultat de ces expériences pour le fil NW3. Le temps de réponse ne semble pas avoir de dépendance selon l'écart initial entre les pics ΔP_{ic0} ou encore I_{OFF} . Il semblerait cependant que les valeurs de τ_1 et τ_2 décroissent avec l'augmentation de la valeur du courant sous éclairage I_{ON} . Nous avons vu plus haut que I_{ON} et P_{Laser} étaient reliés linéairement (figure 4.4c). On aurait donc un temps de réponse de plus en plus court avec l'augmentation de la puissance laser. Nous n'avons pas tracé ici la dépendance en puissance directement. En effet, certains points ayant été obtenus sous focalisation et, n'étant pas sûrs de la valeur absolue de la puissance focalisée, nous avons étudié comme indicateur de la variation de puissance, la variation du courant.

Si l'on regarde l'évolution de τ_1 en fonction de la valeur absolue du courant I_{ON} pour tous les échantillons, cette dépendance n'est plus valable : NW2 illustre bien ce cas de figure (figure 4.29). En revanche, en traçant l'évolution de l'augmentation relative du courant $\Delta I/I_0$ ($I_0 = I_{OFF}$ et $\Delta I = I_{ON} - I_{OFF}$), nous avons pu mettre en évidence l'évolution inversement proportionnelle de $\tau_{1,2}$ en fonction de $\Delta I/I_0$ pour tous les échantillons.

Sur la figure 4.30 nous avons tracé $\tau_{1,2}$ en fonction de l'augmentation relative du courant. La première chose qu'il faut noter ici, est que le temps de réponse peut varier jusqu'à facteur 5 pour τ_1 et jusqu'à un facteur 15 pour τ_2 pour un même échantillon en fonction de la puissance laser incidente. Dans le cas de NW2, on a $800ns < \tau_1 < 100\mu s$ et $40\mu s < \tau_2 < 640\mu s$, ce qui est du même ordre de grandeur que les résultats obtenus par Heritage et al. [16] bien que difficilement comparables.

Sur cette même figure, nous voyons que le l'évolution inversement proportionnelle à l'augmentation du courant a lieu sur tous les échantillons quels que soient leur longueur et

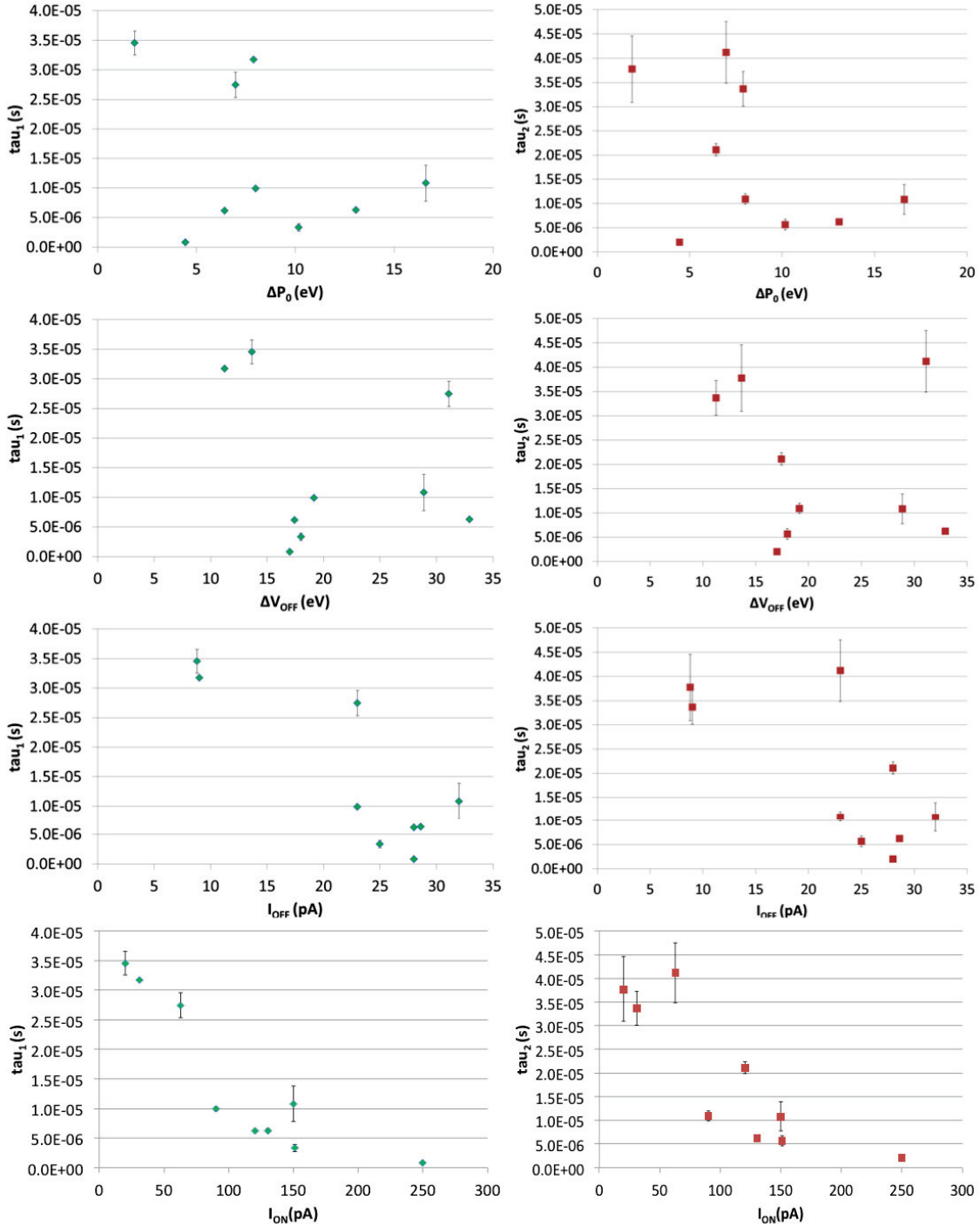


FIGURE 4.28: Evolutions de τ_1 et τ_2 selon différents paramètres pour un même fil (ici NW3).

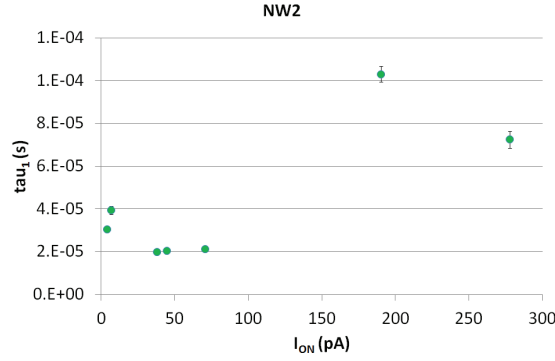


FIGURE 4.29: Evolution de τ_1 en fonction de la valeur du courant initial pour NW2. Dans ce cas, il n'y a pas de dépendance inverse entre I_{ON} et τ_1 .

diamètre. Cela est conforté par une fonction d'ajustement de type $f(x) = A + B/(x + C)$ où A , B et C sont de simples constantes laissées libres. Il est également intéressant de noter que les points présents sur ces figures ont été mesurés pour différentes tensions sur les plateaux de saturation. Cela signifie que ce comportement est totalement indépendant de la tension appliquée sur l'échantillon ou encore la chute de potentiel initiale. Ce comportement semble donc seulement dépendre de l'augmentation de courant induite par l'éclairage ou autrement dit, il est fonction du nombre de porteurs générés par le faisceau laser. En effet, on a :

$$\frac{\Delta I}{I_0} = \frac{I_{ph}}{I_{sat}} \simeq \frac{q\sigma W\phi}{(qn_iAW)/2\tau_{rec}} = \frac{2\tau_{rec}\sigma\phi}{An_i} \quad (4.52)$$

Avec σ la section efficace d'absorption par unité de longueur, ϕ le nombre de photons incidents par unité de surface et de temps, A la section du nanofil, τ_{rec} le temps de vie des porteurs avant recombinaison et n_i la concentration intrinsèque. $\sigma\phi/A$ correspond au taux de porteurs générés par unités de volume et de temps G_n , et $\tau_{rec}G_n$ correspond simplement au nombre de porteurs générés par les photons incidents.

Nous pouvons également représenter l'évolution de $f_{1/2}$ ($f_{1/2} = 1/\tau_{1/2}$) en fonction de $\Delta I/I_0$ (figure 4.31, ajustement de type $f(x) = (A + B/(x + C))^{-1}$). Même si en présence de deux constantes de temps, l'expression de $\tau_{1/2}$ devient une combinaison complexe combinant τ_1 et τ_2 , l'évolution de $f_{1/2}$ nous permet de confirmer le comportement observé ci-avant. Nous pouvons voir qu'à partir d'une certaine augmentation, la fréquence atteint une valeur maximale limite quelle que soit l'augmentation de courant par la suite (la plus élevée est $\sim 120kHz$ pour NW3) et témoigne donc d'un temps de réponse maximal de nos échantillons.

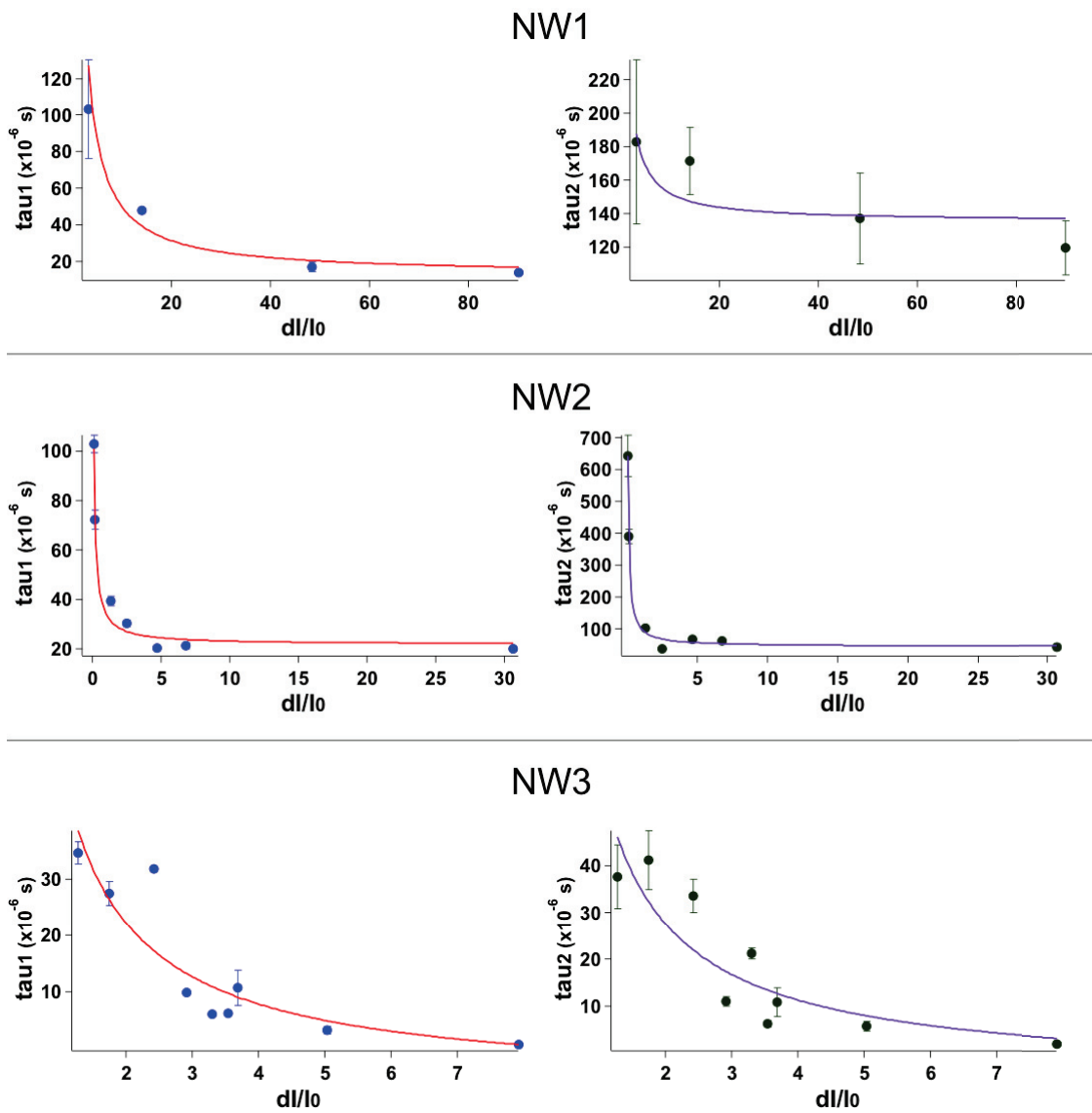


FIGURE 4.30: Quelle que soit la valeur de la tension, $\tau_{1,2}$ est inversement proportionnel à l'augmentation relative de courant induite par le laser.

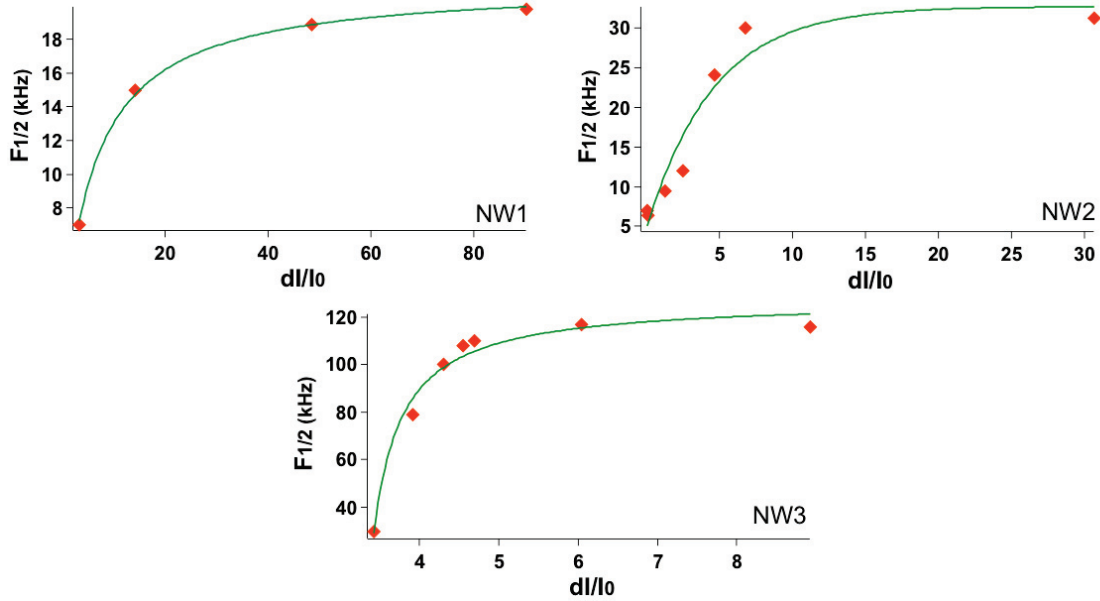


FIGURE 4.31: Evolution de $f_{1/2}$ en fonction de l'augmentation de courant. On voit l'apparition de valeurs maximales à partir d'une certaine augmentation.

• Discussion

Une première réponse que nous pouvons apporter d'ores et déjà quant à l'origine physique de nos constantes de temps, concerne la réponse à une excitation électrique de nos échantillons. Sur la figure 4.32a nous avons représenté l'évolution des TEDs en fonction d'une fréquence d'excitation électrique. Pour réaliser ces courbes, nous avons appliqué une tension alternative de type sinusoïdale d'amplitude $\pm 4V$ sur les déflecteurs. Cela induit un offset sur le champ électrique total appliqué sur le nanofil sans modifier la tension appliquée sur la pointe et induit un changement dans les chutes de tension interne mesurables via les positions des pics de TEDs. De façon analogue à la modulation optique, on a à faire à deux pics positionnés de par et d'autre à $\pm 0,5V$ de la position du pic initial. On module ensuite la fréquence du signal sinusoïdale jusqu'à $25MHz$. On voit alors que le nanofil répond sans problèmes à ces fréquences. Au delà de ces fréquences, le système expérimental présente des problèmes de bande passante et des phénomènes de résonance de cavité autour de la pointe (soit le cylindre supportant les déflecteurs, soit le système de vide tout entier, soit les fils et connecteur. On a $\lambda(25MHz) \simeq 12m$). Nous pouvons voir ce phénomène sur la figure 4.32b qui présente un élargissement de la séparation des TEDs pour une modulation électrique à $50MHz$. La présence des deux pics témoigne néanmoins d'une réponse du nanofil à ces fréquences. De ce fait nous pouvons dire avec confiance que le temps de réponse électrique ($\equiv RC$) est alors au moins inférieur à $20ns$. Les temps de réponses optique que nous mesurons (μs) sont donc totalement dissociés du temps de réponse électrique et liés uniquement aux mécanismes microscopiques suite à la génération optique de porteurs.

La compréhension du temps de réponse électrique des nanofils est un domaine à part entière. Pour mieux comprendre la réponse de nos échantillons il faudrait alors déterminer le circuit électrique fréquentiel équivalent à notre système. Un aperçu du type de mesures électriques sur des nanofils semiconducteurs et métalliques donnant des réponses jusqu'à

100GHz peut être trouvé aux références [23–25].

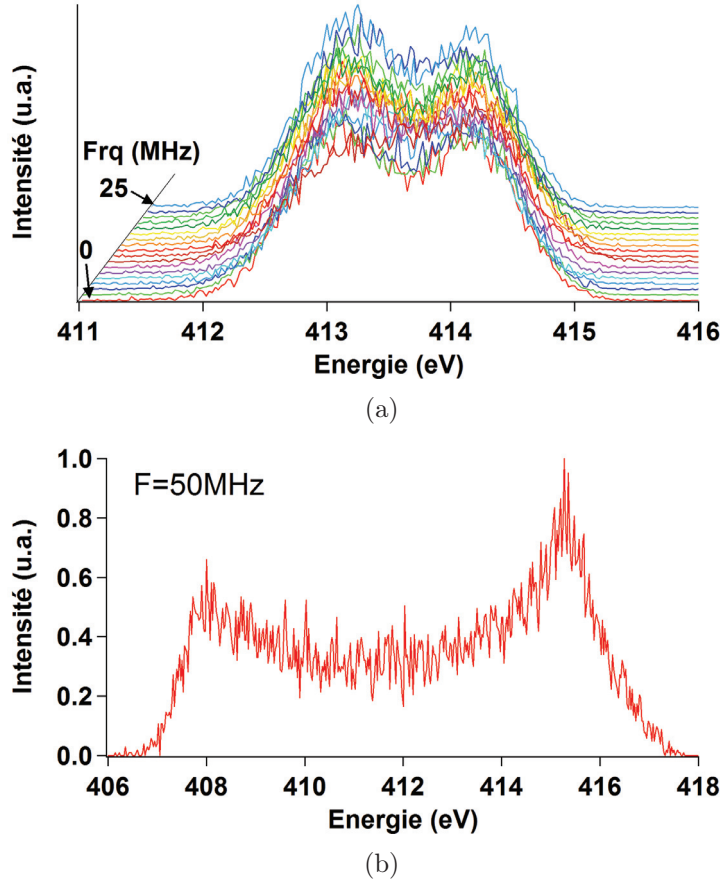


FIGURE 4.32: Modulation électrique de NW1.

Notre analyse sur les origines microscopiques de τ_1 et τ_2 n'en n'est qu'à ses débuts mais nous pouvons néanmoins situer nos résultats par rapport à ceux déjà présents dans la littérature.

La photo-détection et l'émission électronique photo-assistée via des nanofils et des nanostructures similaires sont un sujet d'actualité ces dernières années et nous avons recensé dans la littérature deux classes d'expériences : celles présentant des temps de réponses lents $> 10\mu s$ [10, 16, 26–29] et celles présentant des temps de réponse rapides $< 100ps$ [4, 10, 30–34]. Entre ces deux domaines de temps, il semble y avoir un vide expérimental et très peu de connexions les reliant sont effectuées, une communauté semblant ignorer l'autre. Nos expériences se situent quant à elles dans la première catégorie (temps de réponse lents) tout en faisant partie des plus rapides via nos temps de réponse les plus courts.

Dans les travaux répertoriés ici, il est souvent fait état de courant persistant et de gain. Ces deux notions sont liées, le photocourant persistant définit la présence d'un photocourant d'amplitude ΔI existant même une fois sous obscurité et le gain correspond au rapport entre le nombre de photon absorbés N_{ph} et le nombre d'électrons générés N_{e^-} par unité de temps. Dans le cas d'une jonction pn et tel que nous l'avons considéré dans nos calculs

précédents, le gain est égal à 1. Cependant dans une jonction pn , le temps de réponse est typiquement de l'ordre que la dizaine de ps , ce qui n'est pas le cas pour nous. Dans les nanofils photoconducteurs, des gains de 1 avec des temps de réponse compris entre 10^{-11} et 10^2 secondes ont déjà été mesurés [10].

Le modèle du photocourant persistant tel que décrit dans la littérature est la conséquence d'un modèle selon lequel les états de surface créent une zone de déplétion radiale induisant ainsi un rayon effectif du canal conducteur dans le nanofil [35, 36]. Les paires électron-trou créées par photo-excitation chargeraient ces états et créeraient une augmentation du rayon effectif et donc un courant de photoconductivité. L'application simple de ce modèle avec les concentrations de dopants et pièges de surface que nous avons calculées, nous ferait obtenir un canal de conduction de rayon 0! Pour bien appliquer ce modèle, une maîtrise des densités de surface et de leur distribution en énergie ainsi qu'une détermination claire du niveau de Fermi à l'intérieur du nanofil est nécessaire. De plus, notre faible dopage non intentionnel induit une incertitude dans sa détermination exacte et ne semble pas compatible avec les concentrations bien plus élevées appliquées dans ce modèle. Enfin, ces articles présentent des mesures effectuées à l'air et d'après nos mesures montrant de grandes différences entre une mesure faite à l'air et sous vide (figure 4.33), nous ne tenons alors pas compte de ce modèle pour nos analyses.

On trouve également dans ces travaux la présence de plusieurs constantes de temps [27, 29], mais ces études sont elles aussi la plupart du temps effectuées à l'air ce qui peut donner là encore des résultats totalement différents que sous vide [26], et de plus, elles sont effectuées via des configurations électriques classiques 2 ou 4 points différant de notre configuration dans laquelle une extrémité de l'échantillon est flottante (cf. figure 3.4, page 99).

La distinction entre les deux domaines de temps se fait également via un facteur d'étalement $\Delta I/P$ (avec P la puissance incidente). Pour les temps de réponse lents ce rapport est mesurable mais n'est pas évoqué pour les temps de réponse rapides. Pour le domaine des temps courts, des pulses optiques avec des puissances très élevées entrent en jeu. Par exemple, pour une même augmentation de courant sur un seul émetteur conique, nous avons estimé que Heritage et al. [4] utilisaient une puissance par unité de surface 10^4 plus élevée que la nôtre. De plus ces études ne concernent qu'une très faible gamme de puissance et aucun lien n'est pas avec les jonctions pn et la physique des semiconducteurs en général. Rien ne garantit que d'autres mécanismes (type photo-émission) entrent alors en jeu pour ce type d'expériences.

Dans notre cas, nous connaissons les valeurs de $\Delta I/P$ sur toutes les fréquences de fonctionnement des échantillons et nous pouvons les relier aux caractéristiques $I(V, T, P)$. Or ΔI dépend lui même de la tension de polarisation, de la température et de la puissance laser incidente. Les mécanismes régissant les temps de réponse sont liés à ces mêmes paramètres.

A la lecture de ces travaux et en nous basant sur les ouvrages de Sze [14] et Rose [37] et sur l'importance du rôle joué par les pièges, déterminé lors du chapitre 3, nous pouvons aisément supposer que nos temps de réponse sont liés à la densité et au type de pièges présents dans nos échantillons, et donc au taux de capture par ces mêmes pièges des électrons photo-générés.

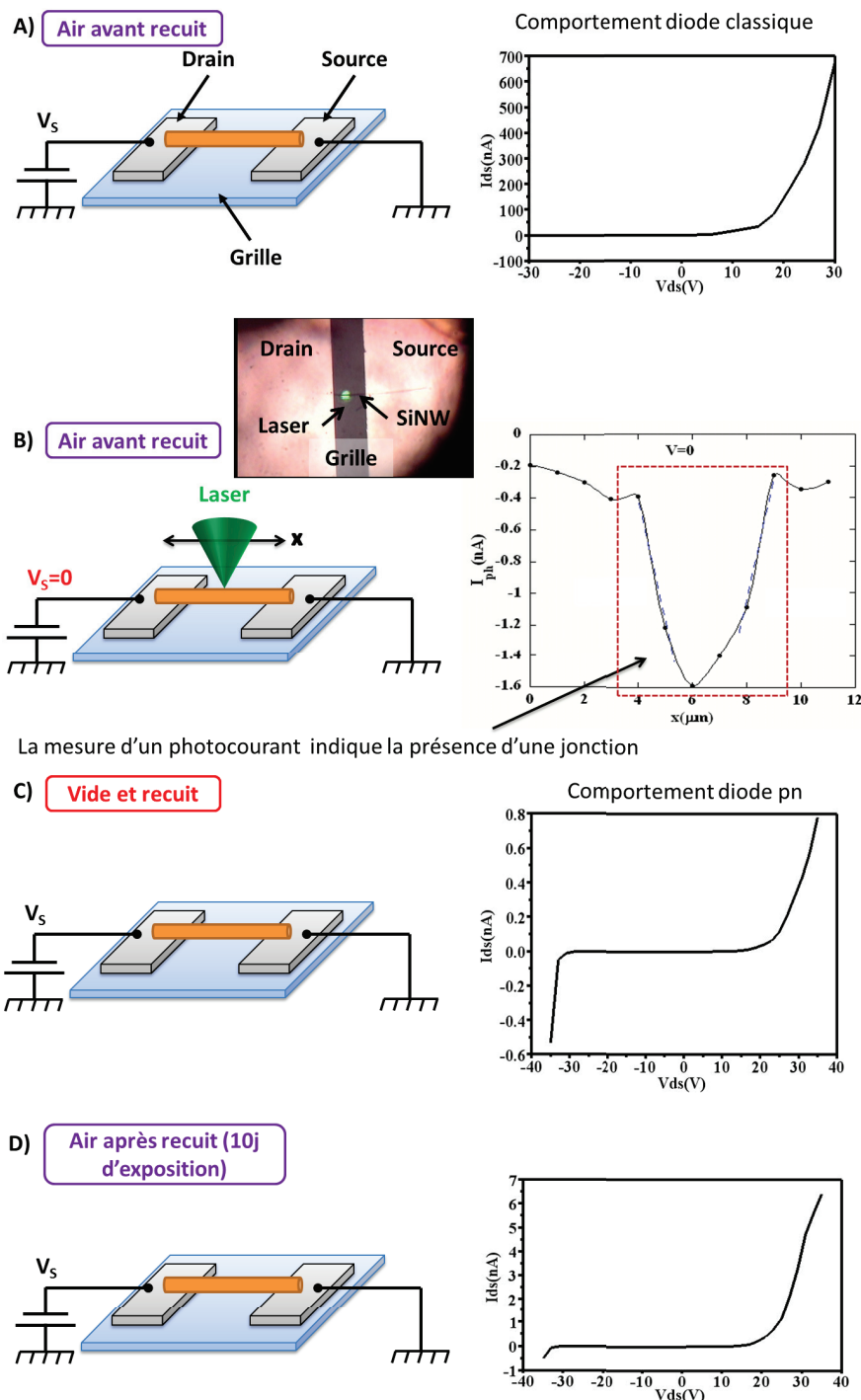


FIGURE 4.33: a) Mesure $I(V)$ sur un SiNWs issu de la même synthèse que nos échantillon monté en configuration FET, à l'air. Le résultat nous donne une caractéristique typique d'une diode classique. b) Sans polariser l'échantillon, on balaye la surface avec un laser ($\lambda = 532\text{nm}$, $P = 0.6\text{mW}$) le long de l'échantillon. L'apparition d'un photocourant ne peut être due qu'à l'existence d'une SCR au sein de l'échantillon. Or ce n'est pas ce que montrent les mesures à l'air. c) On effectue la même mesure que a) sous vide après recuit pour éliminer les adsorbats et améliorer les contacts. Le résultat est clairement différent et on obtient une caractéristique d'une jonction pn. d) On réexpose l'échantillon à l'air. Après 10 jours, la caractéristique pn a disparue. La mesure du courant résulte de la présence des adsorbats. Il y a donc une différence nette entre des mesures effectuées à l'air et sous vide.

Nous avons déterminé dans le chapitre 3 la densité surfacique de pièges présents dans nos échantillons : $N_{ts} \simeq 2.10^{12}/cm^2$. Ramenée dans le volume de l'échantillon, cette densité devient :

$$N_{tv} = \frac{2\pi r l}{\pi r^2 l} N_{ts} = \frac{2N_{ts}}{r} \quad (4.53)$$

Avec r le rayon du nanofil, typiquement $50nm$, soit : $N_{tv} \simeq 8.10^{17}/cm^3$.

Considérons dans un premier temps que le temps de réponse optique soit donc liée au temps de recombinaison des porteurs avec les niveaux piège, on a la relation :

$$\tau_{opt} \equiv \tau_n = \frac{1}{\sigma_n v_n N_r} \quad (4.54)$$

Avec σ_n la section efficace de recombinaison, v_n la vitesse des porteurs et N_r la densité de centre recombinant. On a ici $N_r = N_{tv}$ et on prend $v_n = v_{sat} = 7.10^6 cm/s$. En prenant un temps de réponse optique typiquement de $50\mu s$, on arrive à une section efficace de recombinaison $\sigma_n \simeq 2.10^{-18} cm^2$. Or la section efficace de recombinaison avec l'or est de l'ordre de $10^{-15} cm^2$. De plus nous avons mesuré un temps de vie moyen des porteurs de l'ordre de $30ps$. Cela montre donc que les mécanismes entrant en jeu ici sont beaucoup plus lents que ceux de recombinaison.

Considérons maintenant la densité de pièges dans le gap comme un réservoir que l'on peut remplir d'électrons photo-excités. D'après l'équation (4.31), sous une puissance continue de $100mW$, le nombre d'électrons photo-générés dans le même volume par unité de temps vaut $n \simeq 6.10^{22}/s.cm^3$, le temps de remplissage vaut alors $8.10^{17}/6.10^{22} \simeq 1,3\mu s$.

Cette approche, bien que très simpliste, nous permet de remonter à un temps de "fonctionnement" du système du même ordre de grandeur que nos temps de réponse les plus courts. D'après cette relation, plus la puissance incidente sera faible, plus le temps de remplissage des niveaux pièges sera long et il y aura moins de porteurs dans la bande de conduction. De ce fait l'augmentation du courant, directement liée au nombre de porteurs générés optiquement et atteignant la bande de conduction, sera également faible et les temps de réponse τ_1 longs (figure 4.30). Pour des puissance élevées, on génère assez de porteurs pour remplir rapidement les niveaux pièges. Cela se traduit par des temps de réponse τ_1 courts pour des puissances élevées.

Nous avons observé qu'à partir d'une certaine puissance, le temps de réponse évolue très peu en fonction de la puissance incidente (figure 4.30). Ainsi d'autres mécanismes doivent entrer en jeu (ionisation des pièges, recombinaisons, saturation de la largeur de la SCR) de telles sorte que les niveaux pièges perdent et capturent des électrons en même temps, entraînant alors une limitation du remplissage de ces niveaux.

En nous plongeant dans la littérature récente et classique concernant la photoconductivité, beaucoup de modèles ressortent et chacun demande une connaissance précise de nombre de dopants et de pièges et de leur niveaux énergétiques associés, informations auxquelles nous n'avons pas accès pour le moment.

En nous référant à l'ouvrage de Rose [37], un modèle donnant $I_{ph} \propto P_{Laser}$ et $\tau \propto 1/P_{Laser}$ a retenu notre attention. Ces relations ne sont alors possibles que si le temps de vie des porteurs est constant dans l'échantillon, ce qui est notre cas. De plus, nous observons clairement la dépendance $\tau \propto 1/P_{Laser}$ (figure 4.30). Le temps de réponse optique est donné par :

$$\tau_{opt} = \left(1 + \frac{n_t}{n_g}\right) \tau_n \quad (4.55)$$

Avec τ_n le temps de vie des porteurs avant recombinaison, n_t la densité de pièges occupés par des électrons et n_g la densité d'électrons générés optiquement. Selon ce modèle, plus la densité d'électrons piégés est importante, plus le temps de réponse à une excitation optique est long. A l'inverse, plus on génère de porteurs, plus le temps de réponse est court, ce qui est en adéquation avec nos observations.

Le courant en général est donné par :

$$I = nev_n A \quad (4.56)$$

Appliquons cette loi dans la SCR. Nous avons vu dans l'équation (4.31) qu'un courant de $100pA$ correspondait à l'émission de $I/e \sim 0,6.10^9 e^-/s$. L'aire d'un nanofil de rayon $50nm$ vaut $\sim 7,8e^{-11}cm^2$ et on a $v_n = v_{sat} = 7.10^6 cm/s$ dans le silicium. Cela nous permet de remonter la densité de porteurs contribuant au courant : $n \sim 10^{12}/cm^3$.

En amenant ces valeurs dans l'équation (4.55), on a :

$$\tau_{opt} = \left(1 + \frac{8.10^{17}}{10^{12}}\right) \times 30.10^{-12} \simeq 25\mu s \quad (4.57)$$

La valeur calculée est très cohérente avec nos résultats et ce modèle nous permet de décrire dans un premier temps la réponse de l'échantillon suite à l'excitation optique. Une étude théorique sur la vitesse de piégeage des électrons par rapport à la vitesse de propagation dans la bande de conduction et prenant en compte les densités et type de piège ainsi que leur distribution en énergie et le niveau de Fermi dans le volume nous permettrait de développer cette équation et d'obtenir un modèle complet sur les mécanismes entrant en jeu.

Nous avons évoqué jusqu'à maintenant uniquement le temps de réponse dû à une excitation optique. Selon notre modèle, il correspond au temps de remplissage des niveaux pièges. Lors de l'extinction, on s'attend alors à ce que le temps de relaxation correspondant au temps de vidage de ces niveaux dépende de mécanismes thermiques indépendants de la puissance laser initiale. Dans ce cas le temps de relaxation devrait être constant quelle que soit la puissance initiale puisqu'on part toujours d'un réservoir de pièges plein. Or, comme nous pouvons le voir sur la figure 4.30 ce n'est pas le cas ici et le temps de relaxation τ_2 dépend directement de la puissance incidente initiale de la même façon que τ_1 .

Cette observation est plus délicate à interpréter et est hélas souvent passée sous silence dans la littérature. Une analyse détaillée des mécanismes se produisant lors de l'excitation, notamment le taux de remplissage des niveau pièges, est alors nécessaire pour comprendre les implications sur τ_2 et notamment pourquoi $\tau_2 \gtrsim \tau_1$.

4.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons pu caractériser le temps de réponse à une excitation optique de SiNWs individuels. Nous avons montré que même pour des puissances relativement élevées, ces temps de réponse n'étaient pas imputables à des effets thermiques. Cela a notamment été pu déterminé grâce à la mesure absolue de la section efficace d'absorption.

La réponse des échantillons a fait apparaître l'existence de deux constantes de temps et les temps de réponse mesurés sont de l'ordre de quelques microsecondes pour les plus courts, soit des fréquences de coupure de l'ordre de quelques dizaines ou centaines de kHz. Ces résultats sont relativement bas malgré le fait qu'ils se situent parmi les plus rapides dans la catégorie des photoconducteurs. Nous pouvons néanmoins souligner que nos échantillons présentent une forte sensibilité à la lumière avec des augmentations de courant pouvant aller jusqu'à un facteur 150 déjà mesuré et que nous pensons pouvoir dépasser aisément.

Afin de chercher à améliorer ces temps de réponses, développer un modèle des mécanismes entrant en jeu en prenant en compte les états de surface (leur type, densité et distribution en énergie), l'excitation thermique, la présence de SiO_2 , le niveau de Fermi au sein du matériau et ce, en 3D, s'avère alors nécessaire. Nous avons vu que le courant de saturation était fortement lié aux états de surface et pouvait être modulé en passivant plus ou moins la surface de l'échantillon, on pourrait s'attendre à ce que le temps de réponse dépende également de l'état de passivation et qu'il soit lui aussi modulable en fonction de celle-ci.

Aussi le point initial de cet étude reposait sur la mesure du temps de réponse thermique de ces échantillons. Il serait alors intéressant d'augmenter les intensités lumineuses de façon à obtenir des facteurs d'augmentation du courant encore plus élevée pour obtenir des temps de réponse bien plus court, mais également réussir à mesurer la transition entre les temps de réponse optique et thermique.

Enfin cette même étude doit être reproduite sur des échantillons de longueurs plus variées, afin de voir si le temps de réponse dépend également de ce paramètre. Bien qu'il soit difficile de tirer une conclusion sur 3 points (figure 4.34), nous pensons que le temps de réponse doit évoluer selon une loi en L ou L^2 comme évoqué dans certains modèles de Rose [37].

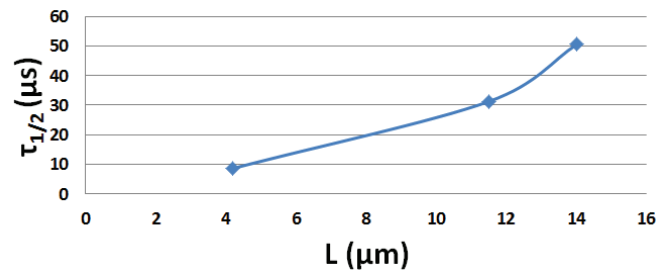


FIGURE 4.34: Evolution de $\tau_{1/2}$ le plus court mesuré pour chaque échantillon en fonction de la longueur de l'échantillon associé.

Références du Chapitre 4

- [1] Y. Gao and R. Reifengerger. Photofield emission from transition-metal surface states. *Phys. Rev. B*, 35 :4284–4290, 1987.
- [2] J.R. Arthur. Photosensitive field emission from p-type germanium. *Applied Physics*, 36 :3221, 1965.
- [3] DK. Schroder, RN. Thomas, J. Vine, and HC. Nathanson. The semiconductor field-emission photocathode. *IEEE T. Electron Dev.*, 21 :785–798, 1974.
- [4] CJ. Chiang, KX. Liu, and JP. Heritage. Optically stimulated picosecond field emission pulses from gated p-silicon field emitter arrays. *Appl. Phys. Lett.*, 90 :083506, 2007.
- [5] R. Ganter, R. Bakker, C. Gough, SC. Leemann, M. Paraliiev, M. Pedrozzi, F. Le Pimpec, V. Schlott, L. Rivkin, and A. Wrulich. Laser-photofield emission from needle cathodes for low-emittance electron beams. *Phys. Rev. Lett.*, 100 :064801, 2008.
- [6] L. Hudanski, E. Minoux, L. Gangloff, KB. Teo, JP. Schnell, S. Xavier, J. Roberston, WI. Milne, D. Pribat, and P. Legagneux. Carbon nanotube based photocathodes. *Nanotechnology*, 19 :105201, 2008.
- [7] M. Merano, S. Sonderegger, A. Crottini, S. Collin, P. Renucci, E. Pelucchi, A. Malko, MH. Baier, E. Kapon, B. Deveaud, and JD. Ganière. Probing carrier dynamics in nanostructures by picosecond cathodoluminescence. *Nature*, 438 :479–482, 2005.
- [8] LM. Baskin, OI. Lvov, and GN. Fursey. General features of field emission from semiconductors. *Physica Status Solidi B*, 47 :49–62, 1971.
- [9] GN. Fursey. *Field Emission from Semiconductors in : Field Emission in Vacuum Microelectronics*. Microdevices. Springer US, 2005.
- [10] C. Soci, A. Zhang, XY. Bao, H. Kim, Y. Lo, and D. Wang. Nanowire photodetectors. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10 :1–20, 2010.
- [11] CM. Lieber and ZL. Wang. Functional nanowires. *MRS Bulletin*, 32 :99–104, 2007.
- [12] NP. Dasgupta, J. Sun, C. Liu, S. Brittman, SC. Andrews, J. Lim, H. Gao, R. Yan, and P. Yang. Semiconductor nanowires - synthesis, characterization, and applications. *Advanced Materials*, 26 : 2137–2184, 2014.
- [13] M. Choueib, A. Ayari, P. Poncharal, C. Journet, CS. Cojocar, R. Martel, and ST. Purcell. Field emission measure of the time response of individual semiconducting nanowires to laser excitation. *Appl. Phys. Lett.*, 99 :072115, 2011.
- [14] SM. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley Interscience, New-York, 1969.
- [15] L. Hudanski. *Etude de la modulation d'un faisceau électronique issu d'une cathode à base de nanotubes de carbone. Applications tubes hyperfréquences*. PhD thesis, Ecole Polytechnique, 2008.
- [16] KX. Liu and JP. Heritage. Low leakage current optically gated silicon field emitter arrays. *Journal of Vacuum Science & Technology, B*, 21 :464, 2003.
- [17] J. Fourier. *Théorie analytique de la Chaleur*. Paris, 1822.
- [18] AI. Hochbaum, R. Chen, RD. Delgado, W. Liang, EC. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, and P. Yang. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. *Nature*, 451 :163, 2008.
- [19] D. Li, Y. Wu, R. Fan, P. Yang, and A. Majumdar. Thermal conductivity of si/sige superlattice nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, 83 :3186, 2003.

- [20] D. Christofilos, JC. Blancon, J. Arvanitidis, A. San Miguel, A. Ayari, N. Del Fatti, and F. Vallée. Optical imaging and absolute absorption cross section measurement of individual nano-objects on opaque substrates : Single-wall carbon nanotubes on silicon. *J. Phys. Chem. Lett.*, 3 :1176–1181, 2012.
- [21] JC. Blancon, M. Paillet, H. Nam Tran, X. Tinh Than, S. Aberra Guebrou, A. Ayari, A. San Miguel, NM. Phan, AA. Zahab, JL. Sauvajol, N. Del Fatti, and F. Vallée. Direct measurement of the absolute absorption spectrum of individual semiconducting single-wall carbon nanotubes. *Nature Communications*, 4 :2542, 2013.
- [22] M. Choueib, R. Martel, CS. Cojocar, A. Ayari, P. Vincent, and ST. Purcell. Current saturation in field emission from h-passivated si nanowires. *ACS Nano*, 6 :7463–7471, 2012.
- [23] FR. Madriz, JR. Jameson, S. Krishnan, X. Sun, and CY. Yang. Circuit modeling of high-frequency electrical conduction in carbon nanofibers. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 56 :1557, 2009.
- [24] TM. Wallis, G. Dazhen, A. Imtiaz, CS. Smith, and CJ. Electrical characterization of photoconductive gan nanowires from 50 mhz to 33 ghz. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 10 :832–838, 2011.
- [25] CL. Hsu, G. Ardila, and P. Benech. High-frequency characterization and modeling of single metallic nanowires. *The European Physical Journal Applied Physics*, 63 :14406, 2013.
- [26] C. Soci, A. Zhang, B. Xiang, SA. Dayeh, DPR. Aplin, J. Park, XY. Bao, YH. Lo, and D. Wang. Zno nanowire uv photodetectors with high internal gain. *Nano Letters*, 7 :1003–1009, 2007.
- [27] SC. Kung, WE van der Veer, F. Yang, KC. Donovan, and RM. Penner. 20 microseconds photocurrent response from lithographically patterned nanocrystalline cadmium selenide nanowires. *Nano Letters*, 10 :1481–1485, 2010.
- [28] R. Graham, C. Miller, E. Oh, and D. Yu. Electric field dependent photocurrent decay length in single lead sulfide nanowire field effect transistors. *Nano Letters*, 11 :717–722, 2011.
- [29] P. Wu, Y. Dai, Y. Ye, Y. Yin, and L. Dai. Fast-speed and high-gain photodetectors of individual single crystalline zn3p2 nanowires. *J. Mater. Chem.*, 21 :2563, 2011.
- [30] P. Hommelhoff, C. Kealhofer, and MA. Kasevich. Ultrafast electron pulses from a tungsten tip triggered by low-power femtosecond laser pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 97 :247402, 2006.
- [31] M. Schenk, M. Krüger, and P. Hommelhoff. Strong-field above-threshold photoemission from sharp metal tips. *Phys. Rev. Lett.*, 105 :257601, 2010.
- [32] M. Krüger, M. Schenk, and P. Hommelhoff. Attosecond control of electrons emitted from a nanoscale metal tip. *Nature*, 475 :78–81, 2011.
- [33] M. Krüger, M. Schenk, M. Förster, and P. Hommelhoff. Attosecond physics in photoemission from a metal nanotip. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 45 :074006, 2012.
- [34] J. Hoffrogge, JP. Stein, M. Krüger, M. Förster, J. Hammer, D. Ehberger, P. Baum, and P. Hommelhoff. Tip-based source of femtosecond electron pulses at 30kev. *J. Appl. Phys.*, 115 :094506, 2014.
- [35] V. Schmidt, S. Senz, and U. Gosele. Diameter-dependent growth direction of epitaxial silicon nanowires. *Nano Letters*, 5 :931–935, 2005.
- [36] MT. Bjork, H. Schmid, J. Knoch, H. Riel, and W. Riess. Donor deactivation in silicon nanostructures. *Nature Nanotechnology*, 4 :103–107, 2009.
- [37] A. Rose. *Concepts in photoconductivity and allied problems*. Interscience Publishers, 1963.

Chapitre 5

Résistance différentielle négative

5.1 Introduction

Lors de nos travaux sur le transport et la photoconductivité des SiNWs, nous avons été témoins d'un phénomène nouveau sur nos d'échantillons : l'apparition une double résistance différentielle négative (NDR).

Sous certaines conditions, des fluctuations de charges peuvent apparaître dans les semi-conducteurs et se manifestent par une accumulation ou un appauvrissement locaux des densités de charges. Ces fluctuations amènent à l'apparition de domaines chargés accompagnés de forts champ électriques induisant alors une instabilité dans le semiconducteur. Des dispositifs ayant pour but d'utiliser ces instabilités, ont été mis au point et permettent d'obtenir des résistances positives ou négatives, caractérisées par une NDR négative ($dI/dV < 0$) dans les courbes IV [1].

Les dispositifs à NDR sont généralement employés dans des circuits oscillants à hautes fréquences ou encore des générateurs d'ondes micrométriques. Les mécanismes de NDR sont usuellement expliqués par l'effet tunnel (diodes tunnel), des effets de retard (diodes IMPATT) ou encore des effets de transfert d'électrons dans l'espace réciproque (diodes à effet Gunn) ou dans l'espace réel (obtenus à partir d'hétérostructures) [2, 3].

Dans nos études, nous avons observé les phénomènes de NDR induits par éclairage laser. Des NDRs sous éclairage laser ont déjà été observées pour des photodiodes *pin* à puits quantique [4]. Les études associées portent sur des nano-hétérojonctions agissant comme des puits quantiques entre *GaN*, *Si* ou *C*. Cependant, les fabrications de ces structures sont complexes et assez onéreuses.

Nos échantillons présentent l'avantage d'une fabrication en masse, connue et maîtrisée, offrant des SiNWs de grande qualité cristalline et à moindre coût. Ils ouvrent alors des perspectives vers des applications telles que des tubes à micro-ondes ou la microscopie résolue en temps. Après avoir introduit les principaux mécanismes induisant des NDR, nous présenterons les différents résultats que nous avons obtenus. Nous étudierons l'influence de la puissance lumineuse et des états de surface sur les NDRs. En nous basant sur ces résultats complétés par des mesures de TEDs pour chaque NDR, nous discuterons ensuite des mécanismes pouvant amener à leur apparition dans nos échantillons.

5.2 Où trouve-t-on des NDRs ?

Nous présentons dans cette partie les principaux dispositifs exploitant les NDRs : les diodes à effet tunnel, les diodes IMPATT et les diodes à effet Gunn que l'on retrouve fréquemment dans les circuits électroniques d'oscillateurs hautes fréquences.

5.2.1 Diodes à effet tunnel

Les diodes à effets tunnel consistent en des jonctions pn présentant une résistance différentielle négative : lorsqu'on augmente la tension de polarisation directe, le courant diminue. Elles sont également nommées diodes Esaki en hommage à leur découvreur, Leo Esaki, qui montra des effets tunnel dans ces dispositifs pour la première fois en 1958 [5]. Il reçut le prix Nobel en 1973 pour cette découverte qui eut un impact important dans la physique des semiconducteurs et la compréhension de l'effet tunnel dans les solides [6].

Une diode à effet tunnel est donc une simple jonction pn dont les deux côtés n et p sont dégénérés (figure 5.1a) : le niveau de Fermi est soit situé dans la bande de valence du côté p , soit situé dans la bande de conduction côté n . La transition entre ces deux régions est très abrupte et de faible épaisseur pour que la probabilité de passage par effet tunnel soit suffisante. De plus, à la même énergie, il faut que des électrons soient disponibles dans la bande de conduction et des trous disponibles dans la bande de valence.

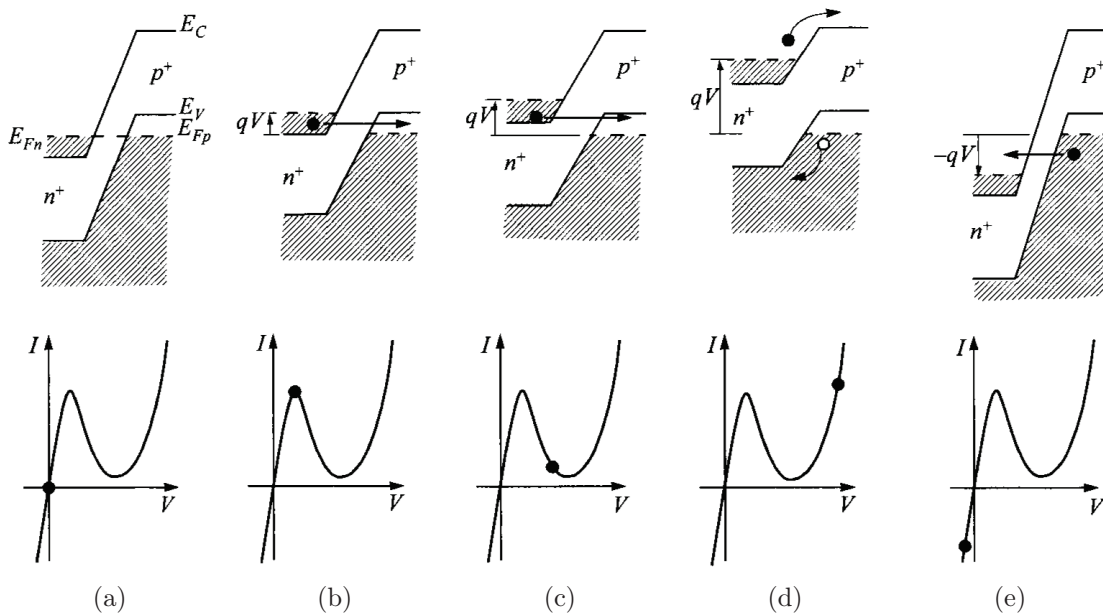


FIGURE 5.1: Schéma des bandes énergétiques d'une diode à effet tunnel et caractéristiques IV correspondant [2]. a) À l'équilibre, sans polarisation. b) Polarisation directe jusqu'à atteindre un pic de courant, puis, c), un minimum. d) Le courant de diffusion domine ensuite avec l'augmentation de la polarisation. e) Augmentation du courant sous polarisation indirecte.

Lorsqu'on applique une polarisation directe (figure 5.1b), il existe des niveaux communs d'énergies remplis du côté n et vides du côté p . Les électrons peuvent passer du côté n vers p par effet tunnel et le courant augmente jusqu'à un maximum : le courant de pic. Plus on augmente la tension de polarisation, plus la bande commune d'états remplis côté n et non remplis côté p diminue et moins il y a d'électrons passant à travers la barrière (i.e.

le courant diminue, figure 5.1c). Lorsque la polarisation est telle que le bas de la bande de conduction côté n est au même niveau que le haut de la bande de valence côté p , il n'y a plus d'états à remplir en face des états pleins. Il n'y a donc plus de courant tunnel, on atteint un minimum dans la caractéristique IV : le courant de vallée. En continuant d'augmenter la polarisation, le courant de diffusion domine comme dans le cas d'une configuration classique et le courant total augmente (figure 5.1d).

En cas de polarisation inverse, comme nous pouvons le voir sur la figure 5.1e, les électrons transitent par effet tunnel de la bande de valence côté p vers la bande conduction côté n . Sous cette configuration, le courant augmente indéfiniment et on ne rencontre pas de NDR.

Originellement trouvée par Esaki sur du Ge [5], des diodes à effet tunnel furent également mises au point dans les années qui suivirent sur d'autres matériaux semiconducteurs tels que $GaAs$ [7], $InSb$ [8], Si [9], $InAs$ [10], $GaSb$ [11] ou encore InP [12]. Ces systèmes sont cependant peu employés dans des applications en raison des difficultés de fabrication et de reproductibilité. D'autres dispositifs plus performants ont été mis au point depuis, tels que les diodes IMPATT ou diodes à effet Gunn, et sont devenus communs dans les technologies actuelles.

5.2.2 Diodes à effet tunnel résonant

Les NDRs dans les diodes à effet tunnel résonant (appelée également diode à double barrière) furent prédites par Tsu and Esaki [13] en 1973 et la première structure d'une telle diode fut montrée par Chang et al. [14] en 1974. La combinaison de matériaux la plus commune pour la confection de telles diodes est $GaAs/AlGaAs$. Dans ces hétérostructures, la discontinuité des bandes de valences et de conduction permet la formation de puits quantiques avec des niveaux d'énergies discrets. (figure 5.2).

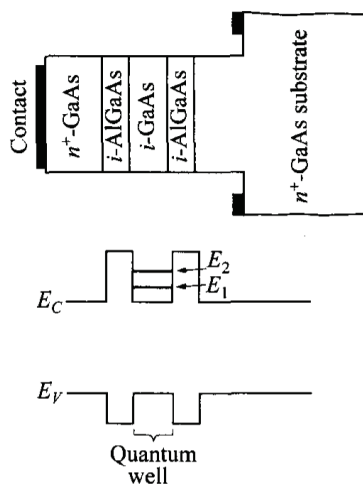


FIGURE 5.2: Exemple de diode à effet tunnel résonant avec une hétérostructure $GaAs/AlGaAs$. Le schéma des bandes énergétiques montre la formation d'un puit quantique à niveaux quantifiés [2].

De telles structures permettent théoriquement d'obtenir des caractéristiques IV présentant plusieurs NDRs (figure 5.3a). L'effet tunnel résonant se manifeste lorsqu'une particule doit traverser successivement deux barrières de potentiel, reliées par un ou plusieurs états

discrets permis (figure 5.3a). De façon similaire à la diode tunnel, une polarisation directe peut amener un état du puits quantique au même niveau que le bas de la bande de conduction dite "émettrice". L'électron peut donc transiter par effet tunnel à travers la première barrière et occuper l'état libre dans le puits. De là, les électrons peuvent passer, par effet tunnel à travers la deuxième barrière, sur les états vides de la bande de conduction opposée dite "collectrice" (figure 5.3b). On observe alors une augmentation du courant jusqu'au courant de pic (figure 5.3a). Si l'on continue d'augmenter la polarisation, il n'existe plus pendant un certain temps d'états de même énergie entre la bande de conduction émettrice et les états dans le puits, le courant diminue (figure 5.3c). En abaissant les barrières d'avantage, un autre états du puits peut à nouveau coïncider avec la bande de conduction émettrice et on a à faire à une seconde émission tunnel (figure 5.3d) jusqu'à se retrouver à nouveau dans la configuration où il n'y a plus d'états de même énergie (figure 5.3e). On peut alors observer un second pic de NDR dans le IV.

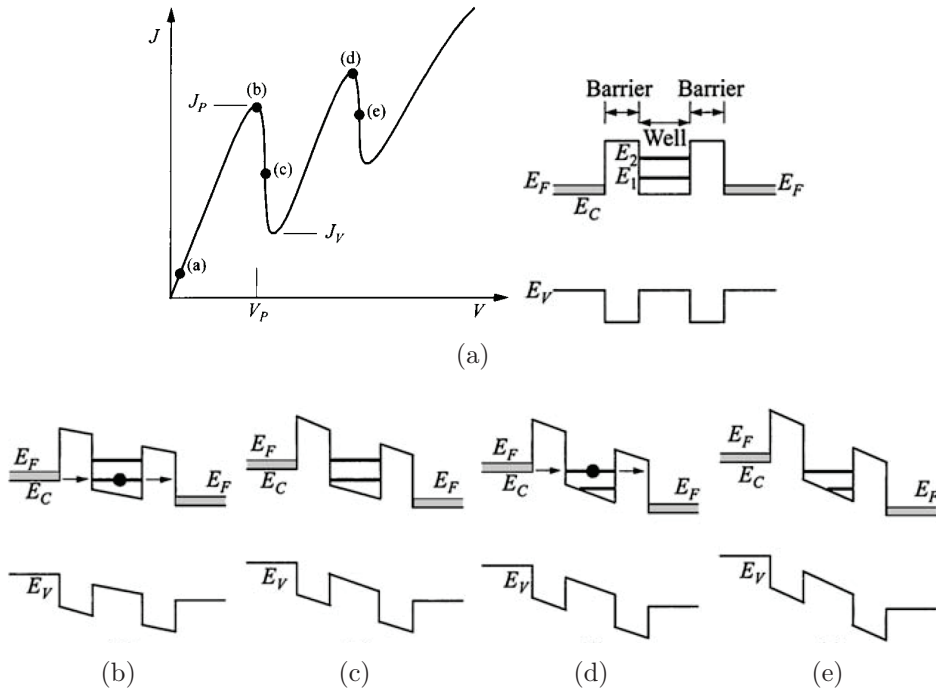


FIGURE 5.3: a) Caractéristique IV d'une diode à effet tunnel résonant et schémas des bandes énergétiques correspondant à l'état sans polarisation. Evolution des bandes énergétiques en fonction de la polarisation : b) Effet tunnel résonant sur le premier niveau E_1 . c) Transition entre les niveaux E_1 et E_2 du puits quantique, il n'y a plus de niveaux communs entre la bande de conduction émettrice et les niveaux dans le puits : apparition d'une première NDR. d) Effet tunnel résonant avec le niveau E_2 . e) E_2 est inférieure à la bande de conduction émettrice, apparition d'une seconde NDR [2].

En pratique, le second pic de NDR est rarement observé en raison de sa faible intensité. Puisque l'effet tunnel est un phénomène intrinsèquement très rapide, les diodes à effets tunnel résonant peuvent avoir des fréquences de fonctionnement très élevées allant jusqu'à $700GHz$ [15] et même $1.3THz$ [16]. Elles sont par exemple utilisées dans des circuits à déclenchements rapides et de génération d'impulsions [17]. Néanmoins, elles ne permettent pas de conduire des courants élevés et ont une puissance de sortie limitée.

5.2.3 Diodes IMPATT

Les diodes à avalanche et temps de transit (IMPact ionization Avalanche Transit Time) sont des dispositifs à NDR présentant des capacités de puissance élevées. La géométrie d'une telle diode est basée sur une jonction pn en polarisation inverse avec une couche intrinsèque hautement résistive (figure 5.4)

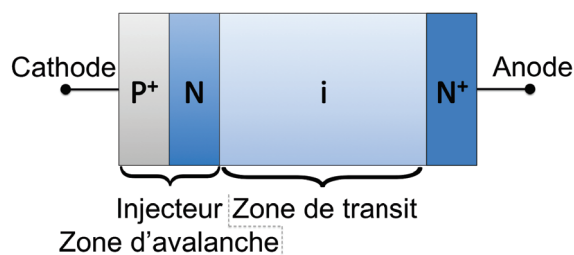


FIGURE 5.4: Structure d'une diode IMPATT.

Le fonctionnement de ce dispositif peut être expliqué comme suit : Soient V_0 la tension continue appliquée à la diode et V_a l'amplitude du signal alternatif injectés à l'entrée de la diode (figure 5.5a). La polarisation est telle que des paires électrons-trous sont créées pendant l'alternance positive du signal alternatif. Le phénomène d'ionisation par chocs n'étant pas instantané, un pic de porteurs est créé à la fin de l'alternance positive (figure 5.5b). Les trous sont collectés dans la couche P^+ alors que les électrons sont injectés dans la zone de transit produisant, pendant le temps nécessaire aux électrons pour atteindre le contact N^+ , un courant dans le circuit extérieur (figure 5.5c).

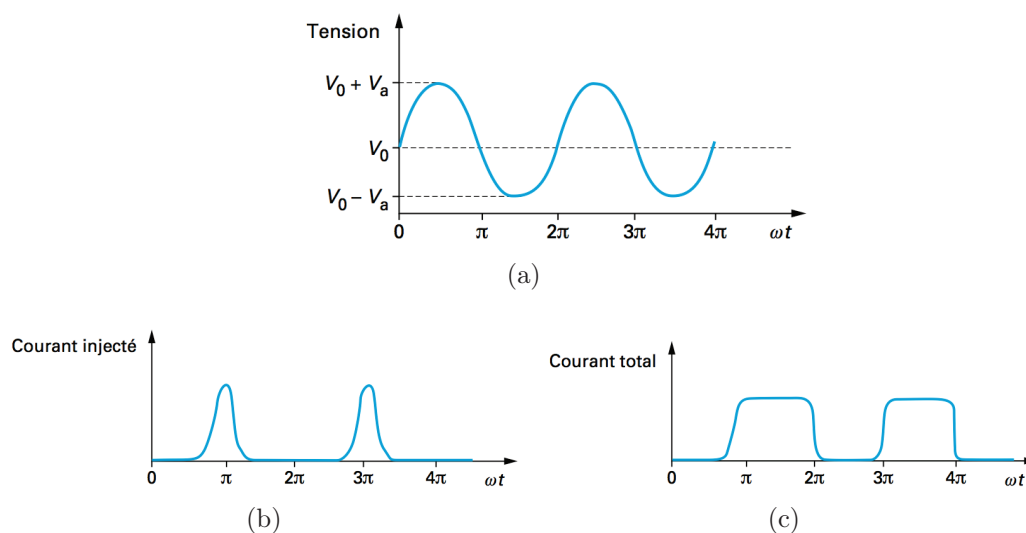


FIGURE 5.5: Fonctionnement d'une diode IMPATT [18]. a) Tension à l'entrée de la diode. b) Courant à l'extrémité de la zone d'avalanche. c) Courant induit dans le circuit extérieur.

La résistance négative est la conséquence des deux sources de retard suivant l'application de la tension : le délai de déclenchement de l'avalanche et le temps de transit non négligeable et inversement proportionnel à la longueur de la zone i [2]. En raison de ce délai, le courant continue d'augmenter alors que la tension diminue, on a donc un phénomène de résistance négative.

Les diodes IMPATT sont actuellement parmi les sources compactes de fréquences micro-ondes les plus répandues. Elles peuvent générer des signaux avec une grande puissance de sortie à des fréquences généralement comprises entre 30 et 300 GHz.

5.2.4 Diodes à effet Gunn

Egalement appelée diode à transfert d'électrons, la diode Gunn (effet mis en évidence en 1963 [19]) est basée sur le fait que dans certains semiconducteurs la caractéristique de vitesse de dérive des électrons en fonction du champ électrique présente un effet de mobilité différentielle négative. Elles sont fabriquées à partir d'un seul morceau de semiconducteur à gap direct de type n et les matériaux les plus communs sont l'arséniure de gallium, $GaAs$ et phosphure d'indium, InP . Le dispositif final est tout simplement un barreau de type n avec des contact fortement dopés de type n^+ .

Dans le cas, par exemple, de $GaAs$ et InP , le bas de la bande de conduction présente des minimums (ou vallées) distincts selon certaines directions dans l'espace réciproque. Deux d'entre-elles sont appelées Γ et L dans la direction $\langle 111 \rangle$ (figure 5.6) et sont séparées de ΔE . Si ils se trouvent dans la vallée d'énergie inférieure Γ , les électrons possèdent une masse effective faible et une mobilité élevée. A l'inverse, s'ils sont dans la vallée d'énergie supérieure L , ils auront une masse effective plus élevée et une mobilité plus faible.

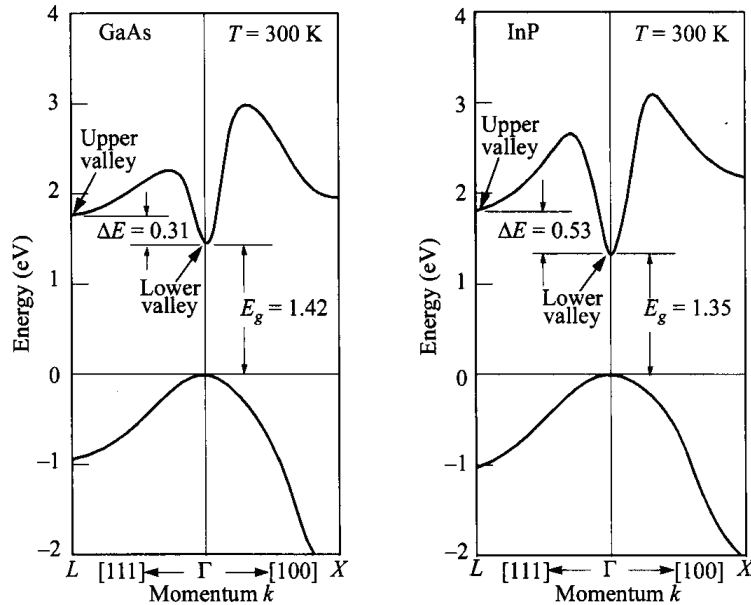


FIGURE 5.6: Schéma des bandes énergétiques de $GaAs$ et InP [2]. La vallée de conduction la plus basse est à $k = 0$ (Γ) et la vallée haute est selon la direction $\langle 111 \rangle$ (L).

Si on augmente la tension de polarisation, les électrons peuvent acquérir assez d'énergie pour être transférés de la vallée Γ à la vallée L . Ces électrons auront alors une plus petite vitesse de dérive en raison de l'augmentation de leur masse effective et le courant diminue avec l'augmentation de la polarisation, faisant apparaître une NDR dans la caractéristique IV.

Pour certaines valeurs du champ au sein de la NDR, il peut y avoir localement un ralentissement de la vitesse moyenne des porteurs et donc une accumulation de charges tandis que la zone adjacente dans le semiconducteur est dépeuplée : il y a alors formation d'un dipôle et la densité de porteurs le long de la diode devient instable. Ce dipôle transite alors de la cathode vers l'anode. En gardant alors une tension de polarisation fixe, on peut ainsi générer un signal alternatif allant jusqu'à 100GHz.

De façon analogue aux diodes Gunn, il existe des dispositifs dits à transfert d'électrons dans l'espace réel. Il s'agit là de mettre en contact des matériaux semiconducteurs dans lesquels les électrons auront des mobilités différentes. Le tout premier dispositif de ce type fut mis au point par Kastalsky et al. [20] en 1984 selon une hétérostructure *GaAs/AlGaAs* avec une variation du dopage entre les différentes couches.

5.3 NDRs et nanofils de Silicium

5.3.1 Effets de la puissance Laser

Nous avons vu tout au long de ce manuscrit que l'EC pour les semiconducteurs présente une non-linéarité des tracés IV et FN avec l'apparition d'un palier de saturation. Ce régime de saturation est le plus intéressant puisqu'il est contrôlé par les processus de génération-recombinaison des porteurs dans la SCR qui induisent une grande sensibilité à la lumière et à la température du courant du palier de saturation.

Des effets de NDR sur ce palier ont pu être observés lors de nos études en EC photo-assistée sur l'échantillon NW2 ($\varnothing = 92nm$; $L = 11.5\mu m$) et sur un autre échantillon NW4 ($\varnothing = 100nm$; $L = 20\mu m$). Sur la figure 5.7, nous avons représenté l'effet de l'éclairage continu sur les IVs de NW2 (Laser *Ar*, $\lambda = 514nm$). Ces tracés sont effectués à température ambiante et l'on fait simplement varier la puissance de la lumière incidente.

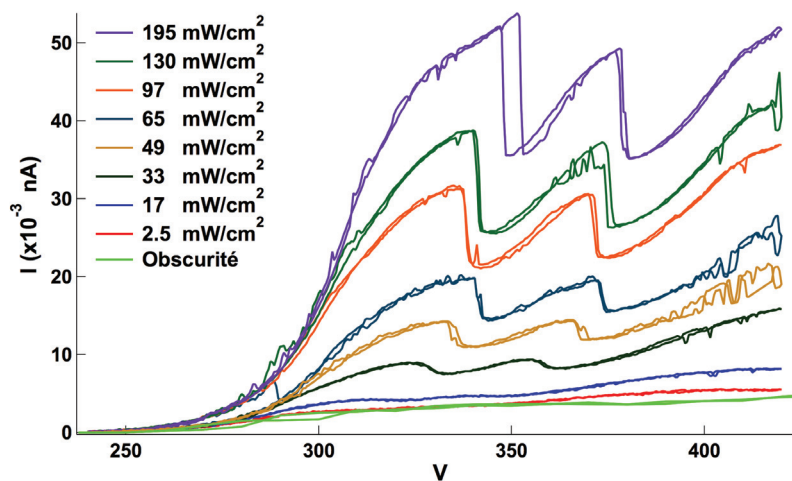


FIGURE 5.7: Tracés IV en fonction de l'intensité laser pour NW2. Dans la région II de saturation, le courant est très sensible à l'intensité lumineuse comme prédit par la théorie EC pour les semiconducteurs. On voit l'apparition de deux pics NDR de plus en plus marqués avec l'augmentation de la puissance laser.

En accord avec la théorie, ces tracés retranscrivent une fois de plus la haute sensibilité de la région II à la lumière. Plus l'intensité lumineuse augmente, plus la valeur du courant de saturation augmente également ainsi que la valeur de la tension de transition de la région II vers III.

Mais l'observation nouvelle et importante que nous devons noter ici, est l'apparition de deux NDRs dès que le nanofil est illuminé et ce, même pour de faibles intensités. Il n'y a quasiment pas d'hystérésis entre les mesures en montée et descente (rampe en tension croissante puis décroissance d'affilée) et les pics ont des positions stables et reproductibles dans le temps. D'après la figure 5.8, qui correspond au tracé de 100 cycles de montée/descente en tension autour des NDRs pour NW2 ($P \sim 100mW/cm^2$), nous pouvons tirer une variation de $\pm 1pA$ autour de la valeur moyenne du courant et $\pm 2.5V$ pour la position des pics, ce qui montre bien la reproductibilité et la stabilité du phénomène dans le temps.

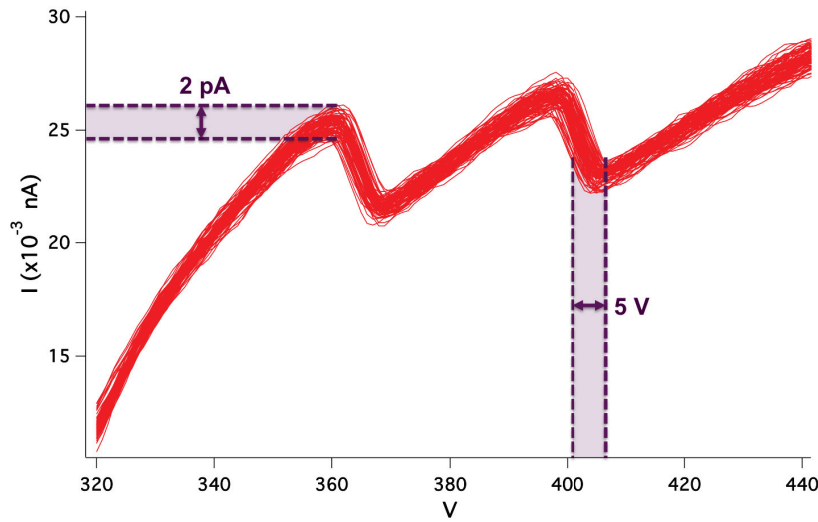


FIGURE 5.8: Tracé IV de 100 cycles de montée/descente en tension autour de la double NDR (NW2, $P \sim 100mW/cm^2$). La position des pics est stable et reproductible et il y a très peu d'hystérésis en courant.

Nous pouvons également noter d'après la figure 5.7, que la position des pics augmente progressivement avec la puissance laser ainsi que l'amplitude de ceux-ci. On appelle PVR (pic valley ratio) le rapport entre la valeur du courant de pic et le courant de vallée. Dans le cas de NW2, la valeur du PVR augmente jusqu'à atteindre 1.5 pour la première NDR (NDR1) et 1.4 pour la seconde (NDR2) à puissance de $195mW/cm^2$. L'évolution similaire des deux pics de NDR en fonction de la puissance laser, que ce soit sur le décalage de leur position ou l'augmentation progressive du PVR, nous laisse supposer qu'ils doivent avoir la même origine physique.

5.3.2 Influence des états de surface

Des effets de NDR ont également pu être observé sur un nanofil NW4 ($\varnothing = 100nm$, $L = 100\mu m$). Sur la figure 5.9 nous pouvons observer, l'apparition progressive mais nettement moins marquée d'une double NDR pour cet échantillon.

On distingue à peine un pic de NDR pour les puissances faibles et il faut atteindre $70W/cm^2$ pour qu'il y ait apparition des deux pics. Il est évident que NW2 est beaucoup plus sensible à la lumière que NW4. Pour une puissance de $195W/cm^2$, l'augmentation du courant par rapport au courant sans éclairage (courant d'obscurité), est de ~ 11 pour NW2 et de ~ 2 pour NW4. Cette forte sensibilité est à relier à la faible valeur du courant d'obscurité pour NW2. Si l'on compare les pentes des régions II pour NW2 et NW4, nous voyons directement que celle de NW4 est beaucoup élevée que pour NW2, quasi plate. Nous avons montré dans le chapitre 3 ces pentes étaient reliées aux états de surface. Nous pouvons donc relier la pente de NW4 à un courant de fuite dû à une surface peu passivée, masquant la saturation.

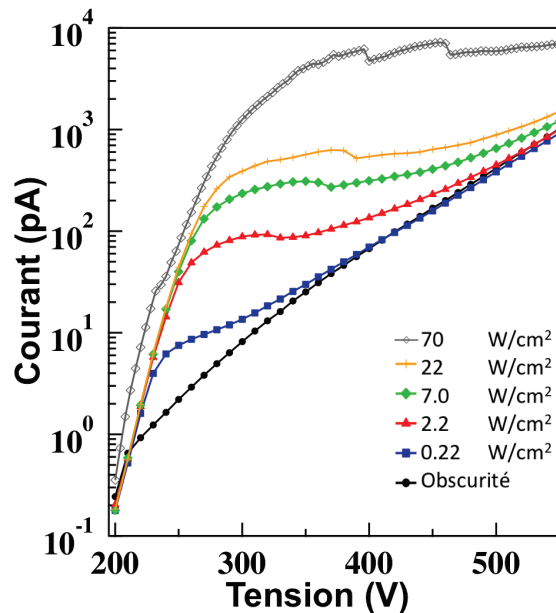


FIGURE 5.9: Tracés IV en fonction de la puissance laser pour NW4. La encore le courant dans la région II est très sensible à la lumière mais l'apparition de deux pics NDR est beaucoup moins marquée que dans le cas précédent avec un fort palier de saturation.

A faible intensité lumineuse, les pics de NDR existent pour NW4. Mais ils sont masqués par le courant de fuite de valeur plus élevée que le courant de saturation et le courant de génération de porteurs. Lorsque courant de photo-porteurs devient plus grand que le courant de fuite, on peut alors distinguer les NDR dans la pente de la région II. Nous avons déjà observé ce comportement sur l'évolution des FN sans présence de NDR en fonction de la puissance laser, laissant apparaître des paliers de saturation de plus en plus marqués (figure 4.2, page 126).

5.3.3 Evolution des TEDs

Afin d'explorer le mécanisme de génération des NDRs, nous avons effectué des mesures des distributions totales en énergie des électrons (TEDs) au passage de celles-ci. Sur la figure 5.10 nous avons représenté l'évolution des TEDs à travers les NDRs à température ambiante sous une intensité de 65 mW/cm^2 . Comme nous l'avons déjà observé sur la figure 3.11 (page 107), plus la tension appliquée augmente plus la chute de tension ΔV est importante ce qui entraîne un décalage progressif des pics vers les basses énergies.

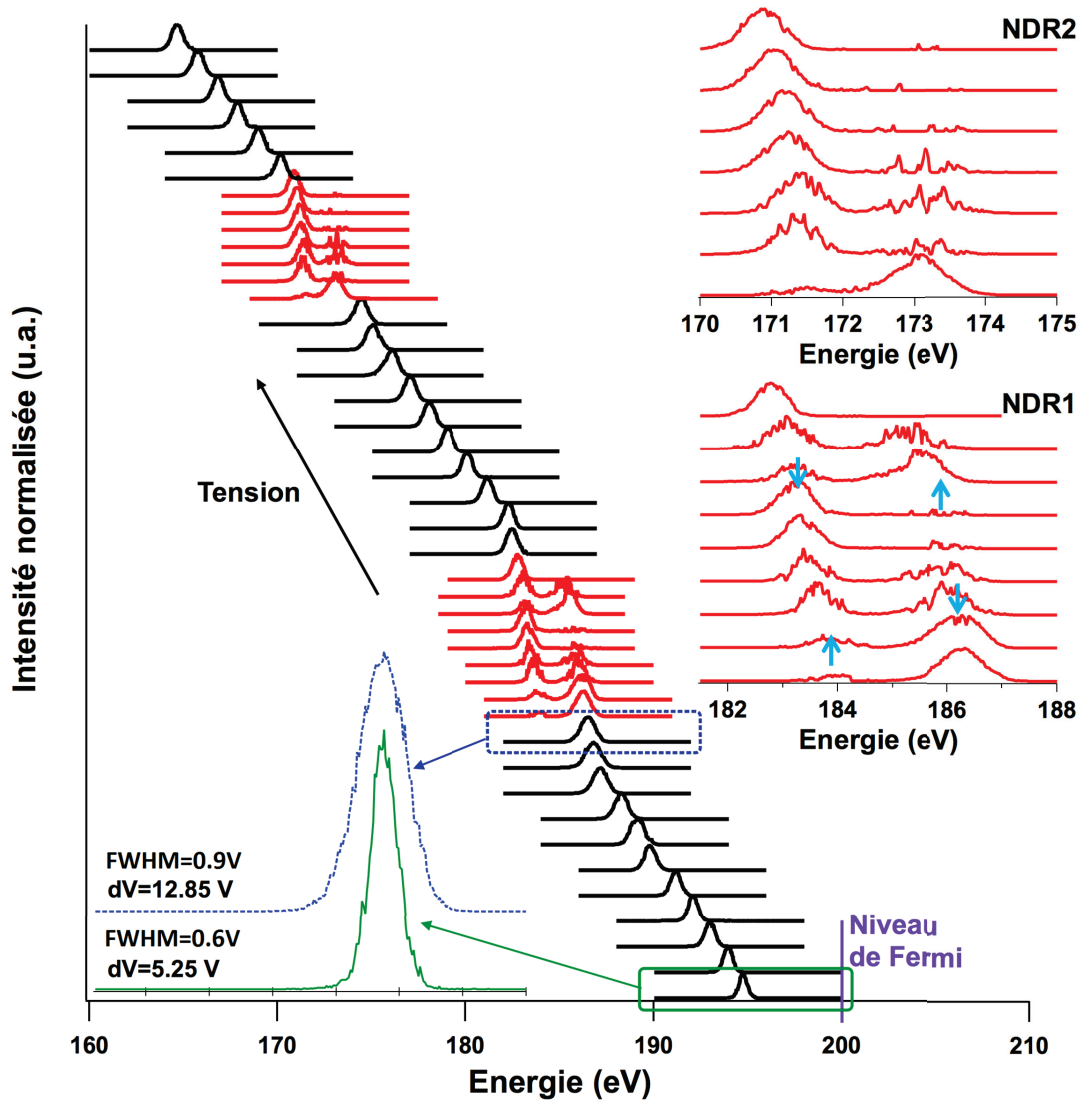
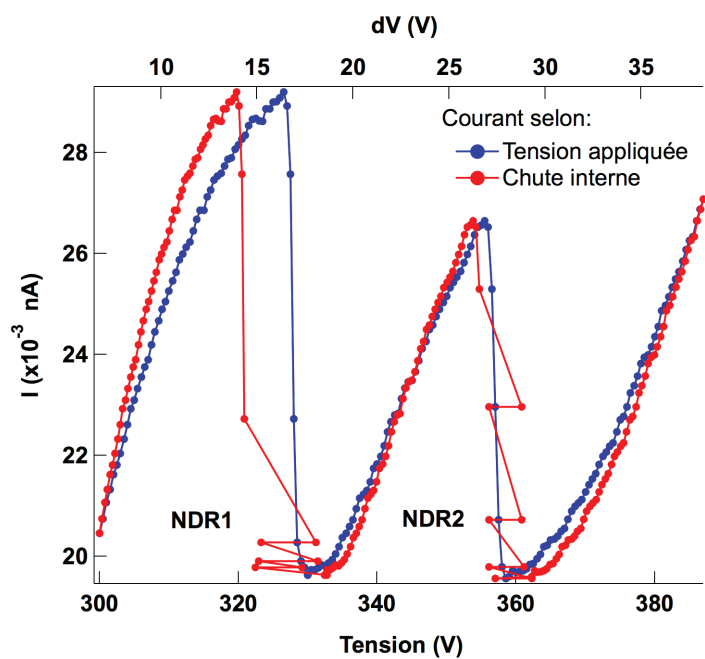
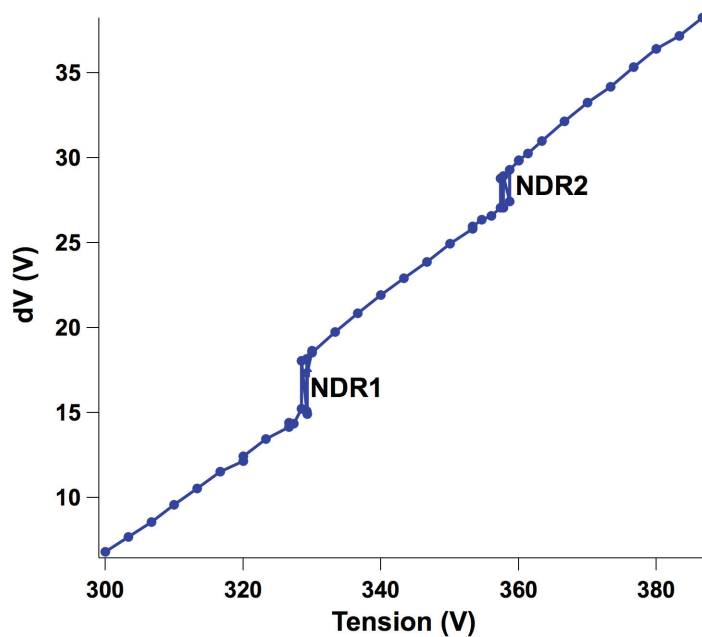


FIGURE 5.10: Série de TEDs pour l'échantillon NW2 en fonction de l'augmentation de la tension sous un éclairage de 65 mW/cm^2 . L'augmentation de la tension induit un décalage progressif des pics vers les basses énergies. a) Nous pouvons noter l'apparition d'un second pic lorsqu'on atteint la région des NDRs (zones rouges). Sur la droite nous avons détaillé les TEDs pour NDR1 et NDR2. On voit clairement la présence de deux pics dont la mesure est bruitée, témoignant d'une instabilité de la tension interne entre ces deux valeurs (flèches bleues). L'élargissement des pics au fur et à mesure que l'on s'approche des zones de NDRs traduit également cet effet (à gauche).



(a)



(b)

FIGURE 5.11: a) Evolution du courant en fonction de la tension appliquée et de la chute de tension interne sous une puissance de 97 mW/cm^2 . b) L'évolution de la chute de tension interne en fonction de la tension appliquée témoigne de la chute de tension supplémentaire induite par la NDR.

Le phénomène important qu'il faut souligner ici est l'apparition d'un second pic avec l'apparition des NDRs ce qui indique une chute de tension supplémentaire dans le nanofil. Cette chute de tension supplémentaire est accompagnée d'un phénomène d'oscillation entre les deux pics témoignant d'une instabilité du nanofil entre deux états (illustrée dans les encarts). Sur les figures 5.11a et 5.11b nous avons représenté l'évolution du courant et de la chute de tension en fonction de la tension appliquée. Lorsque le courant atteint sa valeur maximale en haut du pic de NDR, on voit alors l'apparition d'instabilités et d'oscillations dans la chute de tension dans le nanofil jusqu'à ce que le courant ait atteint le courant de vallée. Lorsque la tension appliquée augmente, le courant se stabilise et il n'y a plus que la présence d'un seul pic, jusqu'à la NDR suivante qui reproduit le même schéma. La figure 5.11b illustre bien la chute de tension additionnelle induite par l'apparition des NDRs, pour la NDR1 nous avons mesuré une chute supplémentaire d'environ 3V et pour NDR2 environ 2V.

En représentant les lignes de charge liées aux NDR, on peut également traduire les instabilités. Sur la figure 5.12 nous voyons bien que le système possède 2 points de fonctionnement au passage des NDRs, ce qui témoigne de l'oscillation entre deux états.

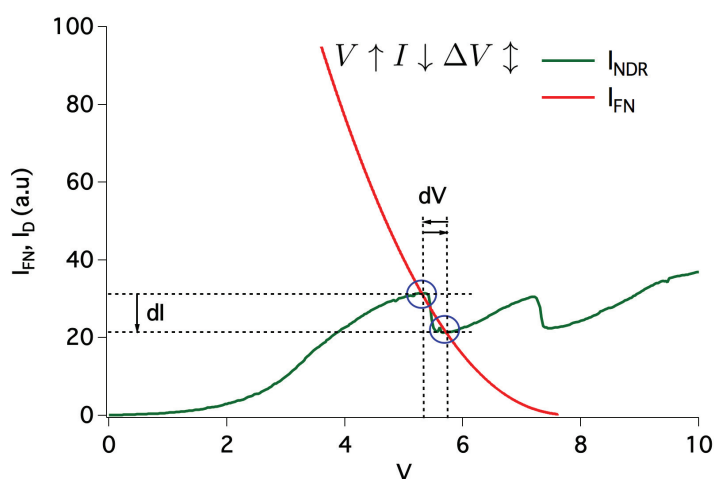


FIGURE 5.12: Représentation des lignes de charge au passage d'une NDR. Le système possède alors deux points de fonctionnement, ce qui témoigne de l'oscillation entre deux états.

Ces instabilités se traduisent également par des mesures très bruitées des TEDs (détails des TEDs pour NDR1 et NDR2, figure 5.10). Nous avons représenté sur la figure 5.13 une mesure du bruit induit par les NDRs. Pour cette mesure, nous avons sélectionné une tension avant ("out NDR") et sur la NDR ("in NDR"). Grâce à l'analyseur en énergie nous avons repéré la chute de tension associée et au lieu d'effectuer une mesure de TEDs nous nous sommes placés dans le mode "compteur d'électrons" qui nous donne le nombre d'électrons arrivant dans l'analyseur au cours du temps pour une énergie fixée. La mesure est significative, alors qu'en dehors de la NDR nous avons une variation de $\pm 7\%$ du nombre de coups autour de la valeur moyenne, celle-ci monte à $\pm 25\%$ lorsqu'on est sur la NDR, soit une mesure 3 à 4 fois plus bruitée. Cela se traduit également par un élargissement des pics au fur et à mesure qu'on se rapproche de la zone de NDR (figure 5.10)

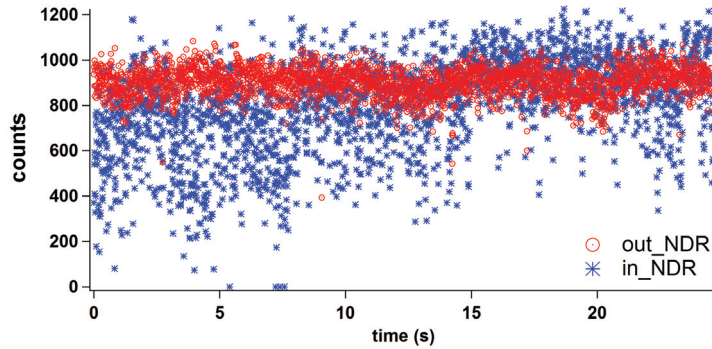


FIGURE 5.13: *Mesure du bruit en dehors et dans la NDR illustrant les instabilités induites par celle-ci.*

5.4 Discussion

Nous allons maintenant essayer de donner un modèle qualitatif afin d'expliquer les phénomènes observés. Il s'agit ici d'une première approche qui demandera d'être confirmée par toute une série de mesures complémentaires. Nous allons également discuter des effets de la température, avec notamment, la réunion des 2 NDRs à basse température sous forte intensité lumineuse.

5.4.1 Modèle - Hypothèses

Selon nos résultats précédents, aucune NDR n'a été observée sous obscurité. De ce fait des mécanismes tels de l'effet tunnel résonnant ne peuvent expliquer le phénomène que nous observons et les NDRs présentes dans les hétérostructures sont également incompatibles ici puisque nous n'utilisons qu'un seul matériau de dopage p uniforme.

Au premier abord, nous pouvons supposer que les NDRs résultent d'un gradient de température créé le long du nanofil par chauffage laser [21]. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre 4, dans le cas d'un chauffage laser, la pointe joue le rôle d'un réservoir thermique induisant un gradient de température le long de l'échantillon (figure 4.19, page 143) tandis qu'un chauffage par effet Joules depuis la pointe induit un profil uniforme de température. Le courant qui dépend de la densité de porteurs ($n_i(T) \propto \exp(-\frac{E_{gap}}{2kT})$) doit donc également dépendre de ce gradient de température. Cependant, nous avons montré par nos calculs qu'à faible intensité lumineuse, la température de chauffage induite par le laser n'est que de quelques degrés et peut être négligée et donc le rôle de la température dans la formation des NDRs également. Afin de confirmer cette dernière affirmation, nous avons effectué des mesures à basses températures à 100K afin de pouvoir amplifier le gradient de température s'il en est. Sur la figure 5.14 nous avons présenté l'obtention de NDRs mesurées à 100K et celles obtenues à 300K pour comparaison.

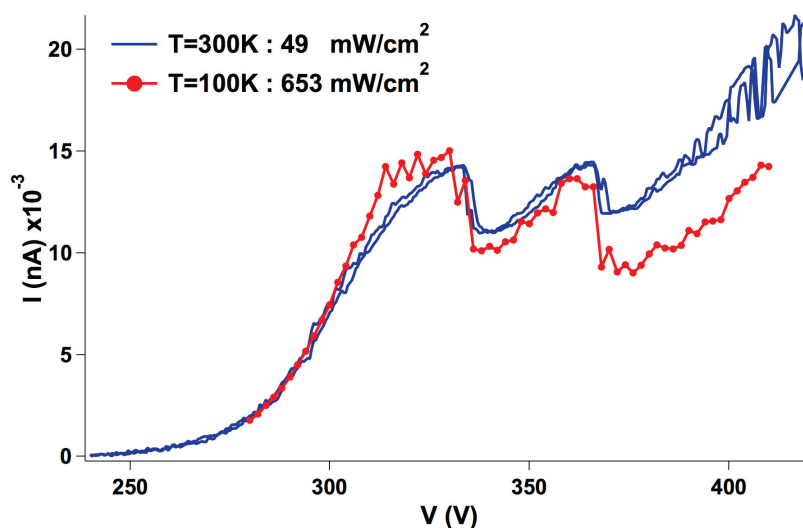


FIGURE 5.14: *Obtention des mêmes NDRs à deux températures différentes.*

Alors que la puissance du laser est de $49\text{mW}/\text{cm}^2$ à température ambiante, nous avons du monter celle-ci à $653\text{mW}/\text{cm}^2$ à 100K de façon à obtenir le même courant de saturation. On peut alors noter que les deux courbes présentent quasiment les mêmes NDRs alors que si on avait un gradient de température il serait beaucoup plus important à 100K et selon la figure 5.7, toujours dans l'hypothèse de l'existence d'un gradient de température, on s'attendrait donc à avoir un PVR très élevé. Or ce n'est pas le cas, ce qui nous indique bien que l'effets de NDRs dans nos échantillons ne peuvent être imputés à un gradient de température.

Nous proposons alors l'hypothèse selon laquelle l'apparition des NDRs est liée à la photo-génération de porteur dans la SCR. Nous avons vu que la chute de tension dans le nanofil a principalement lieu dans cette région et que le champ électrique y résidant induisait une migration rapide des porteurs photo-générés vers les régions p et n du nanofil (figure 5.15). Des photoporteurs sont également créés dans les régions n et p , et s'ils diffusent jusqu'à la SCR ils sont envoyés dans la zone opposée. Cependant la contribution de ce courant de diffusion est faible et nous ne considérons ici que le courant de génération dans la SCR.

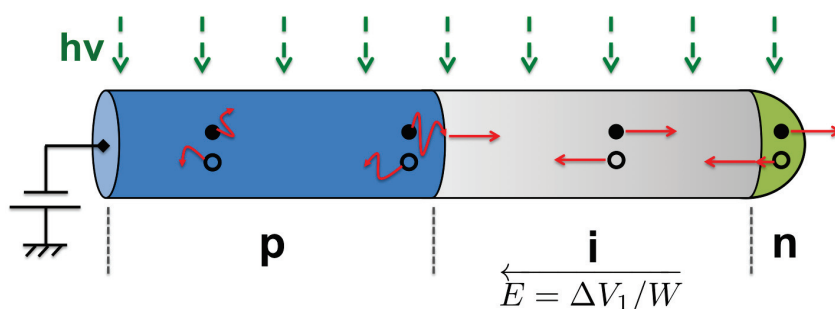


FIGURE 5.15: *Génération de photoporteurs le long du nanofil.*

Près le l'apex, le champ électrique est très élevé (effet de pointe). De part la différence de mobilité entre les trous et les électrons dans le Si ($\mu_{electron}/\mu_{trou} \sim 3$) et en raison champ intense localisé au bout du fil, pour une certaine largeur de W et à une tension fixe donnée, une accumulation de trous peut alors apparaître au niveau de l'interface $n-i$. Cela forme une région p adjacente à la région n , on a apparition d'une jonction pn locale à l'apex (figure 5.16). L'apparition de cette jonction entraîne une augmentation du champ électrique local tandis que l'apparition de la zone p entraîne une diminution de la largeur W de la zone de déplétion et cette diminution entraîne alors une diminution du courant (nous avons vu dans le chapitre précédent que $I_{ph} \propto W$).

Nous avons montré dans le chapitre 3 que le champ électrique dans la SCR restait constant quel que soit W . Ainsi, afin de maintenir le champ électrique constant suite à l'augmentation locale induite par la formation de la jonction pn au niveau de l'apex, W va avoir tendance à augmenter ($E \propto 1/W$) comme schématisé sur la figure 5.16. La poche p transite ensuite vers le côté p du nanofil et on se retrouve alors dans la configuration initiale (W diminue) suivie à nouveau d'une nouvelle accumulation de trous à l'apex (la tension de polarisation est la même durant tout ce processus). Cette configuration se traduit par l'apparition d'une oscillation de W entre les deux états et avec deux chutes de tensions différentes (figure 5.11a) et donc la coexistence des deux pics dans les TEDs (figure 5.10). L'oscillation de W entraîne également une oscillation du courant, et une baisse de la valeur moyenne de celui par rapport à sa valeur initiale. C'est cette diminution de la valeur moyenne que nous observons dans nos mesures.

Si on continue d'augmenter la polarisation externe, l'augmentation du champ à l'apex favorise l'accumulation des trous et entraîne une augmentation de la largeur de la poche de trous tout en étirant W (figure 5.17). Le système se stabilise dans son nouvel état comprenant une poche de trous se formant à l'apex et transitant le long de la SCR vers le côté p . Lorsque cette poche atteint la zone p , elle est aussitôt remplacée par une nouvelle ce qui permet de garder W constant pour une tension donnée et on retrouve la relation linéaire $\Delta V(V)$ et $I(V)$. Ceci est valable tant que l'augmentation de la taille de la poche avec V est telle qu'il existe continuellement une seule et unique poche de trous transitant dans la SCR.

Si $W(V)$ augmente plus vite que la largeur de la poche de trous, on peut se retrouver dans le cas où il y a formation d'une nouvelle poche de trous à l'apex alors que la première poche p créée précédemment n'a pas encore atteint le bord de la SCR côté p (ou subit de recombinaisons). Le temps de transit est dans ce cas plus long que le temps de création de la poche p . L'accumulation de trous au niveau de l'apex entraîne la formation d'une nouvelle jonction pn donnant lieu à une nouvelle oscillation de W et à l'apparition d'une seconde NDR (figure 5.18). De façon similaire que pour le cas de NDR1, il y aura stabilisation lorsque $t_{transit} \simeq 2t_{creation}$ tout en prenant en compte l'élargissement des poches avec l'augmentation de V .

Les effets de NDRs que nous observons ici seraient donc liées au temps de transit à travers la SCR lui même dépendant de W selon $t_{transit} = W/v_{sat}$. Le champ électrique dans la SCR est assez grand que les porteurs se déplacent à leur vitesse de saturation v_{sat} , dans le cas du Si, elle est atteinte à partir de $10^4 V/cm$, pour les trous elle est de $7.10^6 cm/s$. Il faut également noter que la taille de W est importante dans l'observation des NDRs : la génération des photo-porteurs dépend de l'existence même de cette zone et

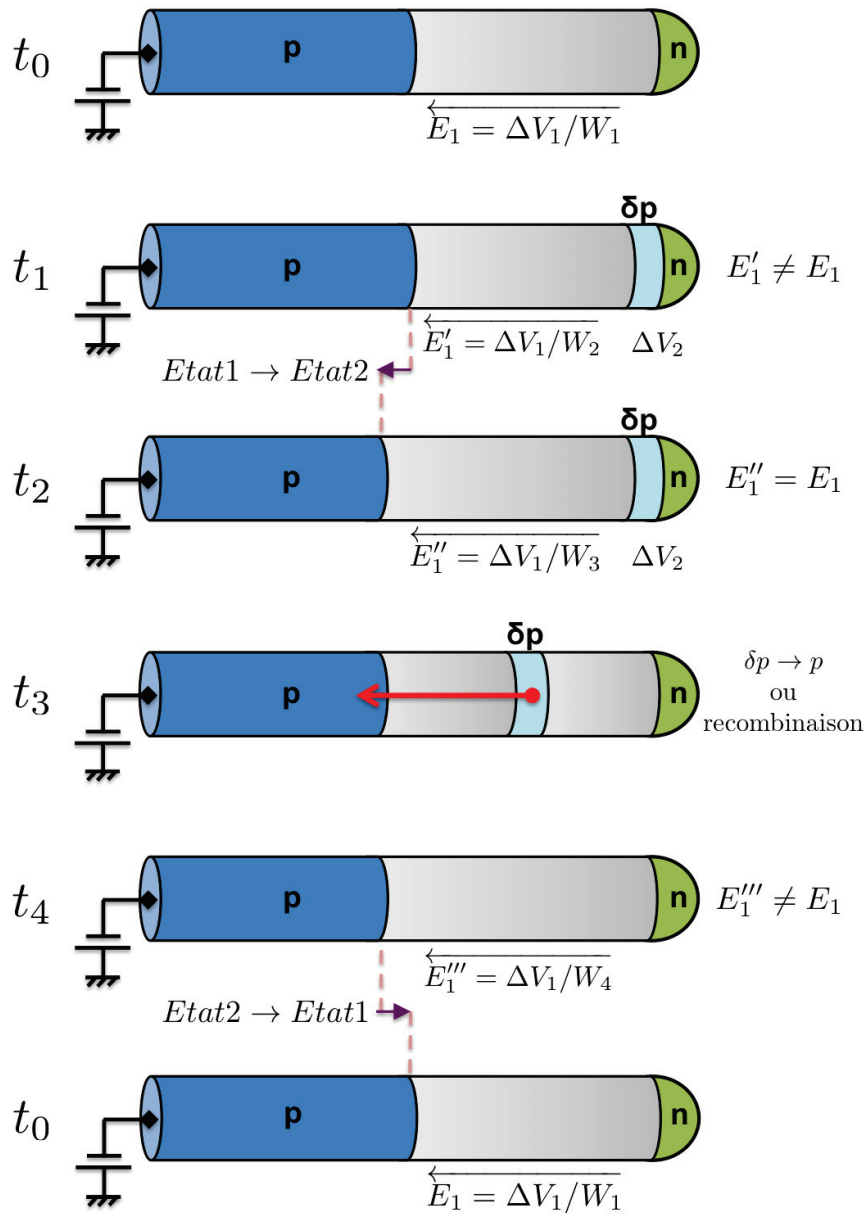


FIGURE 5.16: Mécanisme d'oscillation de W suite à la formation de la poche p .

si W est petit, la formation et la disparition de la couche d'accumulation des trous ont lieu simultanément, empêchant alors l'observation de NDRs.

Bien que notre modèle soit purement qualitatif, nous pouvons faire une estimation de la fréquence d'oscillation du courant générée lors de l'oscillation de W . Celle-ci doit être inversement égale au temps de transit de la couche p à travers la SCR, lui même limité par le temps de recombinaison ($\tau = 47ps$ pour NW2), soit une fréquence de :

$$f = 1/\tau \sim 21GHz \quad (5.1)$$

Des mesures de modulation électrique à haute fréquence, permettant de faire varier rapidement W , nous permettraient de confirmer ou d'infirmier ce modèle.

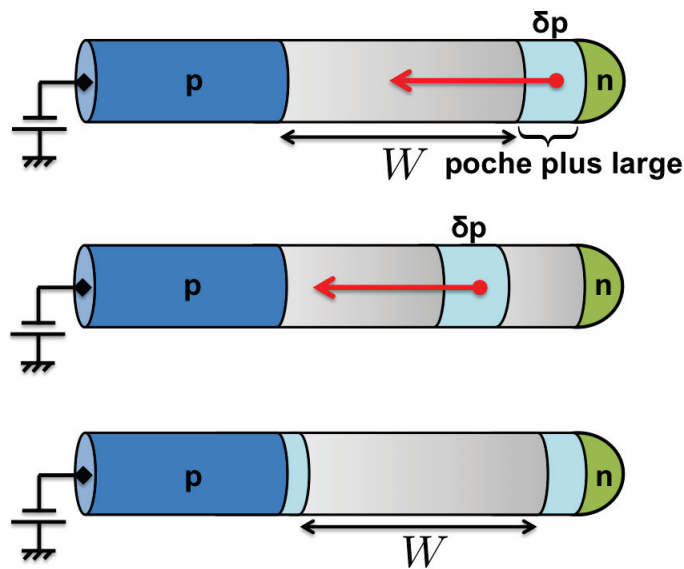


FIGURE 5.17: Stabilisation de W après $NDR1$, le temps de transit de la poche de trous équivaut au temps de création de la poche p à l'apex.

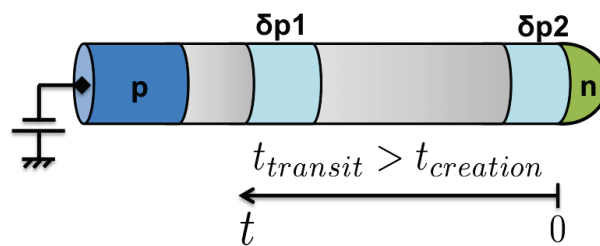


FIGURE 5.18: Si le temps de transit de la première poche p à travers la SCR est supérieur au temps d'accumulation des trous à l'apex, il y a formation d'une jonction pn donnant lieu à une nouvelle NDR.

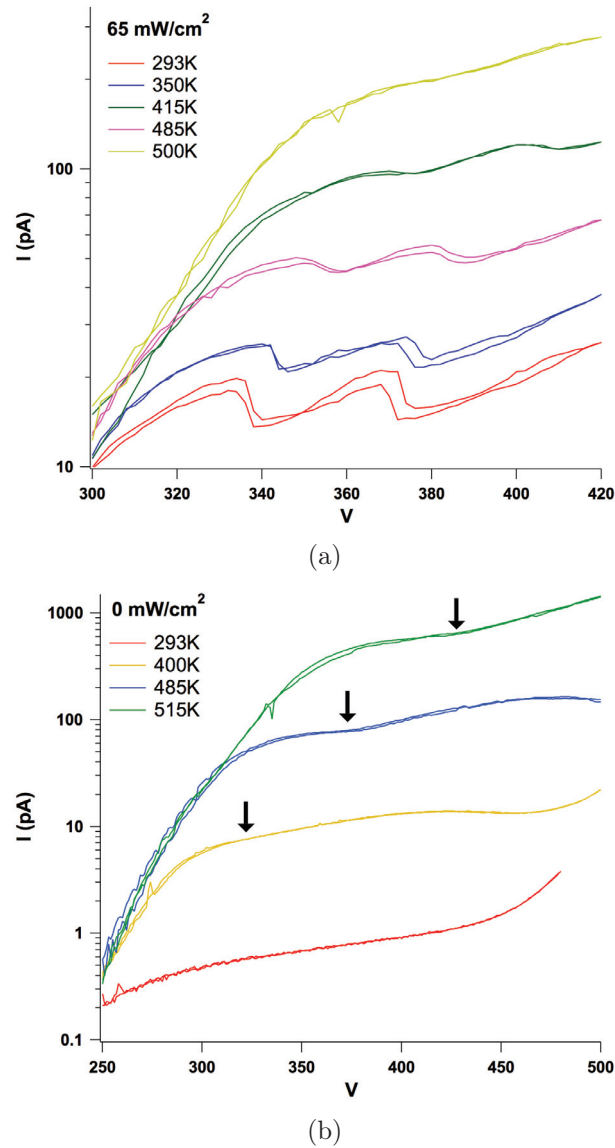


FIGURE 5.19: a) Tracés IV en fonction de la température pour NW2. Le nanofil est dans l'obscurité et on note la présence d'une NDR à peine visible apparaissant au fur et à mesure que la température augmente. b) On retrouve le même effet avec une NDR marquée sous un éclairage de 65 mW/cm² avec un décalage des pics vers des tensions plus élevées. Pour $T > 500K$ les NDRs ont totalement disparu.

5.4.2 Effets de la température

L'effet de la température sur des NDRs générées sous un éclairage de 65 mW/cm^2 est présenté sur la figure 5.19a. Avec l'augmentation de la température, le PVR diminue progressivement à partir de sa valeur maximale 1.3 à température ambiante et au delà de $T > 500\text{K}$ les NDRs ne sont plus visibles. Les positions des pics quant à elles se décalent vers des tensions de plus en plus élevées avec l'augmentation de T .

Nous pouvons expliquer cette disparition progressive par la diffusion des porteurs. Le coefficient de diffusion dans un semi-conducteur est donné par [2] :

$$D = \frac{k_B T}{e} \mu \quad (5.2)$$

Sous champ fort, nous pouvons dire que μ est à sa valeur de saturation et augmenter la température revient simplement à augmenter la diffusion. Ainsi la couche p créée à l'apex est plus diffuse et l'instabilité sera alors moins clairement marquée par une chute de courant.

Dans nos études précédentes sur les propriétés d'EC de nos échantillons, nous n'avions pas noté de NDR dans les tracés IVT. Cependant, une mesure fine de IV par pas de 0.5V permet d'observer des NDRs de très faibles amplitude à 0mW , apparaissant avec l'augmentation de la température pour NW2 (figure 5.19b). Cela pourrait être dû au fait que les porteurs thermo-générés créent une faible couche p au niveau de l'apex, mais puisqu'on augmente la température elle devient de plus en plus diffuse. Ainsi l'origine thermique de la création de cette couche tend également à faire disparaître celle-ci.

5.4.3 Mesure des NDRs à 100K sous éclairage intense

Refroidir les échantillon à 100K a l'avantage de pouvoir les éclairer avec des intensités laser élevées sans pour autant atteindre des courants trop hauts et risquer la perte de l'échantillon. Lors de nos études sur les NDRs à 100K , nous avons voulu étudier l'évolution des NDRs pour des puissances très élevées. Sur la figure 5.20 nous avons tracé les premières courbes que nous avons obtenues des puissances élevées.

Nous y avons également ajouté des tracés issus de la figure 5.7 à température ambiante. Nous pouvons constater que la progression de la position des pics et que l'augmentation des PVR en fonction de la puissance laser concordent avec nos premières observations à température ambiante. La continuité entre les courbes à 100K et 300K , nous apporte une preuve supplémentaire que l'apparition des NDRs n'est pas due à un gradient de température induit par un chauffage laser.

L'observation intrigante qu'il faut faire ici, est le rapprochement progressif des NDRs jusqu'au regroupement de celles-ci pour des intensités laser élevées. Afin de confirmer cette observation, nous avons réalisé une série de IV en variant la puissance laser avec des pas plus fins (figure 5.21).

Il n'y a donc pas de doute sur la réunion des NDRs à la vue de la figure 5.21. Nous avons représenté sur la figure 5.22 le détail encadré sur la figure 5.21. Elle correspond à la réunion progressive des NDRs pour des très faibles pas en puissance $\sim 1.5\text{mW}$ (55mW/cm^2). Ce

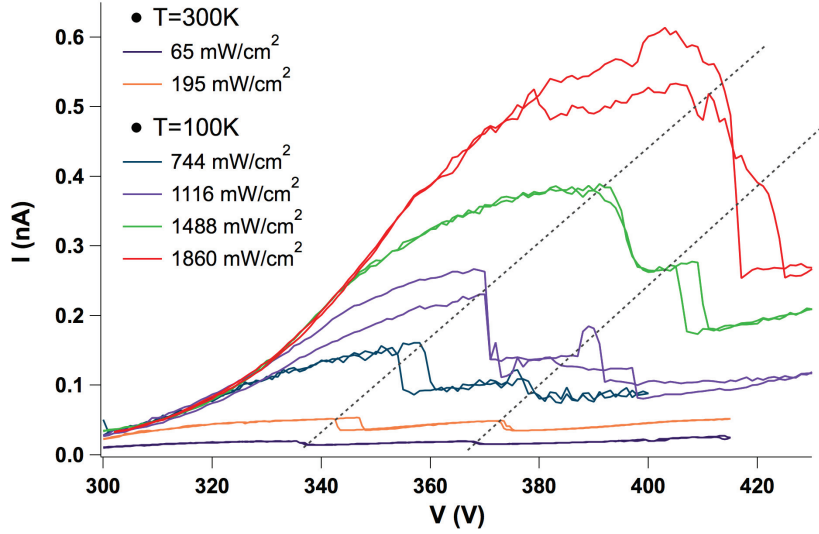


FIGURE 5.20: Evolution des NDRs en fonction de la puissance incidente à 300K et 100K. Pour des puissances élevées, les deux NDRs ont laissé place à une seule avec un PVR élevé. Il y a continuité entre les courbes montrant une fois de plus que l'apparition des NDRs ne dépend pas d'un gradient de température.

phénomène est stable dans le le temps et reproductible et présente très peu d'hystérésis.

Sur la figure 5.23, nous avons représenté l'évolution du courant et de la chute de tension interne pour les puissances laser correspondant à la figure 5.20 à $T=100K$. Il n'y a bien plus qu'une seule chute de tension lorsqu'on a à nouveau une seule NDR et les mesures sont de plus en plus bruitées.

Selon le modèle que nous avons proposé précédemment, il n'y a une NDR que lorsqu'une seule poche p apparaît dans l'échantillon (et deux NDRs pour deux poches). L'évolution que nous voyons ici nous laisse donc supposer que nous sommes passés d'un état à deux poches à un état avec une seule poche. Cette poche n'induit qu'une seule chute de tension et un PVR bien plus important que dans le cas des 2 NDRs (tableau 5.1).

P (mW/cm²)	ΔV	PVR
744	3.2	1.7
1116	4.0	1.84
1488	5.3	2.13
1860	7.8	2.44

Tableau 5.1: Evolution de la chute de tension et du PVR pour NDR1 en fonction de la puissance LASER ($T=100K$, échantillon NW2)

Ce phénomène est assez délicat à interpréter. Nous aurions pu penser dans un premier temps à un effet thermique dû aux intensité laser élevées rendant les poches de trous plus diffuses, mais nos calculs nous indiquent des élévations de température de quelques K seulement.

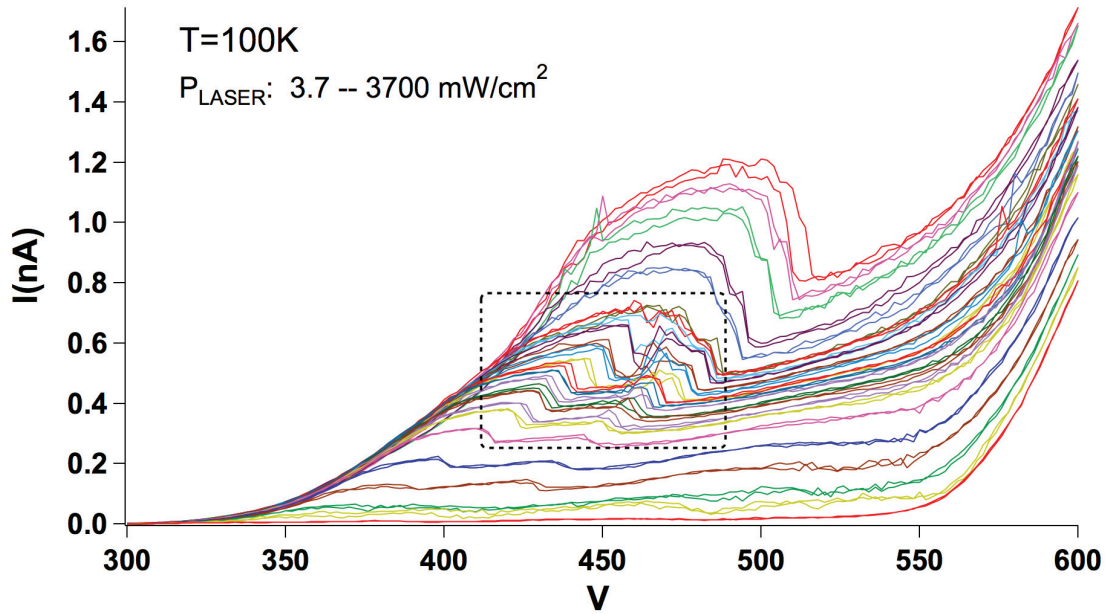


FIGURE 5.21: *Evolution des NDRs en fonction de la puissance laser. Encadré : réunion des NDRs.*

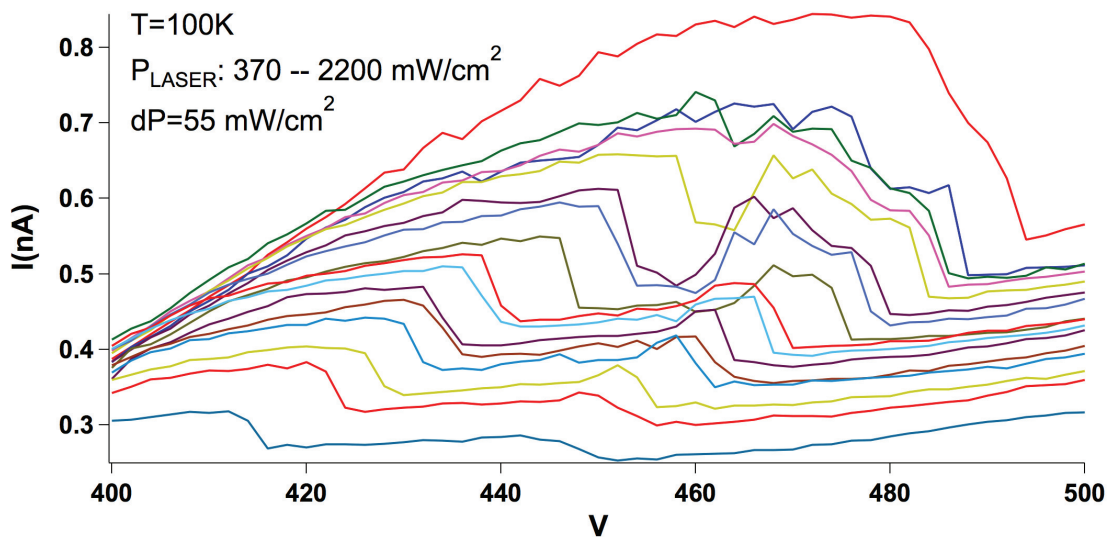


FIGURE 5.22: *Réunion des NDRs selon l'augmentation de la puissance. (Correspond à l'encadré de la figure 5.21)*

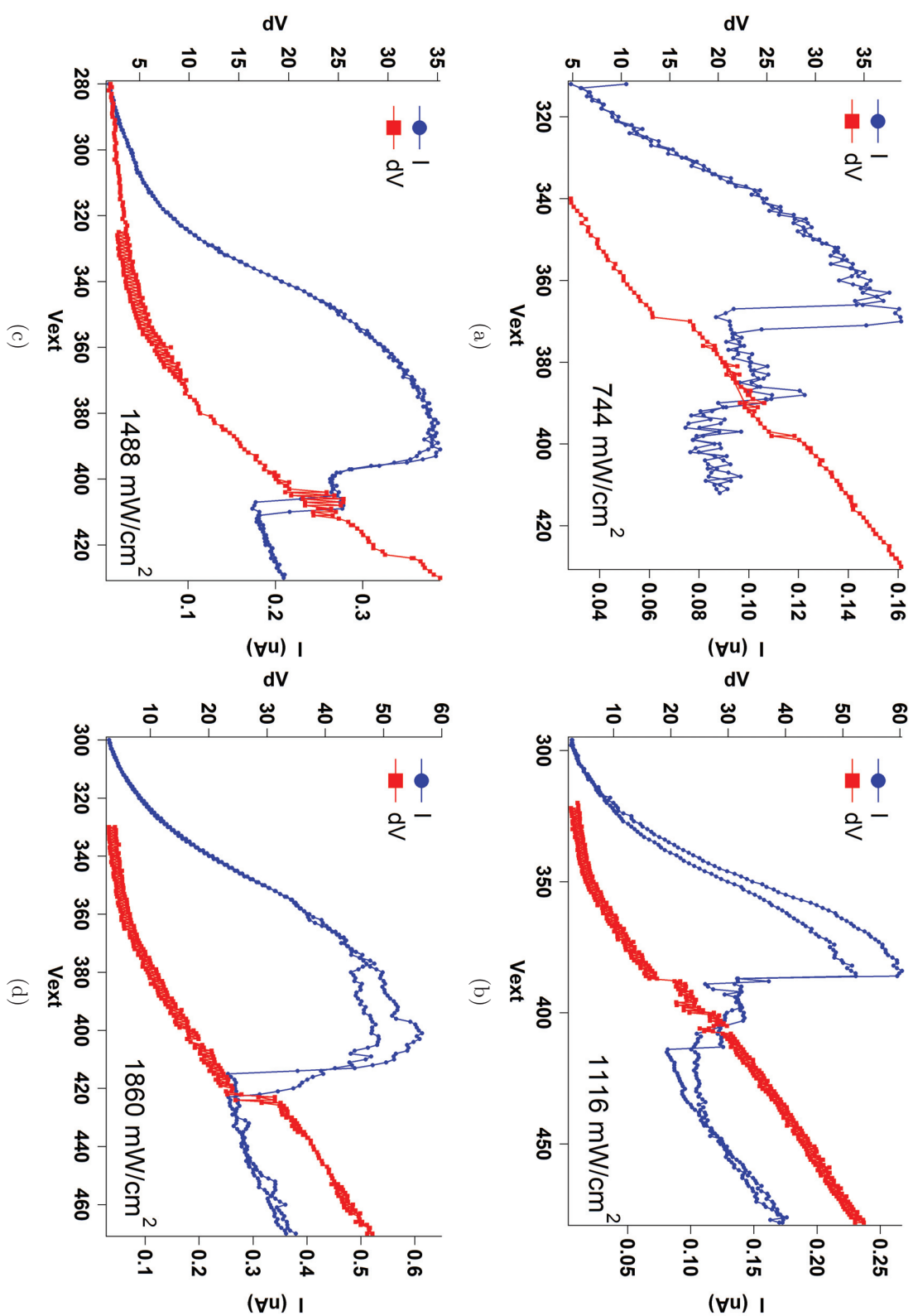


FIGURE 5.23: Evolution du courant et de la chute de tension interne au passage des NDRs en fonction de la puissance laser.

Nous savons néanmoins que plus la puissance laser est élevée, pour une tension fixe, plus ΔV diminue. Au delà d'une certaine augmentation d'intensité, ΔV varie très peu et donc W également (figure 4.4a, page 128). On peut alors avoir assez diminué W en augmentant la puissance de façon à n'avoir plus qu'une NDR.

Cette dernière hypothèse, et globalement ce phénomène, demande à être complétés par des mesures plus fines, notamment l'évolution des TEDs plus chacun des tracés de la figure 5.22 ou une mesure rapide du courant.

5.5 Conclusion et perspectives

Nous avons présenté dans cette dernière partie l'observation d'un phénomène nouveau sur des SiNWs en émission de champ photoassistée. Les résistances différentielles négatives, présentent un intérêt majeur dans l'électronique actuelle, permettant de générer des signaux oscillants à très haute fréquence. Dans le cas de nos échantillons, nous avons pu observer des phénomènes très stables dans le temps et parfaitement reproductibles, ce qui en fait de bon candidats pour, par exemple, des sources électroniques modulées.

Bien que notre modèle ne fait qu'expliquer de façon qualitative nos observations, il semblerait que la configuration de notre échantillon soit similaire à une diode à temps de transit d'une poche p générée par la différence de mobilité entre les électrons et les trous. Cela nous a permis d'estimer une fréquence d'oscillation de la zone de déplétion (et donc du courant) de $\sim 21GHz$. Une mesure en temps réel du courant, prouvant l'existence d'oscillations, s'avère donc primordiale mais délicate : il s'agit de mesurer un signal oscillant à très haute fréquence (GHz) mais de très faible amplitude (pA).

La fréquence est limitée par le temps de vie des porteurs avant recombinaison. Or ce dernier dépend directement des états de surface et de la température de l'échantillon. Il serait alors intéressant de savoir s'il est possible de moduler cette fréquence en fonction de ces paramètres.

Enfin, il serait également intéressant de savoir, si pour un fil assez long il est possible d'obtenir 3 NDRs. Et ce, tout en regardant finement l'évolution TEDs pour chacune d'entre-elles et voir si à $T=100K$, sous un faisceau très intense, le phénomène de jonction se produit à nouveau.

Références du Chapitre 5

- [1] KW. Boer. *Properties of Crystalline Silicon*. Springer US, Berlin, 2010.
- [2] SM. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley Interscience, New-York, 1969.
- [3] CL. Ho, MC. Wu, WJ. Ho, and JW. Liaw. Light-induced negative differential resistance in planar inp/ingaas/inp double-heterojunction p-i-n photodiode. *Appl. Phys. Lett.*, 74 :4008–4101, 1999.
- [4] F. Chen, B. Li, and KD. Feng. Light-controllable room temperature negative differential resistance in depp-trench type nitride-oxide tunneling device and its applications. *Appl. Phys. Lett.*, 80 :3271–3273, 2002.
- [5] L. Esaki. New phenomenon in narrow germanium pn junctions. *Phys. Rev.*, 109 :603, 1958.
- [6] Stig Lundqvist, editor. *Nobel Lectures in Physics, 1971-1980*. World Scientific Pub Co Inc, 1992.
- [7] N. Holonyak, Jr. Lesk, and IA. Lesk. Gallium arsenide tunnel diodes. *Proc. IRE*, 48 :1405, 1960.
- [8] RL. Batdorf, GC. Dacey, RL. Wallace, and DJ. Walsh. Esaki diode in insb. *J. Appl. Phys.*, 31 :613, 1960.
- [9] AG. Chynoweth, WL. Feldmann, and RA. Logan. Excess tunnel current in silicon esaki junctions. *Phys. Rev.*, 121 :684, 1961.
- [10] HP. Kleinknecht. Indium arsenide tunnel diodes. *Solid State Electron*, 2 :133, 1961.
- [11] WN. Carr. Reversible degradation effects in gasb tunnel diodes. *Solid State Electron*, 5 :261, 1962.
- [12] CA. Burrus. Indium phosphide esaki diodes. *Solid State Electron*, 5 :357, 1962.
- [13] R. Tsu and L. Esaki. Tunneling in a finite superlattice. *Appl. Phys. Lett.*, 22 :562, 1973.
- [14] LL. Chang, L. Esaki, and R. Tsu. Resonant tunneling in semiconductor double barriers. *Appl. Phys. Lett.*, 24 :593, 1974.
- [15] ER. Brown, JR. Soderstrom, CD. Parker, LJ. Mahoney, KM. Molvar, and TC. McGill. Oscillations up to 712 ghz in inas/alsb resonant-tunneling diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 58 :2291, 1991.
- [16] H. Kanaya, H. Shibayama, R. Sogabe, S. Suzuki, and M. Asada. Fundamental oscillation up to 1.31 thz in resonant tunneling diodes with thin well and barriers. *Applied Physics Express*, 5 :124101, 2012.
- [17] E. Ozbay, DM. Bloom, and SK. Diamond. *Looking for High Frequency Applications of Resonant Tunneling Diodes : Triggering*. Plenum Press, New York, 1991.
- [18] G. Dambrine and S. Bollaert. Composants à semiconducteurs pour hyperfréquences. *Techniques de l'ingénieur Technologies des dispositifs actifs*, base documentaire : TIB286DUO. (ref. article : e2810), 2014. URL <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/electronique-automatique-th13/technologies-des-dispositifs-actifs-42286210/composants-a-semiconducteurs-pour-hyperfréquences-e2810/>. fr.
- [19] JB. Gunn. Microwave oscillation of current in iii-iv semiconductors. *Solid State Communications*, 1 : 88, 1963.
- [20] A. Kastalsky, S. Luryi, AC. Gossard, and R. Hendel. A field-effect transistor with a negative differential resistance. *IEEE Electron Dev*, EDL-5 :57, 1984.
- [21] M. Choueib, A. Ayari, P. Poncharal, C. Journet, CS. Cojocar, R. Martel, and ST. Purcell. Field emission measure of the time response of individual semiconducting nanowires to laser excitation. *Appl. Phys. Lett.*, 99 :072115, 2011.

Conclusion générale et perspectives

Dans ce manuscrit, nous avons présenté les principaux résultats de nos travaux portant sur l'émission de champ de nanofils de silicium individuels. Nous avons alors pu explorer les propriétés de transport et de photo-réponse de ces émetteurs.

Les résultats que nous obtenons reposent en premier lieu sur la haute qualité cristalline de nos échantillons. Ces nanofils ont été fabriqués par une technique maîtrisée et reproductible et ont ensuite été collés au bout de pointes de tungstène nous permettant de faire des études multiples en émission de champ.

Les études menées en émission de champ nous ont permis de montrer la présence de 3 régimes d'émission donnés par la théorie d'émission de champ des semiconducteurs. Parmi ces trois régimes, nous avons observé un régime de saturation très prononcé jamais observé sur ce type d'échantillons. Cette saturation est la plus intéressante car elle est associée à une très forte sensibilité de l'émission à la température et à la lumière. Grâce à nos études courant-tension-température, associées à l'analyse en énergie des électrons émis, nous avons alors pu assimiler nos échantillons à une jonction *pn* et déterminer le mécanisme d'élargissement de la zone de déplétion en fonction du champ appliqué. Nous avons estimé que le champ à l'intérieur de celle-ci est constant ce qui lui permet alors s'étendre sur toute la longueur du nanofil. Nous avons alors montré que cette élongation maximale correspond à la transition entre les régimes II et III d'émission de nos échantillons. Au final nous avons pu caractériser de façon assez complète nos échantillons et remonter à la concentration des pièges et dopants et à l'énergie d'activation.

Nous avons également montré des résultats importants sur le rôle des états de surface avec des conséquences radicales sur les propriétés émissives des échantillons. Des cycles de passivation sous hydrogène in-situ nous ont permis de montrer que les liaisons pendantes à l'interface *Si/SiO₂* agissent comme un canal de conduction supplémentaire et induisent alors un courant de fuite masquant les effets de saturation. Grâce à ces traitements, nous avons réussi à faire apparaître ou améliorer les paliers de saturation sur nos échantillons, ce qui nous a permis de poursuivre nos études optiques.

Nous avons ensuite étudié la réponse de nos échantillons à une excitation optique modulée en fréquence. Ces effets ne sont pas dans notre cas issus de phénomènes thermiques mais résultent de mécanismes de photoconduction seule. Nous avons alors mis en évidence l'existence de deux constantes de temps associées à l'excitation et la relaxation et comprises entre 800ns et 640μs. Ces temps de réponse sont fortement liés à la densité des pièges dans l'échantillon et à la puissance laser incidente. Une étude plus poussée sur le rôle du dopage, la taille de la SCR, la température ou la diminution du nombre de pièges de surface via

la passivation nous permettrait de mieux comprendre les mécanismes liés à ces temps de réponse. Cela ouvre des perspectives importantes pour la réalisation de photo-cathodes et de sources d'électrons pilotées optiquement.

Enfin nous avons observé un phénomène très intéressant d'une double résistance différentielle négative sous éclairage continu. Encore jamais observée sur ce type d'échantillon, nous avons suggéré que le mécanisme associé était lié à la formation d'une poche de trous à l'apex du nanofil en raison de leur plus faible mobilité par rapport aux électrons. Cette apparition induirait alors des oscillations de la largeur de la SCR et donc du courant. La seconde NDR serait quant à elle due à l'apparition d'une seconde poche de trous existant en même temps que la première. Les oscillations liées à ce mécanisme dépendent du temps de transit des trous à travers la SCR, ce qui nous a permis d'estimer dans une première approximation une fréquence d'oscillation de $\sim 21GHz$. Nous avons également pu observer la jonction des deux NDRs à $100K$ pour des intensités plus élevées. Des mesures complémentaires sont obligatoires pour mieux comprendre ce phénomène. La mesure primordiale sera de confirmer l'oscillation du courant, ce qui sera ardu : il faudra réussir à mesurer une variation de quelques pA dans le courant à des fréquences très élevées. Ces premières observations n'en sont pas moins prometteuses pour la mise au point de sources de courant modulées pouvant par exemple être intégrées dans des circuits oscillant à haute fréquence.

Annexe A

Calculs Thermiques

► Chauffage

L'équation de la chaleur en présence d'une source thermique est donnée par :

$$\rho C \frac{\partial u}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + q(x) \quad (\text{A.1})$$

C est la capacité calorifique massique du silicium ($C = 700 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$), ρ la masse volumique ($\rho = 2330 \text{ kg.m}^{-3}$), κ la conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), q est la source de chaleur par unité de volume (W/m^3) induite par le laser et $u(x, t)$ la température. On considère que tout l'échantillon est éclairé comme schématisé sur la figure A.1.

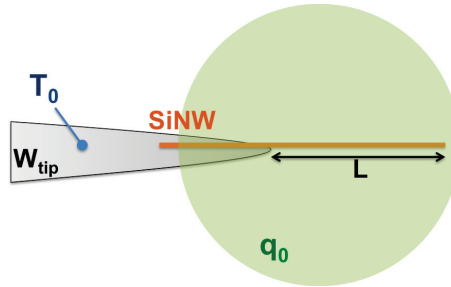


FIGURE A.1: Schéma d'un nanofil totalement éclairé par un faisceau laser de puissance q_0 .

Au contact de la pointe, on a $u(0, t) = T_0$. On effectue les changements de variables suivants, $\tilde{\kappa} = \kappa/\rho C$, $\tilde{x} = x/L$, $\tilde{t} = \tilde{\kappa}t/L^2$, $\tilde{q} = (L^2/\kappa)q$, avec L la longueur du fil et $\tilde{u} = u - T_0$, l'équation (4.8) peut alors s'écrire sous une forme adimensionnée :

$$\boxed{\frac{\partial \tilde{u}}{\partial \tilde{t}} = \frac{\partial^2 \tilde{u}}{\partial \tilde{x}^2} + \tilde{q}} \quad (\text{A.2})$$

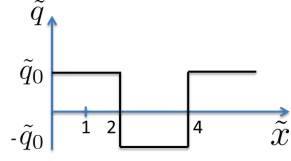


FIGURE A.2: Profil de la source de chaleur

• Source de chaleur et profil le long du nanofil à l'équilibre

La source de chaleur peut être décrite par la fonction périodique et continue par morceaux (figure A.2). La périodicité vaut 4 et nous nous intéressons au problème entre 0 et 1 ici. On peut exprimer $\tilde{q}(\tilde{x})$ sous forme d'une série de Fourier.

$$\tilde{q}(\tilde{x}) = \alpha_0 + \sum_n \alpha_n \cos\left(\frac{2n\pi}{4}\tilde{x}\right) + \sum_n \beta_n \sin\left(\frac{2n\pi}{4}\tilde{x}\right) \quad (\text{A.3})$$

Avec α_n et β_n les coefficients de Fourier,

$$\begin{aligned} \alpha_n &= \frac{\tilde{q}_0}{2} \left(\int_0^2 \cos\left(\frac{2n\pi}{4}\tilde{x}\right) d\tilde{x} + \int_2^4 -\cos\left(\frac{2n\pi}{4}\tilde{x}\right) d\tilde{x} \right) \\ \beta_n &= \frac{\tilde{q}_0}{2} \left(\int_0^2 \sin\left(\frac{2n\pi}{4}\tilde{x}\right) d\tilde{x} + \int_2^4 -\sin\left(\frac{2n\pi}{4}\tilde{x}\right) d\tilde{x} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

L'intégrale des α_n donne des termes en $\sin(n\pi)$ et $\sin(2n\pi)$. On a donc $\alpha_n = 0$. L'intégrale de β_n donne quant à elle :

$$\begin{aligned} \beta_n &= \frac{\tilde{q}_0}{n\pi} (-\cos(n\pi) + 1 + \cos(2n\pi) - \cos(n\pi)) \\ &= \frac{2\tilde{q}_0}{n\pi} (1 + (-1)^{n+1}) \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

On a $\cos(2n\pi) = 1$ pour tout n et $\cos(n\pi)$ vaut -1 si n est impaire et 1 si n est paire, soit $(-1)^n$ et on a $-(-1)^n = (-1)^{n+1}$.

De façon périodique, en $\tilde{x} = 0, 2, 4, \dots$ on a $\tilde{q}(\tilde{x}) = 0$, or $\sin(n\pi\tilde{x}/2) = 0$ pour ces valeurs, cela implique $\alpha_0 = 0$. Le profil de la source de chaleur est donc donné par :

$$\tilde{q}(\tilde{x}) = \sum_n \frac{2\tilde{q}_0}{n\pi} (1 + (-1)^{n+1}) \sin\left(\frac{n\pi}{2}\tilde{x}\right) \quad (\text{A.6})$$

Si l'on considère l'équation A.2 à l'équilibre thermodynamique avec $\tilde{q} = \tilde{q}_0$, on a :

$$\frac{\partial^2 \tilde{u}}{\partial \tilde{x}^2} + \tilde{q}_0 = 0 \quad (\text{A.7})$$

Les conditions aux limites de \tilde{u} sont données par $\tilde{u}(0) = 0$ et $\partial\tilde{u}/\partial\tilde{x} = 0$ en $\tilde{x} = 1$. Cela nous permet de remonter au profil de $\tilde{u}(\tilde{x})$ à l'équilibre :

$$\tilde{u}(\tilde{x}) = -\tilde{q}_0 \frac{\tilde{x}^2}{2} + \tilde{q}_0 \tilde{x} \quad (\text{A.8})$$

De la même façon que pour $\tilde{q}(\tilde{x})$, \tilde{u} peut être étendue par morceaux de façon à obtenir une fonction périodique (figure A.3) et on pourra ainsi l'exprimer en série de Fourier

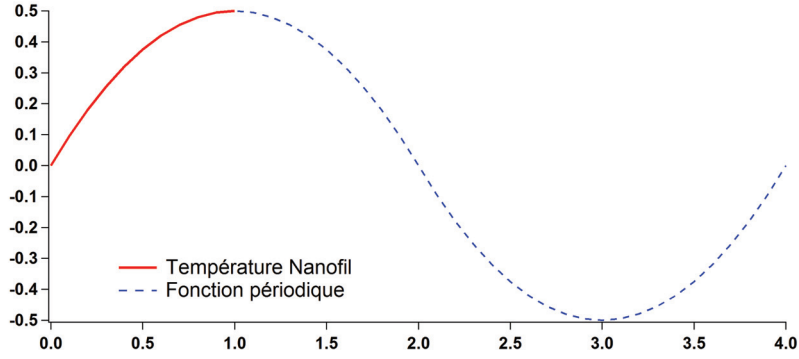


FIGURE A.3: Profil de la température le long du nanofil. \tilde{u} peut être étendue par morceau de façon à obtenir une fonction périodique exprimable sous la forme d'une série de Fourier. La partie qui nous intéresse est pour $\tilde{x} = [0, 1]$.

• Expression de la température

En posant $\tilde{\lambda}_n = n\pi/2 = \lambda_n/L$, on peut exprimer \tilde{u} sous la forme d'une série de Fourier :

$$\tilde{u}(\tilde{x}, \tilde{t}) = a_0 + \sum_n a_n(\tilde{t}) \cos(\tilde{\lambda}_n \tilde{x}) + \sum_n b_n(\tilde{t}) \sin(\tilde{\lambda}_n \tilde{x}) \quad (\text{A.9})$$

Soit,

$$\frac{\partial \tilde{u}(\tilde{x}, \tilde{t})}{\partial \tilde{x}} = \tilde{u}' = - \sum_n a_n \tilde{\lambda}_n \sin(\tilde{\lambda}_n \tilde{x}) + \sum_n b_n \tilde{\lambda}_n \cos(\tilde{\lambda}_n \tilde{x}) \quad (\text{A.10})$$

En $\tilde{x} = 1$ on a $\tilde{u}' = 0$ ce qui implique $a_n = 0$ et en $\tilde{x} = 0$ on a $\tilde{u} = 0$ ce qui implique également $a_0 = 0$. On a donc les expressions suivantes :

$$\begin{cases} \tilde{u} &= \sum_n b_n \sin(\tilde{\lambda}_n \tilde{x}) \\ \tilde{u}' &= \sum_n b_n \tilde{\lambda}_n \cos(\tilde{\lambda}_n \tilde{x}) \\ \tilde{u}'' &= \sum_n -b_n \tilde{\lambda}_n^2 \sin(\tilde{\lambda}_n \tilde{x}) \\ \dot{\tilde{u}} &= \sum_n \dot{b}_n \sin(\tilde{\lambda}_n \tilde{x}) \end{cases} \quad (\text{A.11})$$

L'équation de la chaleur peut se réécrire $\dot{\tilde{u}} = \tilde{u}'' + \tilde{q}$ et son développement donne :

$$\sum_n \dot{b}_n \sin(\tilde{\lambda}_n \tilde{x}) = - \sum_n b_n \tilde{\lambda}_n^2 \sin(\tilde{\lambda}_n \tilde{x}) + \sum_n \frac{2\tilde{q}_0}{n\pi} (1 + (-1)^{n+1}) \sin\left(\frac{n\pi}{2} \tilde{x}\right) \quad (\text{A.12})$$

Puisque le système est en train d'être chauffé, le terme en \tilde{q}_0 est donc non nul. Cela implique donc **n impair**, et dans ce cas $(1 + (-1)^{n+1}) = 2$ et l'équation devient :

$$\boxed{\sum_n \left(\dot{b}_n = -b_n \tilde{\lambda}_n^2 + \frac{4\tilde{q}_0}{n\pi} \right)} \quad (\text{A.13})$$

$b_n(\tilde{t})$ est alors de la forme $b_n(\tilde{t}) = \gamma \exp(-\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t})$ et en utilisant la méthode de variation de la constante on arrive à

$$b_n(\tilde{t}) = \frac{16\tilde{q}_0}{n^3\pi^3} + \Delta \exp(-\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}) \quad (\text{A.14})$$

En appliquant la condition initiale $(\tilde{x}, 0) = 0$, on a $\Delta = -(16\tilde{q}_0)/(n^3\pi^3)$ et on arrive à la forme finale

$$b_n = \frac{16\tilde{q}_0}{n^3\pi^3} (1 - \exp(-\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t})) \quad (\text{A.15})$$

Soit pour un profil de température lors du chauffage

$$\tilde{u}(\tilde{x}, \tilde{t}) = \sum_n \frac{16\tilde{q}_0}{n^3\pi^3} (1 - \exp(-\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t})) \sin(\tilde{\lambda}_n \tilde{x}) \quad (\text{A.16})$$

► Refroidissement

Après un temps de chauffage \tilde{t}_1 , on coupe la source thermique ($\tilde{q} = 0$) et on pose $\tilde{t} = 0$.

$$\dot{b}_n = -b_n \tilde{\lambda}_n^2 \quad (\text{A.17})$$

Soit, b_n de la forme $b_n = \gamma e^{-\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}}$. La condition initiale est alors $\tilde{u}(\tilde{x}, 0) = \tilde{u}_c(\tilde{x}, \tilde{t}_1)$ avec \tilde{u}_c la température lors du chauffage. Cette condition retranscrite sur les coefficients b_n donne $b_n(0) = b_{nc}(\tilde{t}_1)$, soit l'expression simple pour $b_n(\tilde{t})$:

$$b_n(\tilde{t}) = b_{nc}(\tilde{t}_1) e^{-\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}} \quad (\text{A.18})$$

On laisse refroidir le système pendant le même temps \tilde{t}_1 et on pose $\tilde{T} = 2\tilde{t}_1$. On a alors :

$$\begin{aligned} b_n(\tilde{T}) &= \frac{16\tilde{q}_0}{n^3\pi^3} (1 - e^{-\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}_1}) e^{-\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}_1} \\ &= \frac{16\tilde{q}_0}{n^3\pi^3} (e^{-\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}_1} - e^{-2\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}_1}) \\ &= \zeta_n \gamma_1 \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

Avec $\zeta_n = (16\tilde{q}_0)/(n^3\pi^3)$ et $\gamma_1 = e^{-\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}_1} - e^{-2\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}_1}$.

► N cycles

Après avoir laissé le système refroidir pendant \tilde{t}_1 , la source est à nouveau activée et on chauffe pendant le même temps \tilde{t}_1 . La condition initiale sur la température est donnée par $\tilde{u}(\tilde{x}, 0) = \tilde{u}_f(\tilde{x}, \tilde{T})$, et celle sur les coefficients b_n , $b_n(0) = b_{nf}(\tilde{T})$ (u_{nf} et b_{nf} correspondent à la température et au coefficient après un chyle chauffage/refroidissement). En appliquant cette nouvelle condition initiale sur (A.15), on trouve $\Delta = \zeta_n(\alpha_1 - 1)$ soit,

$$b_n = \zeta_n (1 + (\alpha_1 - 1) e^{-\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}_1}) \quad (\text{A.20})$$

A nouveau, on coupe la source de chauffage et on laisse le système refroidir pendant \tilde{t}_1 . En appliquant les nouvelles conditions initiales on trouve rapidement :

$$\begin{aligned} b_n(2\tilde{T}) &= \zeta_n \left(1 + (\gamma_1 - 1)e^{-\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}_1} \right) e^{-\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}_1} \\ &= \zeta_n \gamma_2 \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

Si on développe γ_2 on a :

$$\gamma_2 = e^{-\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}_1} - e^{-2\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}_1} + e^{-3\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}_1} - e^{-4\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}_1} \quad (\text{A.22})$$

Soit une forme générale à l'ordre n :

$$\gamma_n = \sum_1^{2n} (-1)^{n+1} e^{-n\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}_1} \quad (\text{A.23})$$

En développant γ_n on a :

$$\begin{aligned} \gamma_n &= e^{-\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}_1} \left[\underbrace{-\sum_0^{n-1} e^{-2n\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}_1}}_{n \text{ paires}} + \underbrace{\sum_0^{n-1} e^{-(2n+1)\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}_1}}_{n \text{ impaires}} \right] \\ &= e^{-\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}_1} \left(e^{-\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}_1} - 1 \right) \underbrace{\sum_0^{n-1} e^{-2n\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}_1}}_{S_n} \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

Et la suite S_n est donnée par :

$$S_n = \frac{1 - e^{-2n\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}_1}}{1 - e^{-2\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}_1}} \quad (\text{A.25})$$

Si l'on récapitule l'expression de la température pour les différentes étapes on a :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Chauffage : } \tilde{u} = \sum_n b_n(\tilde{t}_1) \sin(\tilde{\lambda}_n \tilde{x}) \\ \text{Refroidissement : } \tilde{u} = \sum_n \zeta_n \gamma_n \sin(\tilde{\lambda}_n \tilde{x}) \\ \text{Chauffage suivant : } \tilde{u} = \sum_n \zeta_n \left(1 - (1 - \gamma_n)e^{-\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}_1} \right) \sin(\tilde{\lambda}_n \tilde{x}) \\ \text{Refroidissement suivant : } \tilde{u} = \sum_n \zeta_n \left(\left(1 - (1 - \gamma_n)e^{-\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}_1} \right) e^{-\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}_1} \right) \sin(\tilde{\lambda}_n \tilde{x}) \end{array} \right. \quad (\text{A.26})$$

Calculer l'écart de température entre la fin d'un chauffage et d'un refroidissement revient donc à calculer l'écart entre les coefficients b_n :

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{u} \equiv \Delta b_n &= b_n(\tilde{t}_1) - \zeta_n \gamma_n \\ &= \zeta_n (1 - \gamma_n) \left(1 - e^{-\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{t}_1} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

Annexe B

Photocourant et constantes de temps

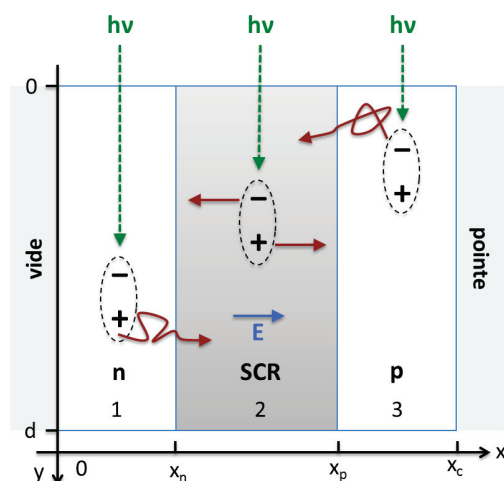
► Calcul du photocourant ^{1 2}

FIGURE B.1: Création de porteurs par illumination dans une jonction pn.

Nous calculons ici le courant de photogénération dans la SCR et le courant de diffusion des électrons dans la zone p . La zone n correspondant à une zone d'inversion sous la surface, sa taille est faible et nous considérons le courant de diffusion des trous dans cette zone comme négligeable.

• Courant de diffusion des électrons dans la région 3

L'équation de diffusion des électrons dans p est donnée par :

$$D_n \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - U_r + G_e = 0 \quad (\text{B.1})$$

1. S.M. Sze, Physics of Semiconductor Devices. Wiley Interscience, New-York, 1969

2. L. Hudanski. Etude de la modulation d'un faisceau électronique issu d'une cathode à base de nanotubes de carbone. Applications tubes hyperfréquences. PhD thesis, Ecole Polytechnique, 2008.

D_n est le coefficient de diffusion et U_r est le taux de recombinaison donné par :

$$U_r = \frac{n - n_0}{\tau_n} \quad (\text{B.2})$$

Avec n_{0p} la densité intrinsèque d'électrons et τ_{n_p} leur temps de vie.

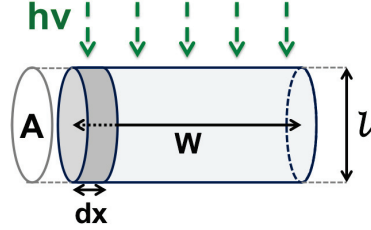


FIGURE B.2: Paramètres géométriques pour estimer le taux de génération de porteurs dans la SCR.

Afin de déterminer le taux de génération de porteurs dans la SCR, G_e , on considère une section de fil de volume $A dx$ (figure B.2). Le nombre de photons incidents par unité de surface et de temps arrivant sur l'échantillon est donné par :

$$\phi = \frac{P}{h\nu} \quad (\text{B.3})$$

Avec P la puissance laser incidente (W/m^2) et $h\nu$ l'énergie des photons (J). En prenant en compte la section efficace d'absorption σ (m^2/m), le taux de génération d'électrons par unité de temps et dans le volume vaut :

$$G_n = \frac{\sigma l dx}{l A dx} \phi = \frac{\sigma \phi}{A} = \frac{4\sigma \phi}{\pi l^2} \quad (\text{B.4})$$

On a donc pour l'équation (B.1) :

$$D_n \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \frac{n - n_0}{\tau_n} = -\frac{\sigma \phi}{A} \quad (\text{B.5})$$

On a la longueur de diffusion $L_n = \sqrt{D_n \tau_n}$ et $\Delta n_p = n_p - n_0$, l'équation peut se réécrire :

$$\frac{\partial^2 \Delta n}{\partial x^2} - \frac{\Delta n}{L_n^2} = -\frac{\sigma \phi}{AL^2} \quad (\text{B.6})$$

Les solutions d'une telle équation sont de la forme :

$$\Delta n = A e^{(x-x_p)/L_n} + B e^{-(x-x_p)/L_n} + C$$

Avec A , B et C des constantes que l'on peut déterminer grâce aux conditions aux limites.

En $x = x_p$, les électrons sont envoyés dans la zone opposée en région du champ intense dans la SCR. On a alors $n = 0$ et $\Delta n = n_0$, soit $A + B + C = n_0$.

Si $x \rightarrow \infty$, on est loin dans la région p électriquement neutre et on a $n = n_0$ soit $\Delta n = 0$ ce qui implique $A = 0$ et $B = n_0 - C$.

En remplaçant Δn par sa solution générale dans (B.6), on remonte à $C = \tau_n \sigma \phi / A$ ce qui nous donne la solution :

$$\Delta n = \left(n_0 - \frac{\tau_n \sigma \phi}{A} \right) e^{-(x-x_p)/L_n} + \frac{\tau_n \sigma \phi}{A} \quad (\text{B.7})$$

La densité de courant de diffusion est donnée par :

$$J_{diff} = e D_n \left. \frac{\partial \Delta n}{\partial x} \right|_{x=x_p} = -\frac{e D_n}{L_n} \left(n_0 - \frac{\tau_n \sigma \phi}{A} \right) \quad (\text{B.8})$$

• Courant de génération dans la région 2 et courant total

La densité de courant de génération dans la SCR est simplement donnée par :

$$J_{gen} = e \int_{x_n}^{x_p} G_n dx = e G (x_p - x_n) = e \frac{\sigma \phi}{A} W \quad (\text{B.9})$$

La densité de porteurs photogénérés est donnée par $n = \tau_n G_e$. Puisqu'on néglige l'épaisseur de la région 1, on peut alors considérer que $x_n \sim 0$ et $x_p \sim W$. La densité de courant totale s'exprime alors :

$$J_{tot} = J_{diff} + J_{gen} = -\frac{e D_n}{L_n} \left(n_0 - \frac{\tau_n \sigma \phi}{A} \right) + e \frac{\sigma \phi}{A} W = \frac{e D_n}{L_n} (n - n_0) + e G_e W \quad (\text{B.10})$$

On obtient le photocourant simplement par : $I_{ph} = A J_{tot}$.

► Double constante de temps

Nous développons ici les calculs de courant moyen I_m et de la différence du courant courant entre l'éclairage et l'extinction, ΔI , en présence de deux constantes de temps et proposons une étude détaillée des fonctions résultantes.

• Calcul du courant moyen I_m

Le comportement du courant lorsque le temps de réponse diffère entre l'éclairage et l'extinction est décrit sur la figure B.3. La fréquence de modulation ON/OFF est $F = 1/T$. $I_{i\infty}$ correspond à la valeur du courant lorsque $T/2 \gg \tau_i$ et I_{i0} est la valeur du courant lorsque $t = T, T/2$.

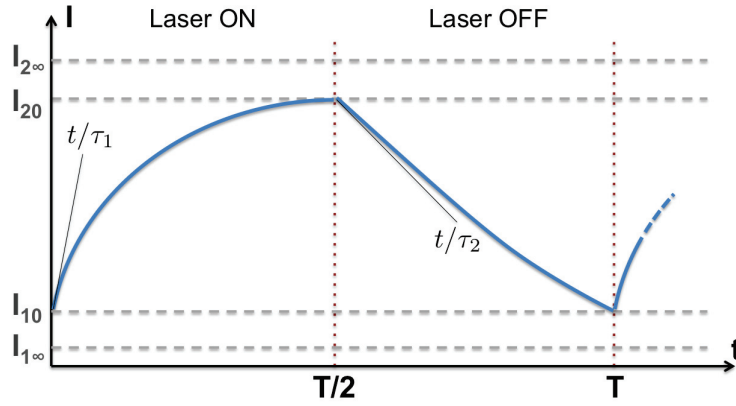


FIGURE B.3: Profil du courant lorsque le temps de réponse n'est pas le même lors de l'illumination (τ_1) et la relaxation (τ_2) et que $\tau_1 < \tau_2$.

Le courant s'écrit donc :

$$\begin{cases} t = [0; T/2] & \rightarrow I_1(t) = I_{10} + (I_{2\infty} - I_{10}) (1 - e^{-t/\tau_1}) \\ t = [T/2; T] & \rightarrow I_2(t) = I_{1\infty} + (I_{20} - I_{1\infty}) e^{-(t-T/2)/\tau_2} \end{cases} \quad (\text{B.11})$$

On pose $e_i = e^{-T/2\tau_i}$, par continuité on doit avoir :

$$\begin{aligned} t = T/2 & \rightarrow I_1(T/2) = I_{20} \\ & = I_{10} + (I_{2\infty} - I_{10}) (1 - e^{-T/2\tau_1}) \\ I_{20} & = I_{10}e_1 + I_{2\infty}(1 - e_1) \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

$$\begin{aligned} t = T & \rightarrow I_2(T) = I_{10} \\ & = I_{1\infty} + (I_{20} - I_{1\infty}) e^{-T/2\tau_2} \\ I_{10} & = I_{20}e_2 + I_{1\infty}(1 - e_2) \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

En remplaçant la valeur de I_{20} dans l'expression de I_{10} on a :

$$\begin{aligned} I_{10} &= (I_{10}e_1 + I_{2\infty}(1 - e_1))e_2 + I_{1\infty}(1 - e_2) \\ &= I_{10}e_1e_2 + I_{2\infty}(1 - e_1)e_2 + I_{1\infty}(1 - e_2) \end{aligned}$$

$$\boxed{I_{10} = \frac{I_{1\infty}(1 - e_2) + I_{2\infty}(1 - e_1)e_2}{1 - e_1e_2}} \quad (\text{B.14})$$

Par analogie on a :

$$\boxed{I_{20} = \frac{I_{2\infty}(1 - e_1) + I_{1\infty}(1 - e_2)e_1}{1 - e_1e_2}} \quad (\text{B.15})$$

On pose $\tau_1 = \alpha\tau_2$. Le courant moyen est donné par :

$$I_m = \frac{1}{T} \left[\int_0^{T/2} I_1(t)dt + \int_{T/2}^T I_2(t)dt \right] \quad (\text{B.16})$$

Soit, en posant $t' = t - T/2$,

$$\begin{aligned} I_m &= \frac{1}{T} \left[\int_0^{T/2} I_{10}dt + (I_{2\infty} - I_{10}) \int_0^{T/2} (1 - e^{-t/\tau_1})dt + \right. \\ &\quad \left. \int_{T/2}^T I_{1\infty}dt + (I_{20} - I_{1\infty}) \int_{T/2}^T e^{-\alpha(t-T/2)/\tau_1} dt \right] \\ &= \frac{1}{T} \left[\left[I_{10}t + (I_{2\infty} - I_{10})(t + \tau_1 e^{-t/\tau_1}) \right]_0^{T/2} + \right. \\ &\quad \left. \left[I_{1\infty}t' + (I_{20} - I_{1\infty})((- \tau_1/\alpha)e^{-\alpha t'/\tau_1}) \right]_0^{T/2} \right] \end{aligned}$$

$$\boxed{I_m = \frac{I_{1\infty} + I_{2\infty}}{2} + \frac{\tau_1}{T} \left[(I_{2\infty} - I_{10})(e^{-T/2\tau_1} - 1) - \frac{1}{\alpha}(I_{20} - I_{1\infty})(e^{-\alpha T/2\tau_1} - 1) \right]} \quad (\text{B.17})$$

Ou encore,

$$I_m = \frac{I_{1\infty} + I_{2\infty}}{2} + \frac{\tau_1}{T}(I_{2\infty} - I_{10})(e_1 - 1) - \frac{\tau_2}{T}(I_{20} - I_{1\infty})(e_2 - 1) \quad (\text{B.18})$$

• Evolution de I_m en fonction de α

◦ $\alpha \gg 1$

Lorsque $\alpha \gg 1$, c'est à dire lorsque $\tau_1 \gg \tau_2$. On a $e_1 e_2 \simeq e_2$ et $I_{10} \simeq I_{1\infty}$. Soit,

$$I_m \simeq \frac{I_{1\infty} + I_{2\infty}}{2} + \frac{\tau_1}{T} (I_{2\infty} - I_{1\infty}) \left(e^{-T/2\tau_1} - 1 \right) \quad (\text{B.19})$$

◊ Si $T \gg \tau_1$ on a simplement $I_m = \frac{I_{1\infty} + I_{2\infty}}{2}$.

◊ Si $T \ll \tau_1$ on a via un développement de $e^{(-T/2\tau_1)}$, $I_m \xrightarrow{\sim} I_{1\infty}$.

Sur la figure B.5 nous avons représenté l'évolution de I_m pour $1 < \alpha < 100$. Le choix de $I_{1\infty}$, $I_{2\infty}$ et τ_1 est arbitraire pour l'exemple (respectivement $10pA$, $20pA$ et $10^{-5}s$).

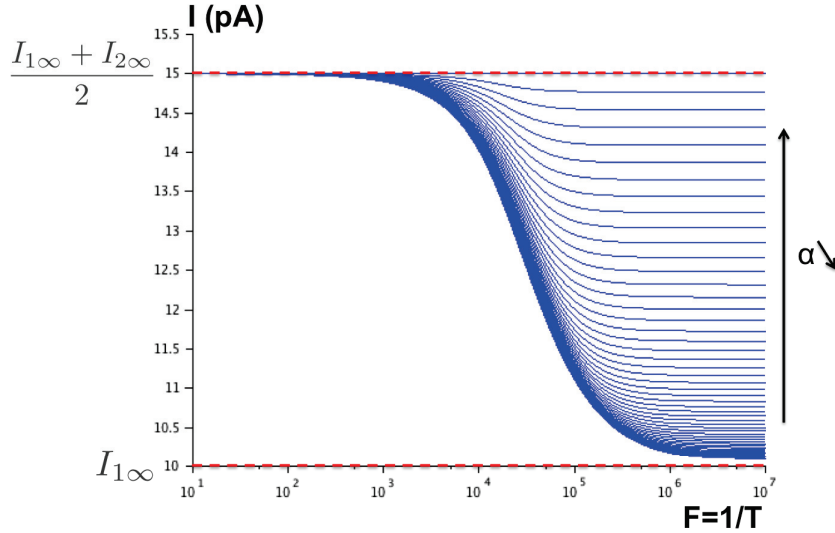


FIGURE B.4: Evolution du courant moyen en fonction de α dans le cas où $\alpha \gg 1$. Ici on a arbitrairement pris $I_{1\infty} = 10pA$, $I_{2\infty} = 20pA$ et $\tau_1 = 10^{-5}s$.

◦ $\alpha \ll 1$

Dans le cas qui nous intéresse particulièrement où $\alpha \ll 1$, c'est à dire $\tau_1 \ll \tau_2$. On a $e_1 e_2 \simeq e_1$ et $I_{20} \simeq I_{2\infty}$. Soit,

$$I_m \simeq \frac{I_{1\infty} + I_{2\infty}}{2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\tau_1}{T} (I_{2\infty} - I_{1\infty}) (e^{-\alpha T/2\tau_1} - 1) \quad (\text{B.20})$$

avec $(1 - 1/\alpha) \sim -1/\alpha$.

◊ Si $T \gg \tau_1$ on a $I_m = \frac{I_{1\infty} + I_{2\infty}}{2} + \frac{\tau_1}{\alpha T} (I_{2\infty} - I_{1\infty})$.

◇ Si $T \ll \tau_1$ on a via un développement de $e^{(-\alpha T/2\tau_1)}$, $I_m \lesssim I_{2\infty}$.

Sur la figure B.5 nous avons représenté l'évolution de I_m pour $0.01 < \alpha < 1$. On pourra noter que dans le cadre de nos expériences, nous n'avons jamais obtenu de très faible valeurs de alpha. Dans ce cas, et en accord avec nos observations, on a lorsque $T \gg \tau_1$, $I_m = (I_{1\infty} + I_{2\infty})/2$.

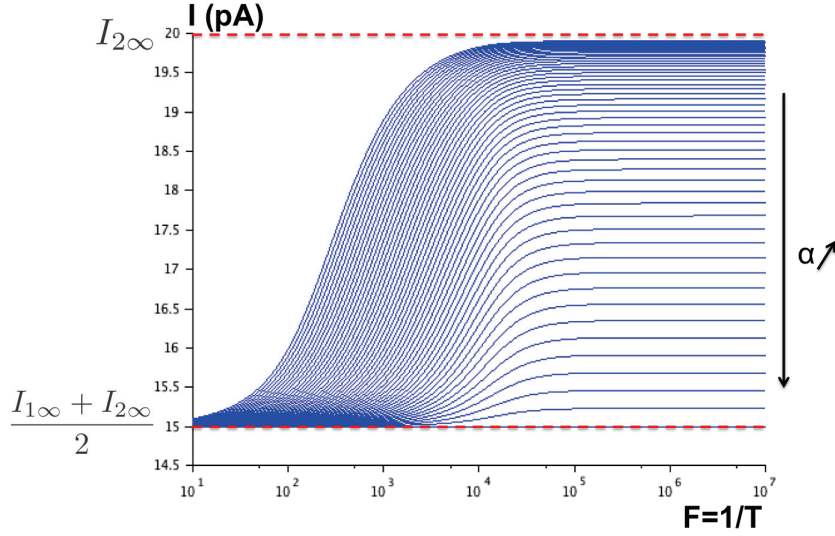


FIGURE B.5: Evolution du courant moyen en fonction de α dans le cas où $\alpha \ll 1$. On a $I_{1\infty} = 10\text{pA}$, $I_{2\infty} = 20\text{pA}$ et $\tau_1 = 10^{-5}\text{s}$.

○ $\alpha = 1$

Dans le cas très simple où $\alpha = 1$, c'est à dire $\tau_1 = \tau_2$ et $e_1 = e_2 = \gamma$, on a

$$\begin{cases} I_{10} = \frac{I_{1\infty} + I_{2\infty}\gamma}{1 + \gamma} \\ I_{20} = \frac{I_{2\infty} + I_{1\infty}\gamma}{1 + \gamma} \end{cases}$$

On trouve alors que $(I_{2\infty} - I_{10}) = (I_{20} - I_{1\infty})$, qui donne pour $I_m, \forall T$,

$$I_m = \frac{I_{1\infty} + I_{2\infty}}{2} \quad (\text{B.21})$$

On retrouve bien le cas simple exposé dans la partie 4.6.2.

◦ α quelconque

◊ Si $T \gg \tau_1, \tau_1/\alpha$ on a $e_{1,2} \rightarrow 0$ et également τ_1 et $\tau_1/\alpha \rightarrow 0$. Et comme attendu on trouve $I_m = (I_{1\infty} + I_{2\infty})/2$.

◊ Si $T \ll \tau_1, \tau_1/\alpha$, un développement de e_1 et e_2 dans l'expression (B.17) permet d'obtenir

$$I_m = \frac{I_{10} + I_{20}}{2}$$

En exprimant I_{10} et I_{20} en fonction des développements de e_1 et e_2 on trouve

$$I_{mf} = I_{10} = I_{20} = \frac{\alpha I_{1\infty} + I_{2\infty}}{\alpha + 1}$$

Ce qui nous permet de remonter à l'expression de α , puisqu'on connaît $I_{1\infty}, I_{2\infty}$, valeurs initiales, et I_{mf} la valeur moyenne du courant à haute fréquence :

$$\boxed{\alpha = \frac{I_{2\infty} - I_{mf}}{I_{mf} - I_{1\infty}}} \quad (\text{B.22})$$

• **Calcul de l'écart du courant "ON/OFF", ΔI**

L'écart de courant entre l'éclairage et l'extinction du laser est donné par $\Delta I = I_1(T/2) - I_2(T) = I_{20} - I_{10}$, soit

$$\Delta I = (I_{2\infty} - I_{1\infty}) \frac{1 - e_2 - e_1 + e_1 e_2}{1 - e_1 e_2} \quad (\text{B.23})$$

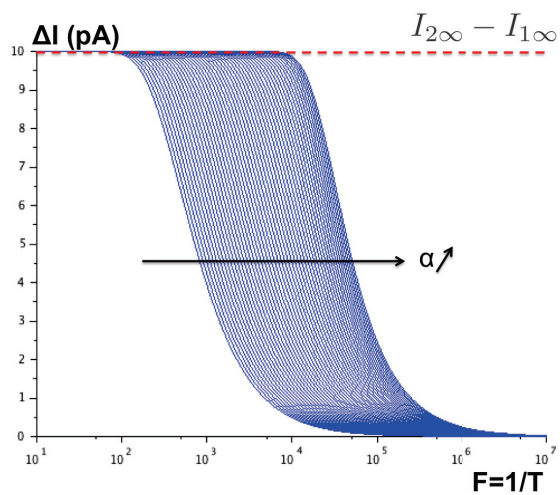
Ou encore,

$$\boxed{\Delta I = (I_{2\infty} - I_{1\infty}) \frac{1 - e^{-T/2\tau_1} - e^{-\alpha T/2\tau_1} + e^{-(\alpha+1)T/2\tau_1}}{1 - e^{-(\alpha+1)T/2\tau_1}}} \quad (\text{B.24})$$

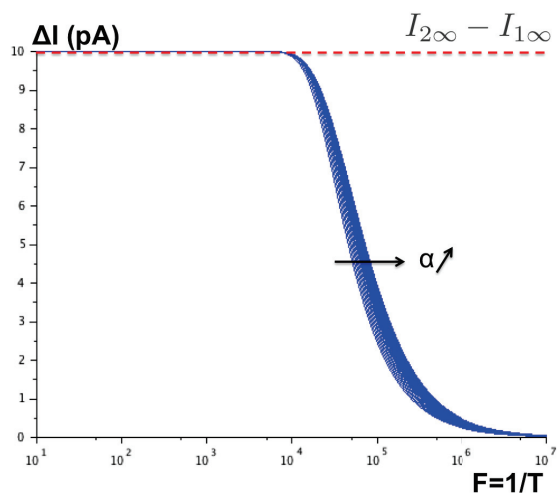
◊ Si $T \gg \tau_1, \tau_1/\alpha$ on a $e_{1,2} \rightarrow 0$ et $\Delta I = I_{2\infty} - I_{1\infty}$, l'écart maximal possible.

◊ Si $T \ll \tau_1, \tau_1/\alpha$, un développement de e_1 et e_2 nous donne $\Delta I = 0$, il n'y a donc plus de variation du courant en fonction de la fréquence de modulation.

Sur la figure B.6a nous avons tracé l'évolution de ΔI dans le cas qui nous intéresse où $\alpha < 1$ (ici $0.01 < \alpha < 1$). Dans le cas où $\alpha > 1$, le comportement de ΔI est le même aux extrémités mais son évolution est moins sensible à la variation de α (figure B.6b).



(a)



(b)

FIGURE B.6: Evolution de ΔI en fonction de α a) dans le cas où $\alpha \ll 1$ (de 0.01 à 1), b) dans le cas où $\alpha \gg 1$ (de 1 à 100). On a $I_{1\infty} = 10\text{pA}$, $I_{2\infty} = 20\text{pA}$ et $\tau_1 = 10^{-5}\text{s}$.

Dynamique d'émission de champ photo-assistée à partir de nanofils de silicium individuels

La recherche sur les sources d'électrons modulées en temps connaît actuellement un vif intérêt, notamment dans le domaine des sciences fondamentales ou pour certaines applications exigeantes. C'est dans ce contexte que ce travail exploratoire sur l'émission de champ (EC) photo-assistée de nanofils de silicium s'inscrit.

Nous explorons dans un premier temps les caractéristiques émissives de ces nanofils semi-conducteurs présentant un régime de saturation très prononcé, très sensible à la température et à la lumière, et encore jamais observé pour de telles structures à température ambiante. Le rôle important joué par la surface dans la saturation est prouvé par des traitements in-situ ayant des conséquences radicales sur les caractéristiques courant-tension de l'EC. Grâce à des cycles de passivation à l'hydrogène nous avons pu montrer le rôle des liaisons pendantes à l'interface matériau/oxyde dans la saturation et basculer de façon réversible entre un comportement quasi-métallique et semiconducteur.

Nous étudions ensuite la réponse de ces émetteurs à une excitation optique modulée en temps. Leur réponse est attribuée à la photoconduction due à l'absorption directe : les effets thermiques peuvent être exclus à ces puissances laser. Nous avons alors mis en évidence la présence de deux constantes de temps associées à l'éclairement et la relaxation de l'échantillon. Le rôle des états pièges en surface prend là encore une part importante dans le temps de réponse de l'échantillon en limitant celui-ci à quelques dizaines de microsecondes seulement.

Enfin nous avons mis en évidence un effet complètement nouveau en EC sous éclairage laser : une double résistance différentielle négative. Dans les dispositifs à semiconducteurs, cet effet est généralement associé à des oscillations de courant à haute fréquence et ouvre la perspective vers des sources EC compactes et auto-oscillantes à très hautes fréquences.

Dynamic of photo-assisted field emission from individual Silicon nanowires

There is currently a notable rise in research on time modulated electron sources for new fundamental science and for several demanding applications. Our exploratory work on photo-assisted field emission (FE) from silicon nanowires falls within this context.

We first explore FE characteristics of these semiconducting nanowires, which are very sensitive to temperature and light and present a very pronounced current saturation regime, never observed before on such structures. The strong influence of surface states on the saturation regime is proven by in-situ treatments, which radically alter the FE current-voltage characteristics. H-passivation cycles reveal the role of dangling bonds at material/oxide interface in the saturation regime and allow to reversibly switch between a quasi-metal and semiconductor behavior.

We then study the response of these emitters to a time modulated optical excitation. The response is attributed to direct absorption photoconduction after excluding thermal effects at these laser powers. The existence of two time constants associated with illumination and relaxation time is shown. The role of the surface state traps again plays an important part in the response time, limiting it to some tens of microseconds.

Finally, a completely new effect in FE under laser illumination is identified : a double negative differential resistance. In semiconductor devices this effect is usually associated with high frequency current oscillations and thus opens perspectives toward compact and high frequency self-oscillating FE sources.
