

Germanium déformé pour l'émission de lumière Kévin Guilloy

▶ To cite this version:

Kévin Guilloy. Germanium déformé pour l'émission de lumière. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT: 2016GREAY014. tel-01456920

HAL Id: tel-01456920 https://theses.hal.science/tel-01456920

Submitted on 6 Feb 2017

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.

Communauté UNIVERSITÉ Grenoble Alpes

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : Nanophysique

Arrêté ministériel : 7 Août 2006

Présentée par

Kévin GUILLOY

Thèse dirigée par Vincent CALVO et codirigée par Nicolas PAUC

préparée au sein du laboratoire CEA INAC-Pheliqs-SiNaPS et de l'école doctorale de physique

Germanium déformé pour l'émission de lumière

Thèse soutenue publiquement le **5 juillet 2016**, devant le jury composé de :

Philippe Boucaud Université Paris Sud, Président et rapporteur Christophe Delerue Université Lille 1, Rapporteur Nicolas Pauc CEA Grenoble, Examinateur Jean-Michel Gérard CEA Grenoble, Examinateur Alexei Tchelnokov CEA Grenoble, Invité Hans Sigg Paul Scherrer Institut, Invité Vincent Calvo CEA Grenoble, Directeur de thèse



Germanium déformé pour l'émission de lumière

Kévin Guilloy

Table des matières

| Introd | uction | 1 | |
|--------|--|----------------|--|
| 0.1 | La photonique silicium : la lumière dans les puces | | |
| 0.2 | Déformation et dopage pour le laser germanium | 3 | |
| | 0.2.1 Principe | 3 | |
| | 0.2.2 Première démonstration d'effet laser | 4 | |
| 0.3 | Application d'une forte déformation | 5 | |
| | 0.3.1 Contrainte uniaxiale | 5 | |
| | 0.3.2 Contrainte biaxiale | $\overline{7}$ | |
| | 0.3.3 Motivations | 8 | |
| Chapit | re 1 Déformation et dopage, les stratégies pour le laser | | |
| | germanium | 9 | |
| 1.1 | Contraintes et déformations dans les semi-conducteurs | 10 | |
| | 1.1.1 Influer sur la structure de bande | 10 | |
| | 1.1.2 Déformations élastiques et plastiques | 11 | |
| | 1.1.3 Tenseurs de déformations pour les directions à haute | | |
| | symétrie | 12 | |
| 1.2 | La théorie des potentiels de déformation | 14 | |
| | 1.2.1 Définition et conventions | 14 | |
| | 1.2.2 Calcul de la position des bords de bandes | 19 | |
| 1.3 | Estimation du gain envisageable dans le germanium | 23 | |
| | 1.3.1 Calcul du gain optique dans le matériau | 23 | |
| | 1.3.2 Polarisation, trous lourds et trous légers | 30 | |
| 1.4 | Conclusion | 31 | |
| Chapit | cre 2 Contrainte selon 111, le cas des nanofils | 33 | |
| 2.1 | Introduction sur les nanofils | 34 | |
| | 2.1.1 Le mécanisme Vapeur-Liquide-Solide | 34 | |
| | 2.1.2 Jonctions p-i-n dans les nanofils | 36 | |
| 2.2 | Étude du dopage n des nanofils CVD | 40 | |
| | 2.2.1 Influence de la température et du HCl sur la morphologie | 40 | |
| | 2.2.2 Mesures de la résistivité électrique | 42 | |

| | 2.2.3 | Mesure du dopage par EDX | 45 40 |
|--------|----------------|--|--------------------------|
| 0.3 | Z.Z.4 Cont | reinte uniquiale dans les nanofils | 49 |
| 2.0 | 231 | Mise en contrainte des nanofils | 49 |
| | 2.0.1 2.2.2 | Mesure du gan direct par spectroscopie de photocourant | - 4 9 - 59 |
| | 2.0.2 2.3.3 | Mesure de la déformation par diffraction de rayons X | 57 |
| 2.4 | Cond | clusion | 63 |
| Chapit | re 3 | Contrainte selon 100, le cas des membranes GeOI | 65 |
| 3.1 | L'ap | proche poutre GeOI de la déformation | 66 |
| | 3.1.1 | Le germanium sur isolant | 66 |
| | 3.1.2 | Amplification de la déformation résiduelle | 67 |
| | 3.1.3 | Spectroscopie Raman dans le germanium déformé | 73 |
| 3.2 | La q | uête d'un spectromètre adapté au germanium déformé $\ . \ .$ | 77 |
| | 3.2.1 | Conception d'un FTIR | 77 |
| | 3.2.2 | Photoluminescence des membranes déformées | 83 |
| 3.3 | Spec | troscopie d'électro-absorption des poutres | 87 |
| | 3.3.1 | Motivations | 87 |
| | 3.3.2 | Contacts électriques sur ponts tendus | 88 |
| | 3.3.3 | La mesure du gap direct | 93 |
| 9.4 | 3.3.4 C | | 97 |
| 3.4 | Cond | | 99 |
| Conclu | sion | | 103 |
| Annex | e A | Calcul de l'Hamiltonien de Pikus-Bir | 107 |
| A.1 | Calc | ul k.p de la bande de valence | 107 |
| A.2 | Calc | ul pour les contraintes selon 001 et 111 | 110 |
| A.3 | Calc | ul des règles de sélection | 112 |
| Annex | e B | Théorie de Mie dans les nanofils | 115 |
| Annex | e C | Côte des motifs de mise en contrainte | 119 |
| Annex | e D | Electro-absorption des croix contraintes biaxiale- ment | 121 |
| Annex | e E | Constantes du matériau | 123 |

Avant-propos

Il vient toujours un moment où il est temps de conclure. Comme le proverbe dit, toutes les bonnes choses ont une fin. Ce n'est donc non sans émotion que je m'apprête maintenant à quitter le laboratoire SiNaPS dans lequel j'ai fait ma thèse.

Tout d'abord, je tiens à remercier chaleureusement Nicolas et Vincent, qui m'ont encadré, conseillé, motivé mais aussi façonné. Je remercie le premier pour m'avoir appris à travailler énergiquement et dynamiquement; le second pour m'avoir appris à prendre le temps de bien faire les choses. J'admire de plus la façon selon laquelle ils ont navigué dans les méandres de l'administration kafkaïenne de l'INAC car ce ne fut pas de tout repos pour eux.

Alban, merci à toi aussi pour tous ces moments passés à réfléchir ensemble sur la thématique. Même quand on se chamaillait un peu, c'était toujours agréable de travailler avec toi. Il va de soi que je remercie chacun des membres du projet Phare. En particulier Vincent R., qui délivre en permanence une énergie positive au projet, Alexei dont l'expertise est toujours impressionnante et Samuel qui a rendu agréable le fait de travailler au synchrotron à 2 heure du matin. Je remercie bien entendu tous les autres, que je n'énumérerait pas ici de peur d'oublier quelqu'un.

Je me dois également de remercier les collègues de SiNaPS – présents ou passés. Ceux qui mangent à 11 heure 18. Ceux qui boivent le café le matin. Ceux qui partent dans le Vercors en séminaire de laboratoire pour y manger du foie gras. Les deux qui sont partis traverser les États-Unis avec moi. Ceux et celle qui ont partagé mon bureau. Celui qui organise les prospectives et les Lumbins que les permanents aiment à faire semblant de détester. Les étrangers qui ont appris le français et ceux qui communiquent en anglais. Celui qui aime les écrans géants. Les thésards qui partent faire de la bière. Ceux qui râlent tout le temps. Celui qui organise des soirées cinéma. Et globalement, tous ceux qui ce reconnaîtrons dans ces descriptions.

À tous ceux là, je ne leur dit qu'une seule chose : *Have fun !*

You are sure the third one is contained?
Yes, unless they figure out how to open doors.
Dr. Gant et Dr. Sattler dans Jurassic Park

Introduction

Le germanium, élément de la classification périodique de numéro atomique 32, fut découvert en 1886 par Winkler [1]. Il connut son heure de gloire lorsqu'en 1948 il fut utilisé pour la réalisation du tout premier transistor [2]. Il permit ainsi l'émergence de l'industrie omniprésente qu'est aujourd'hui l'électronique avant d'être supplanté par le silicium dans les années 70 en temps que semi-conducteur le plus utilisé.



FIGURE 1 – Le tout premier transistor, en germanium [2].

Cependant, ce matériau historique, très étudié depuis des décennies à cause de son caractère semi-conducteur et de ses applications dans l'industrie, n'a pas fini de livrer tous ses secrets. L'application de fortes contraintes sur ce matériau ouvre la voie à un nouveau degré de conception qui peut être la solution au plus gros problème de la photonique silicium : l'intégration de sources de lumière.

0.1 La photonique silicium : la lumière dans les puces

Depuis l'invention de la fibre optique dans les années 1970, les communications numériques font de plus en plus appel à l'optique. D'abord limitées aux connexions longues distances nécessitant un très haut débit, ces dernières remplacent maintenant de plus en plus souvent les liaisons cuivrées pour les communications entre *data centers* et l'accès à Internet chez les particuliers (FTTH).

Il est alors raisonnable de supposer que les communications optiques ont un bel avenir, y compris pour des distances de plus en plus petites, comme par exemple entre puces ou même au sein d'une puce. Cette tendance à la miniaturisation – afin de suivre la demande pour des puissances de calcul toujours plus grandes et des débits toujours plus élevés – pousse aujourd'hui la communauté scientifique à s'intéresser à l'intégration de composants et de circuits optiques sur des puces électroniques.

On appelle *photonique silicium* la branche de la physique et de l'ingénierie qui s'attelle à étudier l'émission, la propagation, la modulation et la détection de la lumière lorsque le milieu de propagation est le silicium. Ce choix de matériau n'est bien évidemment pas anodin : l'idée est d'utiliser les technologies de fabrication issues de la micro-électronique – notamment le procédé CMOS – pour les circuits optiques.

Une finalité de cette intégration de circuits optiques sur des puces électroniques est de s'affranchir d'encombrants et coûteux convertisseurs électroniques/optiques et d'utiliser les interconnections optiques – à bien plus haut débit – même sur de très petites distances. On peut même envisager d'effectuer certains calculs logiques (de routage, par exemple) directement au niveau de la lumière et ainsi de s'affranchir de ces étapes de conversion.

À l'heure actuelle, on peut considérer qu'en bien des aspects, les technologies de la photonique silicium sont bien maîtrisées. La fabrication des divers composants optiques – modulateurs, détecteurs, multiplexeurs et démultiplexeurs, etc. – est maintenant possible en utilisant le silicium ou son voisin dans la classification périodique, le germanium.

Il manque toutefois un composant essentiel à cette conception : l'intégration d'une source laser. Un circuit optique perd en effet beaucoup de son intérêt s'il est incapable d'émettre la lumière nécessaire à son fonctionnement et, en guise de source, seul un laser permet de coupler efficacement sa lumière dans un guide d'onde.

Le couplage d'une source laser externe est de plus fort peu commode : celle-ci est encombrante et coûteuse. Une stratégie possible est de fabriquer un laser à semi-conducteur III-V – ceux-ci étant très communément utilisés pour cet usage – et de le reporter sur le circuit photonique. Cette méthode est cependant complexe et coûteuse.

Une autre possibilité est de prendre le problème dans l'autre sens. Puisque les matériaux de la micro-électronique, silicium et germanium, sont inadaptés à l'émission de lumière, au lieu d'intégrer d'autres matériaux, on peut imaginer à la place modifier leurs propriétés.

C'est ici que le germanium se montre prometteur : c'est en le déformant mécaniquement et en le dopant que la magie peut opérer.

0.2 Déformation et dopage pour le laser germanium

0.2.1 Principe

Tout comme le silicium, le germanium est un piètre émetteur de lumière : le minimum en énergie de sa bande de conduction n'est pas aligné dans l'espace des vecteurs d'onde avec le maximum de sa bande de valence. On parle alors de gap indirect¹. On a alors affaire à un processus rapide de thermalisation des porteurs au gap indirect. L'émission ou l'absorption de lumière est cependant possible par interaction avec une troisième particule, par exemple un phonon, au prix d'une efficacité bien plus faible.

Le germanium possède toutefois un atout que n'a pas le silicium. Au point Γ , où se trouve le maximum de la bande de valence, la bande de conduction n'est que 140 meV plus haute que le gap fondamental. À température ambiante, il est donc possible d'observer une luminescence – certes plus faible de plusieurs ordres de grandeur que pour un vrai gap direct.

L'idée est donc de réduire le plus possible l'écart entre les gaps directs et indirects, voire si possible l'inverser, en appliquant une forte déformation au matériau. En effet, la tension mécanique permet de réduire les gaps mais le gap direct décroît plus rapidement que l'indirect si la contrainte est appliquée selon certaines directions cristallines [3], comme illustré figure 2.

Il est alors possible de compléter cette déformation avec un fort dopage de type n. En déformant – même modérément – le germanium, on peut réduire l'écart entre le gap indirect et le gap direct. Il s'agit alors de doper de sorte à ce que le niveau de Fermi s'approche du minimum du gap direct. Sous cette condition, les états au niveau du minimum de la vallée L (qui sont

^{1.} Le mot gap est un anglicisme. Cependant, l'expression largeur de bande interdite, bien que plus précise, et française, est un peu lourde pour être utilisée des dizaines de fois dans ce document.



FIGURE 2 – L'application d'une déformation en tension permet de réduire l'écart entre le gap direct et le gap indirect. Couplé à un fort dopage de type n, cela permet d'accroître la luminescence au gap direct du germanium et d'observer l'effet laser.

fondamentaux) sont gelés, nuisant à la diffusion des électrons de la vallée Γ à la vallée L. La vallée Γ reste alors peuplée, ce qui permet d'obtenir une luminescence au gap direct d'intensité comparable à celle d'un vrai gap direct.

0.2.2 Première démonstration d'effet laser

C'est cette double approche – déformation et dopage – qui fut employée en 2010 par l'équipe de Jurgen Michel au MIT pour démontrer l'effet laser dans une couche de germanium [4].

Une couche de germanium, fortement dopée n à 1 10^{19} cm⁻³, est localement épitaxiée sur un substrat silicium, de sorte à former un guide d'onde. Cette épitaxie locale permet également de réduire la densité de dislocation dans le matériau. À cause de l'écart entre les coefficients de dilatation thermique entre le silicium et le germanium, la couche se trouve résiduellement en contrainte biaxiale, avec une déformation en tension dans le plan de 0.25 %. Ce guide est ensuite pompé avec un laser impulsionnel, et au dessus d'un certain seuil, l'effet laser est observé (figure 3).

Cette découverte a une conséquence très intéressante : le germanium, matériau de l'électronique et épitaxiable sur silicium, permet de fabriquer des lasers sur puce. Il souffre cependant d'un défaut majeur : les seuils requis



FIGURE 3 – Démonstration de l'effet laser dans un guide en germanium fortement dopé [4].

sont colossaux, en limite de détérioration du matériau, ce qui rend cette approche impraticable.

0.3 Application d'une forte déformation

La stratégie est alors de chercher à déformer le plus possible le germanium. En effet, réduire d'avantage l'écart énergétique entre le gap direct et le gap indirect pourrait permettre d'observer l'effet laser avec un seuil plus bas. De plus, si un vrai gap direct est atteignable, on peut s'attendre à obtenir un matériau à gain sans dopage.

La difficulté est alors d'ordre technologique. La contrainte thermique résiduelle de la couche ne suffit plus, il faut alors l'amplifier pour obtenir les valeurs les plus hautes possibles – sans atteindre la rupture du matériau.

Depuis 2010, plusieurs laboratoires dans le monde ont mis au point des procédés pour contraindre fortement le germanium. On peut les classer en deux catégories : celles qui induisent une contrainte uniaxiale (c'est-à-dire selon un axe) et celles qui induisent une contrainte biaxiale (dans un plan).

0.3.1 Contrainte uniaxiale

Dans la configuration en contrainte uniaxiale, on peut citer deux approches en particulier. La première consiste à profiter de la contrainte



FIGURE 4 – (a) Approche *pont* proposée par Nam et al. [5] (b) Approche similaire proposée par Süess et al. [6] (c) Usage de nitrure de silicium comme matériau stresseur [7, 8] (d) Module 3-points de mise en contrainte d'un nanofil [9].

résiduelle de la couche de germanium crue sur silicium, mais en l'amplifiant mécaniquement.

Pour ce faire, la couche de germanium est d'abord structurée de sorte à fabriquer un fil de germanium, relié à deux bras tracteurs beaucoup plus gros. Il faut alors graver la couche qui se trouve sous le germanium, de sorte à relaxer la contrainte des bras qui se concentre alors dans la zone centrale, appelée *pont*. Une photoluminescence accrue au gap direct a été observée dans ce type de structures (figure 4.a et b) [5, 6]. Les mesures de spectroscopie Raman permettent d'estimer la déformation longitudinale à 3.1 % [6].

L'autre approche consiste à utiliser un matériau stresseur, c'est-à-dire un matériau dont la contrainte résiduelle causée par son dépôt est bien plus forte que celle du germanium, pour ajouter la contrainte. Celle-ci est notamment employée pour du germanium cru sur arséniure de gallium pour lequel la contrainte résiduelle est très faible. Cette stratégie a permis de mettre en évidence la présence de gain optique dans un matériau déformé à 0.4 %, mais pas l'effet laser [7].

Enfin, les nanofils de germanium peuvent se montrer être un moyen commode d'application de contrainte uniaxiale, lorsque leur substrat est lui-même contraint par un module 3-point [9].

0.3.2 Contrainte biaxiale



FIGURE 5 – (a) Micro-disques de germanium contraint par nitrure de silicium
[10] (b) Procédé de contrainte biaxiale proposé par Nam et al. [5, 11] (c)
Protocole expérimental d'essai mécanique publié par Sanchez-Perez et al.
[12] (d) Structure suspendue réalisée par Raja Jain et al. [13].

Pour l'application d'une contrainte biaxiale, le nitrure de silicium est communément employé. Par exemple, le dépôt d'une couche mince de nitrure au dos d'une couche suspendue de germanium permet d'accéder à un état de contrainte biaxiale (figure 5.b).

Une approche basée sur des micro-disques de germanium, sur lesquels est déposée une couche de nitrure de silicium, permet d'atteindre localement une contrainte biaxiale en tension. Cette géométrie a de plus l'avantage de former une cavité optique, possédant des modes de galeries et des modes Fabry-Pérot (figure 5.a). Ces techniques permettent d'obtenir des déformations dans le plan de l'ordre de 1 %.

Une technique plus originale, menant à un état de forte contrainte biaxiale homogène, jusque 2 %, consiste à déposer des disques de germanium relaxés

sur un substrat souple en polyamide, et de mettre un gaz sous pression à l'arrière du substrat (technique dite du *bulge test*) [14, 12]. Cette technique n'est cependant pas pratique pour la réalisation d'un dispositif laser (figure 5.c).

Une approche similaire aux ponts, dans laquelle une zone centrale carrée est tirée par des bras tracteurs permet d'atteindre une contrainte biaxiale au centre du motif (figure 5.d). Du nitrure de silicium est déposé sur les bras tracteurs pour augmenter leur état de contrainte.

0.3.3 Motivations

Dans le cadre de ma thèse, je cherche, en reproduisant ou en m'inspirant de ces travaux, à déformer le germanium le plus possible. En effet, l'application de fortes déformations permet d'accéder à un degré de liberté nouveau dans le matériau. Il convient donc d'établir ses propriétés, modifiées ou émergentes.

En particulier, on peut se demander dans quelles conditions de contrainte et de dopage le germanium peut être un matériau à gain pour l'obtention de l'effet laser. De plus, quel effet a la déformation sur la structure de bande du matériau et quelles techniques permettent de mesurer la déformation d'un matériau à ces niveaux?

Le premier chapitre de ce document sera consacré à poser les bases théoriques à la compréhension des ces phénomènes. En particulier, quelques calculs préliminaires de gain optique aiguilleront les stratégies de contrainte et de dopage. Le deuxième chapitre sera consacré à l'étude de la contrainte et du dopage d'un objet en particulier : le nanofil. Enfin, le troisième chapitre sera dédié à l'étude des très fortes déformations obtenues dans les substrats de type germanium sur isolants (GeOI).

Chapitre 1

Déformation et dopage, les stratégies pour le laser germanium

Résumé

Dans ce chapitre, les outils théoriques nécessaires à la compréhension de l'influence de la déformation sur la structure de bande du germanium sont posés. Après avoir posé quelques définitions de mécanique, la théorie des potentiels de déformation est présentée. Celle-ci permet d'effectuer des prédictions quant à la déformation nécessaire pour l'obtention d'un gap direct. Enfin, de brèves estimations du gain atteignable dans le germanium déformé donnent quelques pistes à suivre pour l'obtention de l'effet laser : l'approche *forte déformation* et l'approche *déformation-dopage*.

Usuellement, pour agir sur la valeur des gaps des semi-conducteurs, ainsi que sur leur caractère direct ou indirect, la fabrication d'alliages entre plusieurs semi-conducteurs est employée. Cependant, les semi-conducteurs de la colonne IV (diamant, silicium et germanium) – à l'exception de l'étain – ne permettent pas d'obtenir un gap direct. L'application de fortes déformations débloque donc un degré de liberté supplémentaire pour agir sur les structures de bandes.

Cependant, on peut se demander dans quelle mesure ces déformations vont agir sur les structures de bandes, et notamment sur les grandeurs optiquement mesurables – énergie et intensité de luminescence, gain optique et spectres d'absorption par exemple.

Je présente ainsi dans ce chapitre une étude théorique de l'influence de la déformation sur les bandes interdites du germanium ainsi qu'une estimation du gain optique atteignable. Les possibilités de déformations sont nombreuses, et nous verrons que le dopage peut aussi jouer un rôle significatif dans cette étude. Ceci me permet d'établir des stratégies de déformation qui pourraient en principe convenir à la réalisation d'un laser.

1.1 Contraintes et déformations dans les semiconducteurs

Définissons tout d'abord quelques concepts et conventions utiles à la compréhension de cette étude. Je vais ainsi définir les concepts de contraintes uniaxiales et biaxiales et présenter en quoi la déformation peut influencer la structure de bande.

1.1.1 Influer sur la structure de bande

Pour un matériau monocristallin, l'ensemble des états quantiques accessibles en fonction de leur énergie E et de leur vecteur d'onde \vec{k} , appelé structure de bande, peut être calculé à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\frac{\vec{p}^2}{2m}\psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$
(1.1)

Où $V(\vec{r})$ est le potentiel périodique causé par les atomes du cristal.

Le théorème de Bloch montre que les solutions de cette équation peuvent s'écrire sous la forme 1 :

$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}.\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \tag{1.2}$$

Où $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ est une fonction ayant la périodicité du potentiel $V(\vec{r})$.

Cette forme, appelée onde de Bloch définit un vecteur d'onde \vec{k} pour l'électron. La structure de bande peut donc, dans le cas général, être obtenue par résolution de ces équations à partir de la connaissance du potentiel $V(\vec{r})$.

C'est donc ce potentiel périodique qui, dans le cas du germanium, mène à la structure de bande présentée en introduction, avec son gap direct et son gap indirect. Ainsi, si nous voulons agir sur la structure de bande du germanium, une solution consiste à modifier son paramètre de maille en imposant une déformation au matériau. L'effet sera donc de modifier le potentiel périodique $V(\vec{r})$ en changeant sa périodicité ainsi que sa valeur puisque les atomes de germanium seront déplacés.

On peut se poser la question si l'application d'une forte déformation peut réduire l'écart entre ces deux bandes de conduction, voire inverser la situation et faire du germanium un semi-conducteur à gap direct.

^{1.} Une démonstration est présente dans tous les bons livres de physique du solide.

1.1.2 Déformations élastiques et plastiques

Définissons tout d'abord le terme de déformation. Lorsqu'un matériau non rigide se trouve être déformé, on peut associer à chaque point A du matériau non déformé le point A' et définir le champ de déplacement $\vec{u} = A\vec{A}'$.

Le tenseur de déformation infinitésimale se définit alors comme² :

$$\varepsilon = \frac{1}{2} (\nabla \vec{u} + \nabla \vec{u}^T) \tag{1.3}$$

Où T désigne la transposée.

Les matériaux monocristallins comme le germanium peuvent subir deux types de mécanisme de déformation :

- Les liaisons inter-atomiques peuvent s'allonger ou se contracter, créant ainsi une force de rappel. L'effet est ainsi une déformation de la maille élémentaire du matériau. Cet effet est réversible; en l'absence de force externe appliquée au matériau, celui-ci retrouvera sa forme initiale. On parle de déformation élastique.
- La structure cristalline elle-même peut être altérée par création de défauts (par exemple, des dislocations). Dans cette configuration, le paramètre de maille n'en sera que faiblement modifié mais la périodicité du cristal est brisée. Comme ces défauts peuvent subsister en l'absence de force externe, le phénomène est irréversible et on parle de déformation plastique.

Dans le cadre de cette étude, je veux modifier la structure de bande du germanium, mais je cherche à ne pas altérer la structure cristalline. En effet, les défauts dans un cristal tendent à générer des états ponctuels qui ne m'intéressent pas. Leur présence est même en général problématique puisqu'ils peuvent servir de canaux pour des mécanismes de recombinaison électrons-trous.

Je cherche donc à obtenir, dans la mesure du possible, des déformations purement élastiques. Dans cette situation, l'état de déformation du matériau ne dépend uniquement que des forces appliquées. Il existe donc une relation entre le tenseur de déformation ε et le tenseur de contrainte σ :

$$\sigma = \hat{C}\varepsilon \tag{1.4}$$

Où \hat{C} est appelé opérateur de rigidité (ou *stiffness* en anglais).

^{2.} Ceci est une des multiples définitions possibles du tenseur de déformation. C'est celle qui sera utilisée dans tout le document lorsque je parlerai de tenseur de déformation. Il convient cependant de noter que dans les gammes de déformations considérées ici, les définitions usuelles donnent les mêmes valeurs à quelques pourcents relatifs près.

Pour les matériaux faiblement déformables comme le germanium, où les déformations ne dépassent pas quelques pourcents, on linéarise en général cette équation pour l'écrire sous la forme de la loi de Hooke. En utilisant la notation de Voigt, l'opérateur \hat{C} s'écrit sous la forme d'une matrice, appelée matrice de rigidité, et s'écrit pour un matériau cristallisant en maille diamant par :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ 2\varepsilon_{yz} \\ 2\varepsilon_{xz} \\ 2\varepsilon_{xy} \end{pmatrix}$$
(1.5)

1.1.3 Tenseurs de déformations pour les directions à haute symétrie

Dans le cadre de l'étude du germanium déformé, on peut *a priori* considérer un état de déformation complètement arbitraire. Je me limite cependant à des situations possédant des symétries simples, ce que est plus facilement réalisable expérimentalement.

Je considère des situations où le matériau est en contrainte uniaxiale ou biaxiale selon une direction \vec{u} donnée. Si on écrit le tenseur de contrainte dans une base orthonormée où l'axe $\vec{e_1} = \vec{u}$, le tenseur des contraintes σ s'écrit dans le cas uniaxial :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
(1.6)

De plus, je définis une contrainte biaxiale selon \vec{u} si le tenseur des contraintes s'écrit de la forme suivante³ :

$$\sigma = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_0 \end{pmatrix}$$
(1.7)

Dans le cas d'une direction arbitraire \vec{u} , le tenseur de déformation n'a pas nécessairement les mêmes axes principaux que le tenseur des contraintes.

^{3.} On notera qu'il existe également une définition plus large de contrainte biaxiale dans le cas où les deux composantes non nulles du tenseur n'ont pas nécessairement la même valeur. Ce n'est cependant pas la convention qui m'intéresse ici.

Cependant, pour les directions de haute symétrie [100], [110] et [111], la direction \vec{u} est vecteur propre de ε . On peut donc définir la déformation longitudinale ε_0 par :

$$\varepsilon \vec{u} = \varepsilon_0 \vec{u} \tag{1.8}$$

On peut alors résoudre le système d'équations formé par :

- la loi de Hooke, qui s'écrit dans la base canonique du cristal $\sigma = C\varepsilon$;
- le tenseur de contrainte, dont la forme est connue dans la base de ses axes principaux;
- l'équation aux valeurs propres du tenseur de déformation.

| Contraintes biaxiales | | | | |
|------------------------|--|--|--|--|
| (100) | $\varepsilon = \frac{\varepsilon_0}{C_{11}} \begin{pmatrix} C_{11} & 0 & 0\\ 0 & C_{11} & 0\\ 0 & 0 & -2C_{12} \end{pmatrix}$ | | | |
| (110) | $\varepsilon = \frac{\varepsilon_0}{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}} \begin{pmatrix} 2C_{44} - C_{12} & -C_{11} - 2C_{12} & 0\\ -C_{11} - 2C_{12} & 2C_{44} - C_{12} & 0\\ 0 & 0 & C_{11} + C_{12} + 2C_{44} \end{pmatrix}$ | | | |
| (111) | $\varepsilon = \frac{\varepsilon_0}{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}} \begin{pmatrix} 4C_{44} & -C_{11} - 2C_{12} & -C_{11} - 2C_{12} \\ -C_{11} - 2C_{12} & 4C_{44} & -C_{11} - 2C_{12} \\ -C_{11} - 2C_{12} & -C_{11} - 2C_{12} & 4C_{44} \end{pmatrix}$ | | | |
| Contraintes uniaxiales | | | | |
| [100] | $\varepsilon = \frac{\varepsilon_0}{S_{11}} \begin{pmatrix} S_{11} & 0 & 0\\ 0 & S_{12} & 0\\ 0 & 0 & S_{12} \end{pmatrix}$ | | | |
| [110] | $\varepsilon = \frac{\varepsilon_0}{S_{11} + S_{12} + S_{44}/2} \begin{pmatrix} S_{11} + S_{12} & S_{44}/2 & 0\\ S_{44}/2 & S_{11} + S_{12} & 0\\ 0 & 0 & 2S_{12} \end{pmatrix}$ | | | |
| [111] | $\varepsilon = \frac{\varepsilon_0}{S_{11}+2S_{12}+S_{44}} \begin{pmatrix} S_{11}+S_{12} & S_{44}/2 & S_{44}/2 \\ S_{44}/2 & S_{11}+S_{12} & S_{44}/2 \\ S_{44}/2 & S_{44}/2 & S_{11}+S_{12} \end{pmatrix}$ | | | |

 TABLE 1.1 – Tenseurs de déformations pour les directions à forte symétrie

Le tableau 1.1 donne la forme des tenseurs de déformation pour les directions de contrainte simples. La matrice S est définie comme l'inverse de la matrice de rigidité C, est donc appelée *matrice de souplesse*.

Dans ce document, j'utiliserai alors la valeur ε_0 comme valeur de déformation plutôt que de donner le tenseur complet chaque fois que cela sera possible, dans un soucis de simplicité.

Un mot sur la validité du modèle linéaire Il va de soi que la loi de Hooke, qui a l'avantage d'être linéaire n'est strictement valide que pour de très faibles déformations. On pourrait penser qu'elle n'est plus forcément valide pour un matériau qu'on chercherait à déformer jusqu'à sa limite de rupture comme dans cette étude. Il semble cependant que le germanium garde un comportement fortement linéaire, ce qui sera discuté partie 3.1.3.

1.2 La théorie des potentiels de déformation

Maintenant que nous avons correctement défini ce que nous entendons par valeur et direction de déformation, on peut se demander comment modéliser l'influence de ces paramètres sur la structure de bande du germanium.

J'utilise ici la théorie des potentiels de déformation qui est un modèle empirique – au même titre que la loi de Hooke – pour décrire le déplacement des bords de bandes en fonction de la déformation de la maille cristalline.

1.2.1 Définition et conventions

Dans ce modèle, les bords de bande de conduction et de valence sont traités légèrement différemment. Dans les deux cas, on définit un certain nombre de coefficients, qu'on appelle alors *potentiels de déformation* et qui décrivent le comportement de chaque bord de bande en fonction de certaines composantes du tenseur de déformation.

Bande de conduction

Deux points nous intéressent dans la bande de conduction du germanium. Il s'agit des deux minima locaux les plus bas en énergie qui se situent aux points Γ (en $\vec{k} = \vec{0}$) et L (le bord de la zone de Brillouin selon [111]).

Dans les deux cas, on considère simplement un modèle linéaire dans lequel le déplacement du bord de bande s'écrit de façon linéaire en fonction du tenseur de déformation; soit, en notation de Voigt :

$$\delta E_{c,\vec{k}} = \Xi^t_{\vec{k}} \varepsilon \tag{1.9}$$

Où $\Xi_{\vec{k}}$ est un vecteur contenant les 6 potentiels de déformation différents définis pour un point \vec{k} donné de la bande de conduction.

Il va cependant de soi qu'une étude des symétries du problème permet de fortement réduire le nombre de coefficients nécessaires pour décrire l'évolution du bord de bande en fonction de la déformation. Herring et Vogt ont montré que pour une vallée dans la direction de vecteur unitaire $e_{\vec{k}}$, l'équation 1.9 peut se réduire à 2 composantes Ξ_u et Ξ_d et s'écrit [15] :

$$\delta E_{c,\vec{k}} = \Xi_{d,\vec{k}} Tr(\varepsilon) + \Xi_{u,\vec{k}} e_{\vec{k}}^T \varepsilon e_{\vec{k}}$$
(1.10)

Dans le cas du gap direct, et donc du minimum de la bande de conduction au point Γ , celle-ci peut s'écrire d'une manière encore plus simple. En effet, le problème a ici une invariance par échange de x en y ainsi que de x en -x. Au premier ordre, le décalage du bord de bande ne peut donc pas dépendre des coefficients de cisaillements ε_{yz} , ε_{xz} et ε_{xy} . De plus, sa dépendance en ε_{xx} est nécessairement la même qu'en ε_{yy} et ε_{zz} . Le décalage s'écrit alors nécessairement sous la forme :

$$\delta E_{c,\Gamma} = a_{c,\Gamma} Tr(\varepsilon) \tag{1.11}$$

Dans le cadre du germanium déformé, on a donc 3 coefficients qui nous intéressent : $a_{c,\Gamma}$ pour le point Γ , ainsi que $\Xi_{d,L}$ et $\Xi_{u,L}$ pour le point L.

Bande de valence

Le bande de valence est étudiée avec un formalisme un peu différent. En effet, seul le point Γ nous intéresse ici, puisqu'elle ne contient pas de maximum intéressant en d'autres points. Il y a cependant 3 bandes de valence ayant un maximum au point Γ : la bande de trous lourds (HH), la bande de trous légers (LH) et la bande dite de *split-off* (SO).

La figure 1.1 représente schématiquement les trois bandes de valence considérées. On voit ainsi qu'au point Γ , les bandes de trous lourds et légers sont dégénérées et que la bande de *split-off* se trouve 0.29 eV plus basse en énergie.

Dans le cadre de cette étude, j'utilise le modèle développé par Pikus et Bir [16], dont une discussion se trouve en annexe A. Celui-ci décrit trois potentiels de déformation :

- $-a_v$ modélise le déplacement moyen des bandes de valence avec la déformation hydrostatique;
- b, appelé coefficient de cisaillement tétragonal, modélise la levée de dégénérescence entre les bandes de trous lourds et de trous légers causée par la tétragonalisation de la maille cristalline;
- -d, similaire à b, mais modélisant la levée de dégénérescence due au caractère rhomboédrique de la maille.

Dans le cas général d'un tenseur de déformation arbitraire, il faut alors diagonaliser l'Hamiltonien de Pikus-Bir pour calculer l'évolution des trois bords de bandes (trous lourds, trous légers et *split-off*). Cependant, dans le



FIGURE 1.1 – Représentation schématique de la structure de bande du germanium.

cas de déformation selon les plans et directions 100 ou 111, cette évolution prend une forme analytique simple, comme décrit par Van de Walle [17] ou en annexe A. L'évolution de ces trois bords de bande s'écrit alors :

$$\delta E_{v,HH} = a_v Tr(\varepsilon) + \frac{1}{3}\Delta_0 - \frac{1}{2}\delta E \qquad (1.12)$$

$$\delta E_{v,LH} = a_v Tr(\varepsilon) - \frac{1}{6}\Delta_0 + \frac{1}{4}\delta E + \frac{1}{2}\sqrt{\Delta_0^2 + \Delta_0\delta E + \frac{9}{4}\delta E^2}$$
(1.13)

$$\delta E_{v,SO} = a_v Tr(\varepsilon) - \frac{1}{6}\Delta_0 + \frac{1}{4}\delta E - \frac{1}{2}\sqrt{\Delta_0^2 + \Delta_0\delta E + \frac{9}{4}\delta E^2}$$
(1.14)

Où $\Delta_0 = 0.29$ eV et δE s'écrit différemment si la déformation est selon 100 ou 111 :

$$\delta E_{100} = 2b(\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}) \tag{1.15}$$

$$\delta E_{111} = \frac{2}{\sqrt{3}} d(\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}) \tag{1.16}$$

Où ε_{\parallel} est selon l'axe de la déformation et ε_{\perp} dans le plan perpendiculaire. Dans ces deux cas de figure, ainsi que pour les contraintes 110 comme

on peut le vérifier numériquement (voir partie 1.2.2), le comportement des

bandes de valence est qualitativement similaire. Le barycentre évolue avec la dilatation de la maille de manière indépendante de la direction de contrainte, selon $a_v Tr(\varepsilon)$. On observe de plus une levée de dégénérescence entre la bande de trous lourds et la bande de trous légers.

Dans le cadre d'une contrainte uniaxiale, on a $\varepsilon_{\parallel} > \varepsilon_{\perp}$. Par conséquent, d'après les équations 1.12 et 1.13, la bande de trous lourds sera fondamentale (plus haute en énergie). Pour une contrainte biaxiale, l'inverse se produit.

Les potentiels de déformation dans la littérature

Faisons tout d'abord une rapide revue des différentes valeurs connues de potentiels de déformation pour le germanium. Il existe bien entendu une quantité importante de travaux à ce sujet, remontant jusqu'aux années 1960, cette liste n'est donc pas exhaustive.

Il existe d'abord un certain nombre de travaux expérimentaux qui ont visé à mesurer l'influence de la déformation sur les gaps. La détermination des paramètres concernant le gap direct ou la bande de valence (c'est-à-dire les coefficients $a_{c,\Gamma} - a_v$, b et d) ont été mesurés par spectroscopie optique. Les techniques de modulation, comme l'électro-, la piézo- ou la photo-reflectance ont avantageusement pu être employées pour déterminer avec précision ces coefficients. L'idée derrière ces diverses techniques est de mesurer la modulation d'une grandeur optique facilement mesurable, comme la réflectance ou l'absorption, sous l'influence d'une perturbation externe. L'indice optique du matériau varie assez peu en fonction de la longueur d'onde, même à proximité des points singuliers comme les gaps. En mesurant une certaine modulation de ces paramètres, qui peut souvent s'assimiler à une dérivée de la grandeur optique considérée, on exacerbe les points où elle varie rapidement. Ceci permet de mesurer les transitions optiques dans la structure de bande avec une grande précision [18, 19, 20, 21].

À l'inverse, la mesure optique du gap indirect est beaucoup plus délicate. Puisque la transition optique assistée par les phonons est bien moins forte qu'une transition directe, le coefficient d'absorption du germanium est deux ordres de grandeurs plus faible dans la gamme 1.6 µm-1.8 µm, c'est-à-dire entre les deux gaps, qu'au gap direct. Il est donc possible de mesurer le seuil indirect d'absorption du matériau, mais seulement pour une couche épaisse, de l'ordre du millimètre. Ceci a donc permis de mesurer le potentiel de déformation $a_{c,L} - a_v = \Xi_{d,L} + \frac{1}{3}\Xi_{u,L} - a_v$ correspondant au gap indirect [20]. Une alternative pour mesurer ce paramètre est de mesurer la dépendance de la conductivité électrique du germanium en fonction de la température, la conduction n'étant sensible qu'au gap fondamental [22].

De nombreux travaux de simulation ont également été réalisés pour calcu-

| TABLE 1.2 – Potentiels de déformation dans la littérature | | | | | |
|---|-------------------------------|--------------------------------------|--|--|--|
| | Expérimentaux | x Théoriques | | | |
| $a_{c,\Gamma} - a_v$ | $-8.97\pm 0.16^{\rm \ a}$ | -9.48 ^h | | | |
| | $-7.49^{\rm b}$ | -9.01^{i} | | | |
| | $-10.9\pm0.8^{\rmc}$ | -9.13^{j} | | | |
| | $-8.56\pm 0.4^{\rmd}$ | -8.89^{k} | | | |
| | -9.77^{e} | -8.77^{1} | | | |
| | $-8.63^{ m f}$ | $-8.5^{\rm m}$ | | | |
| | $-10.9^{\text{ g}}$ | -8.8^{n} | | | |
| | | -9.6 $^{\mathrm{o}}$ | | | |
| | | | | | |
| $\Xi_{d,L} + \frac{1}{3}\Xi_{u,L} - a_v$ | $-2.0\pm0.5^{\rmc}$ | $-2.78^{ m h}$ | | | |
| , 0 , | $-3.4 \pm 0.2^{\mathrm{p}}$ | -3.19^{i} | | | |
| | | -2.71^{j} | | | |
| | | -3.12^{1} | | | |
| | | $-2.6^{\rm m}$ | | | |
| | | $-3.9^{\text{ n}}$ | | | |
| | | -3.5° | | | |
| | | | | | |
| $\Xi_{u,L}$ | $16.2 \pm 0.4^{\rm \ b}$ | $15.13^{ m h}$ | | | |
| , | | 15.39^{i} | | | |
| b | $-1.88 \pm 0.12^{\mathrm{a}}$ | $-2.55^{ m h}$ | | | |
| | $-2.4 \pm 0.2^{\rm b}$ | -2.74^{i} | | | |
| | $-2.86 \pm 0.15^{\rm c}$ | $-3.0^{\rm m}$ | | | |
| | $-2.6\pm0.2^{\rmd}$ | -3.1 ⁿ | | | |
| | | -2.30° | | | |
| d | $-4.1\pm0.4^{\rm \ b}$ | $-5.50^{ m h}$ | | | |
| | $-5.3 \pm 0.5^{\rm c}$ | -5.09^{i} | | | |
| | $-4.7\pm0.3^{\rmd}$ | -5.6 ⁿ | | | |
| | $-3.7\pm0.4^{\rme}$ | | | | |
| | | | | | |
| a. Ref. [18] | f. Ref. [24] | k. Ref. [28] | | | |
| b. Ret. [19] | g. Ref. [25] h Ref. $[17]$ | <i>l</i> . Ket. [29] | | | |
| <i>d.</i> Ref. [20] | <i>i</i> . Ref. [26] | <i>n</i> . Ref. [31] p . Ref. [22] | | | |
| | : D ([20] | | | | |

ler ces paramètres en utilisant différentes méthodes numériques. Le tableau 1.2 résume les potentiels de déformations issus de la littérature.

On constate tout d'abord que dans tous ces travaux – expérimentaux

comme théoriques – les valeurs obtenues sont toutes en accord à 20 % près. La détermination de la valeur des gaps en fonction de la déformation est donc relativement indépendante de la source employée, dans la mesure où l'on garde en tête ce léger écart.

Dans la suite de mes travaux, j'emploierai principalement les potentiels de déformation calculés par Van de Walle [17]. Il s'agit des paramètres les plus cités dans les publications récentes sur le germanium déformé; probablement parce qu'en plus de fournir tous les paramètres pour un grand nombre de matériaux, cette publication est très didactique pour comprendre cette théorie.

1.2.2 Calcul de la position des bords de bandes

Possibilité d'un gap direct

Soit un tenseur de déformation ε quelconque donné. On se demande s'il est *a priori* possible d'obtenir du germanium à gap direct.

On peut tout d'abord considérer ce problème comme indépendant du comportement de la bande de valence. Le changement de régime indirect vers direct se produit lorsque la bande de conduction possède son minimum global au point Γ . L'inégalité s'écrit donc⁴ :

$$E_{c,\Gamma} + \delta E_{c,\Gamma} < E_{c,L} + \delta E_{c,L} \tag{1.17}$$

Dans le cas d'une déformation sans terme de cisaillement, i.e. où $\varepsilon_{yz} = \varepsilon_{xz} = \varepsilon_{xy} = 0$, cette inégalité se résout très simplement :

$$(a_{c,\Gamma} - \Xi_{d,L} - \frac{1}{3}\Xi_{u,L})(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) < E_{c,L} - E_{c,\Gamma}$$
(1.18)

Comme le terme $a_{c,\Gamma} - \Xi_{d,L} - \frac{1}{3}\Xi_{u,L}$ est négatif et vaut -6.7 eV, cette condition peut être vérifiée avec une déformation en tension suffisamment élevée.

Pour une contrainte ou déformation hydrostatique (les deux situations sont équivalentes), cette condition est vérifiée dès $\varepsilon_0 > 0.7$ %. Dans le cas d'une contrainte biaxiale (resp. uniaxiale) selon 100, on retrouve $\varepsilon_0 > 1.6$ % (resp. $\varepsilon_0 > 4.4$ %).

Si on ajoute des termes de cisaillement, le calcul est un peu plus compliqué. À cause du terme en $\Xi_u \vec{e}_L^T \varepsilon \vec{e}_L$, on observe une levée de dégénérescence

^{4.} Pour être parfaitement rigoureux, il convient aussi de vérifier que le minimum de la bande de conduction au point X ne devient pas fondamental. Fort heureusement, le potentiel de déformation en X est positif, et le problème ne se pose pas pour du germanium en tension [33].

des 4 vallées L. Comme $\vec{e}_L = \frac{1}{\sqrt{3}}(\pm 1, \pm 1, \pm 1)$, le déplacement des 4 bords de bande s'écrit :

$$\delta E_{c,L_{1,2,3,4}} = (\Xi_{d,L} + \frac{1}{3}\Xi_{u,L})Tr(\varepsilon) + \frac{2}{3}\Xi_{u,L}(\varepsilon_{yz} + \varepsilon_{xz} + \varepsilon_{xy}) \quad (1.19)$$

+
$$\frac{2}{3}\Xi_{u,L}(\varepsilon_{yz} - \varepsilon_{xz} - \varepsilon_{xy})$$
 (1.20)

+
$$\frac{2}{3}\Xi_{u,L}(-\varepsilon_{yz}+\varepsilon_{xz}-\varepsilon_{xy})$$
 (1.21)

+
$$\frac{2}{3}\Xi_{u,L}(-\varepsilon_{yz}-\varepsilon_{xz}+\varepsilon_{xy})$$
 (1.22)

Ce terme supplémentaire est nuisible pour l'obtention d'un gap direct. Quel que soit le tenseur de déformation ε , il existe un des 4 termes qui sera négatif et qui fera donc décroître le gap indirect plus rapidement que pour une situation sans cisaillement. On peut le démontrer en résolvant le système d'inéquations formé par ces 4 termes qu'on cherchera supérieur ou égal à zéro (puisque $\Xi_{u,L} > 0$) :

$$\begin{cases} \varepsilon_{yz} + \varepsilon_{xz} + \varepsilon_{xy} \ge 0 \\ \varepsilon_{yz} - \varepsilon_{xz} - \varepsilon_{xy} \ge 0 \\ -\varepsilon_{yz} + \varepsilon_{xz} - \varepsilon_{xy} \ge 0 \\ -\varepsilon_{yz} - \varepsilon_{xz} + \varepsilon_{xy} \ge 0 \end{cases}$$
(1.23)

En soustrayant les deux dernières inéquations, on obtient $\varepsilon_{yz} \leq 0$. En additionnant les deux premières, $\varepsilon_{yz} \geq 0$, d'où $\varepsilon_{yz} = 0$. En faisant de même pour les deux autres termes, on montre que cette situation ne peut pas être obtenue lorsque la déformation a des termes de cisaillement.

Par conséquent, pour obtenir du germanium à gap direct ou au moins réduire le plus possible l'écart entre les vallées L et Γ , l'ajout de composantes de cisaillement est nuisible, puisqu'il réduit d'avantage le gap indirect sans avoir d'influence sur le gap direct. Il impose alors de déformer plus pour obtenir l'inversion des deux bandes de conduction.

Enfin, ce critère est une condition nécessaire pour obtenir le gap direct, mais pas une condition suffisante. Les bandes de conduction voient leur énergie réduire tandis que la bande de valence voit son énergie augmenter sous l'effet d'une contrainte en tension. On peut donc considérer que le gap est direct si le matériau est encore un semi-conducteur; ou, en d'autre termes, que le gap reste positif.

J'ai donc calculé numériquement la contrainte nécessaire pour obtenir l'inversion des bandes de conduction, tout en vérifiant que le gap fondamental



restait positif, pour une contrainte selon une direction arbitraire. Les résultats sont tracés figure 1.2.

FIGURE 1.2 – Contrainte requise pour l'obtention d'un gap direct dans les situations uniaxiales et biaxiales. La zone grise claire au centre correspond aux situations où le gap direct est impossible.

On remarque que dans la pratique seules les directions selon 100 ou immédiatement autour, qui ont très peu de cisaillement, permettent le gap direct.

Évolution des gaps en fonction de la déformation

Je considère les 3 directions de haute symétrie représentées figure 1.2 : 100, 110, 111. Je calcule numériquement l'évolution des bords de bandes pour des contraintes selon ces trois directions. Ces valeurs sont représentées figure 1.3.

On remarque que sur ces 6 types de contraintes, 3 mènent à un gap direct. L'uniaxial [100] et le biaxial (100) le permettent, aux déformation calculées partie 1.2.2. Le biaxial (110) mène aussi théoriquement à un gap direct, mais la très faible valeur du gap et l'énorme déformation considérée, en fait un cas inintéressant en pratique.

Limitations du modèle

Le calcul de l'influence de la déformation sur les bandes de valence et de conduction sont des calculs perturbatifs du premier ordre. Cela signifie donc que ces calculs sont strictement valides pour des déformations $\varepsilon \ll 1$. Dans la



FIGURE 1.3 – Valeur des gaps en fonction de la déformation pour des contraintes uniaxiales et biaxiales. Les traits pleins correspondent aux transitions avec la bande de trous lourds et les traits pointillés avec le bande de trous légers. Les courbes rouges sont les gaps en Γ et les bleues en L. Les flèches noires sont les points où le germanium devient à gap direct.

pratique, les potentiels de déformations ont été vérifiés pour des déformations atteignant environ 1 %, mais pas au delà.

Ceci a deux conséquences. Tout d'abord, les prédictions présentées ici n'ont aucune raison *a priori* d'être rigoureusement exactes. Si on considère des déformations de l'ordre de 4 %, donc bien au dessus du domaine de validité des résultats de la littérature, des phénomènes d'ordre supérieur peuvent apparaître. Il faut donc considérer ces modèles comme qualitatifs mais non nécessairement précis : on s'attendra à observer un gap direct autours de 4 ou 5 % en uniaxial [100], mais probablement pas rigoureusement à $4.4 \%^5$.

^{5.} À vrai dire, même au premier ordre les variations sur les potentiels de déformation des différentes sources ne peuvent pas justifier une telle précision.

1.3 Estimation du gain envisageable dans le germanium

Notons tout d'abord que l'obtention d'un matériau à gap direct est une condition ni nécessaire, ni suffisante pour obtenir l'effet laser. En effet, même un matériau possédant un véritable gap direct (GaAs par exemple) peut ne jamais laser si la durée de vie des porteurs n'est pas assez grande pour obtenir l'inversion de population avec des conditions raisonnables de pompe. Cela peut se produire si la qualité cristalline du matériau est insuffisante ou si la présence de surface fournit des mécanismes de recombinaison trop efficaces. Bien entendu, en l'absence de cavité optique avec suffisamment peu de perte, l'effet laser n'est pas non plus observable.

A l'inverse, l'inversion de population est *a priori* possible dans un matériau à gap indirect. Cependant, si l'écart entre le gap fondamental et le gap direct est trop grand, la quantité d'états à saturer avant de peupler la vallée directe est telle que c'est impossible dans la pratique. Dans le cas du germanium déformé, le but est de réduire le plus possible cet écart et l'annuler complètement n'est peut-être pas obligatoire.

1.3.1 Calcul du gain optique dans le matériau

L'approche déformation-dopage Une approche possible est celle qui a permis à l'équipe de J. Michel d'observer l'effet laser dans le germanium. Leur matériau était faiblement déformé (0.25 % en biaxial 100), mais le dopage était de quelques 10^{19} cm⁻³ [4]. L'idée est de saturer le plus d'états possibles de la vallée L avec un dopage n le plus fort possible pour permettre l'inversion de population dans des gammes d'injections accessibles.

Méthode et hypothèses

On cherche d'abord à estimer le gain optique potentiellement réalisable dans du germanium déformé. Le but n'est pas d'effectuer un calcul précis et parfaitement rigoureux, mais d'avantage d'écrémer les gammes et types intéressants de déformations et le dopage nécessaire pour exalter l'émission de lumière au gap direct du germanium. Cela permettra ensuite d'aiguiller les expériences vers des configurations qui semblent intéressantes d'après le calcul.

Pour estimer le gain, on utilise un protocole inspiré de celui de Chang et Cheng [34] dans lequel les potentiels de déformations sont utilisés pour calculer les bords de bandes et des modèles paraboliques simples pour les bandes sont utilisés pour calculer leur peuplement. On fait donc un certain nombre d'hypothèses de simplification. Tout d'abord, on considère que les bandes peuvent être prises comme paraboliques dans les quelques dixièmes d'électron-volts au dessus de leur minimum. De plus, on considère que leurs masses effectives sont indépendantes de l'état de déformation du matériau. On suppose également que l'absorption du germanium au niveau de son gap est la même quelle que soit la déformation, ce qui suppose des forces d'oscillateur constantes.

On utilise la théorie des potentiels de déformation qui, nous l'avons vu, ne peut être tenue comme rigoureusement exacte à très forte déformation. Enfin, on néglige la réduction du gap due au dopage.

Détermination des quasi-niveaux de Fermi

On considère deux densités de porteurs : le niveau de dopage n_{dop} du matériau et la quantité n_{inj} de paires électrons-trous injectée dans le matériau. On effectue le calcul pour des dopages allant dans la gamme $1 \ 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ à $1 \ 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ainsi qu'un niveau d'injection de $2 \ 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Ces valeurs sont choisies car elles sont suffisamment élevées pour obtenir potentiellement un gain important et suffisamment faibles pour être accessibles expérimentalement.

La quantité d'électrons dans la vallée Γ peut se calculer en écrivant la statistique de Fermi-Dirac pour une vallée parabolique [35] :

$$n_{\Gamma} = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{\vec{k}} d^{\vec{3}} k \frac{1}{1 + \exp(\frac{E_{c\Gamma}(\vec{k}) - F_c}{kT})}$$
(1.24)

Où F_c est le quasi-niveau de Fermi des électrons et $E_{c\Gamma}(\vec{k})$ est le relation de dispersion d'une bande parabolique :

$$E_{c\Gamma}(\vec{k}) = E_{c\Gamma} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \tag{1.25}$$

Où m_e^* est la masse réduite de l'électron.

Il est pratique pour effectuer les calculs de poser et de pré-calculer numériquement $\mathcal{F}(x)$ comme valant :

$$\mathcal{F}(x) = \int_{K=0}^{+\infty} \frac{K^2}{1 + e^{K^2 - x}} \mathrm{d}K$$
(1.26)

et d'écrire n_{Γ} sous la forme :

$$n_{\Gamma} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} N_c^{\Gamma} \mathcal{F} \left(\frac{F_c - E_{c\Gamma}}{kT} \right)$$
(1.27)

Avec N_c , la densité d'état effective de la bande :

$$N_{c}^{\Gamma} = 2\left(\frac{2\pi m_{e}kT}{h^{2}}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{m_{e}^{*}}{m_{e}}\right)^{\frac{3}{2}}$$
(1.28)

Similairement, on peut écrire pour chacune des quatre vallées L :

$$n_{Li} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} N_c^L \mathcal{F} \left(\frac{F_c - E_{cLi}}{kT} \right)$$
(1.29)

On résout alors numériquement le système d'équations formé par les équations 1.27 et 1.29 et en considérant que les porteurs sont distribués entre les différentes vallées :

$$n_{inj} + n_{dop} = n_{\Gamma} + \sum_{i} n_{Li} \tag{1.30}$$

Similairement, le peuplement des bandes de trous lourds et légers peut s'écrire :

$$p_{LH} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} N_v^{LH} \mathcal{F}\left(\frac{E_{vLH} - F_v}{kT}\right)$$
(1.31)

$$p_{HH} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} N_v^{HH} \mathcal{F}\left(\frac{E_{vHH} - F_v}{kT}\right)$$
(1.32)

Où F_v est le quasi-niveau de Fermi des trous et on a l'équation :

$$n_{inj} = p_{LH} + p_{HH}$$
 (1.33)

À partir de l'équation 1.29, on peut également déterminer le niveau d'injection et/ou de dopage requis pour combler les états de la vallée L d'énergie inférieurs au minimum de la vallée en Γ . Pour du germanium non déformé, cette quantité est de 1 10²⁰ cm⁻³, ce qui est donc difficilement accessible expérimentalement.

On peut également en extraire l'efficacité d'occupation de la vallée Γ en fonction de la contrainte et du dopage. Celle-ci est tracée figure 1.4 pour le cas d'une contrainte uniaxiale selon 100. On note que celle-ci est très faible (10^{-4}) pour un matériau non dopé et non déformé. Dans le cas d'un gap indirect, pour une déformation en dessous du point d'inversion, une forte injection ou un fort dopage améliore cette efficacité. C'est le comportement inverse qui est observé dans le cas d'un matériau à gap direct. On remarque également qu'il n'y a pas de variation abrupte de ce paramètre lorsque le matériau devient un semi-conducteur à gap direct : il faut approcher de 10 % de déformation pour que cette efficacité s'approche de 1.


FIGURE 1.4 – Efficacité d'occupation à 300 K de la vallée Γ de la bande de conduction en fonction de la déformation, pour une contrainte uniaxiale selon [100]. Les différentes lignes correspondent à un niveau d'électron $n_{dop} + n_{inj}$ variant de 1 10¹⁸ cm⁻³ à 1 10²⁰ cm⁻³, par pas unitaires.

Calcul du gain optique

Connaissant la position des différents bords de bande ainsi que des quasiniveaux de Fermi, on peut alors estimer le gain optique brut du matériau à partir de l'équation suivante [35] :

$$g(\hbar\omega) = g_0 \frac{\sqrt{\hbar\omega - E_g}}{\hbar\omega} (f^e(E^e) + f^h(E^h) - 1)$$
(1.34)

Où g_0 est un préfacteur, $f^e(E) = \frac{1}{1 + \exp(\frac{E - F_c}{kT})}$ est la distribution de Fermi pour le électrons, $f^h(E) = \frac{1}{1 + \exp(\frac{F_v - E}{kT})}$ pour les trous et :

$$E^e = E_c + \frac{m_r^*}{m_e^*} (\hbar \omega - E_g)$$
(1.35)

$$E^{h} = E_{v} - \frac{m_{r}^{*}}{m_{h}^{*}} (\hbar\omega - E_{g})$$
(1.36)

Si on néglige l'influence de la contrainte sur le préfacteur g_0 , qui dépend des masses effectives et des forces d'oscillateur, on peut l'obtenir à partir d'une mesure de l'absorption du germanium non déformé et on a alors $g_0 =$ 1.9 10⁴ cm⁻¹eV^{1/2} [36].



FIGURE 1.5 – Gain calculés pour du germanium non dopé déformé uniaxiallement selon [100] en fonction de la déformation (a) et en fonction du dopage à 2 % de déformation (b), de 0 à 4 10¹⁹ cm⁻³, par pas de 1 10¹⁹ cm⁻³ $(n_{inj} = 2 \ 10^{19} \text{ cm}^{-3}).$

La figure 1.5 donne à titre d'exemple deux configurations menant à du gain optique. On peut voir figure 1.5.a la courbe de gain pour du germanium non dopé en fonction de la déformation pour une contrainte uniaxiale [100]. On observe que du gain optique est observable à partir de 2 % de déformation et que celui-ci devient très important autour de 4 ou 5 %, lorsque le matériau devient à gap direct. À défaut de gap direct, il est tout de même possible d'après le calcul d'obtenir un gain optique conséquent en dopant fortement le matériau (dans la gamme de quelques 1 10^{19} cm⁻³), comme on peut le voir figure 1.5.b.

Enfin, à ce gain optique brut, je retranche les pertes dues aux porteurs libres. Comme dans un métal, les électrons et trous libres peuvent absorber la lumière et le matériau ne sera à gain que si le gain brut compense ces pertes. J'utilise un modèle de Drude pour les électrons et les trous. L'absorption s'écrit alors [37] :

$$\alpha_{fca}(\lambda) = \frac{e^3 \lambda^2}{4\pi^2 \epsilon_0 c^3 n_0} \left(\frac{n_{dop} + n_{inj}}{m_e^* \mu_e} + \frac{n_{inj}}{m_h^* \mu_h} \right)$$
(1.37)

Résultats

La figure 1.6 représente des cartographies de gain net en fonction du dopage et de la déformation pour des contraintes selon 100, 110 et 111.

On constate tout d'abord que pour les dopages faibles, seules les contraintes selon 100, à savoir sans cisaillement, mènent à un gain optique important. Ceci était prévisible puisque sans dopage pour saturer les états de la vallée L, seul un semi-conducteur à gap direct ou presque direct peut avoir du gain. Pour mener à un gain de 400 cm⁻¹, il faut une déformation biaxiale de 1.3 % ou une déformation uniaxiale de 3.2 % à dopage faible.

Le gain optique n'est accessible aux autres directions de contrainte qu'en présence d'un fort dopage de quelques 1 10^{19} cm⁻³. On remarque cependant que dans ces cas de figure, une déformation modérée peut suffire pour obtenir du gain. Par exemple, en dopant à 5 10^{19} cm⁻³, une déformation uniaxiale [111] de 1.5 % ou une déformation biaxiale (111) de 0.6 % permet d'avoir un gain de 400 cm⁻¹.

Il découle ainsi deux stratégies possibles pour l'obtention de gain optique dans le germanium. Tout d'abord, on peut décider de déformer très fortement afin d'obtenir du germanium à gap direct (ou pas loin). Les déformations requises sont colossales – dans la gamme 3.0 %-5.0 % en uniaxial – mais aucun dopage n'est requis. Le gain est par exemple estimé à 1500 cm⁻¹ pour 4 % de déformation en contrainte uniaxiale selon [100].

La seconde stratégie consiste à déformer plus modérément le matériau -1.5 % en uniaxial [111] par exemple, ce qui reste tout de même relativement important. La difficulté est alors de doper le plus fortement possible le matériau. L'avantage est aussi que la longueur d'onde de la zone à gain n'est pas trop loin dans l'infrarouge – où il y a donc moins d'absorption par porteurs libres, ce qui pourrait être intéressant pour les applications.

Enfin, on remarque que les calculs mènent dans quelques situations à des gains *a priori* colossaux, par exemple 3200 cm^{-1} pour du germanium déformé à 4.0 % en uniaxial et dopé à 1 10^{20} cm^{-3} . Il convient de préciser que cette valeur est toute théorique. En effet, il est expérimentalement difficile (si ce n'est impossible) d'obtenir de tels niveaux de dopage et en principe, la qualité cristalline du matériau devrait en être affectée. Ainsi, avec une durée de vie des porteurs très réduite par rapport à un matériau non dopé, c'est la densité de porteurs injectée n_{inj} qui devient irréaliste. Même sans dopage, un dispositif réaliste possédera des surfaces, ainsi qu'une certaine concentration de défauts cristallins et il est ainsi difficile d'estimer dans quelle mesure ces calculs peuvent être représentatifs de ce qu'il se passe réellement.

On note enfin que ces comportements sont qualitativement identiques pour une contrainte uniaxiale ou biaxiale.



FIGURE 1.6 – Cartographie du gain optique en cm⁻¹ avec pertes dues aux porteurs libres dans le germanium déformé en fonction de la déformation longitudinale ε_0 et du dopage n_{dop} . L'injection n_{inj} est de 2 10¹⁹ cm⁻³, accessible expérimentalement en pompage pulsé. Les zones grises hachurées correspondent à une absence de gain et les niveaux blancs donnent la longueur d'onde (en nanomètres) du maximum de gain.

1.3.2 Polarisation, trous lourds et trous légers

Pour un semi-conducteur ayant gardé sa symétrie cubique, donc non déformé ou déformé hydrostatiquement, les bandes de trous lourds et légers sont dégénérées et la transition optique entre la bande de conduction en Γ et le sommet de la bande de valence est isotrope. Dans cette situation, il n'y a pas de problème d'orientation du cristal par rapport au champ électrique de la lumière et la lumière émise ou absorbée sera non polarisée.

Ce n'est pas le cas lorsque les bandes de trous lourds et légers ne sont plus dégénérées. À cause de la symétrie cubique brisée par la contrainte, les deux états au sommet de la bande de valence – qui ne sont pas isotropes – n'ont plus la même énergie. Il faut alors calculer les polarisations admises de la lumière pour la transition entre la bande de conduction et la bande de valence de plus haute énergie.

L'annexe A détaille le calcul de ces règles de sélection, dont les forces d'oscillateur sont consignées tableau 1.3, applicable pour des déformations infinitésimales.

TABLE 1.3 – Forces d'oscillateur des transitions directes, en fonction de la bande de valence et de la polarisation E de la lumière, où z est l'axe de la contrainte

| Polarisation | HH | LL | SO |
|--------------|-----|-----|-----|
| х | 1/2 | 1/6 | 1/3 |
| У | 1/2 | 1/6 | 1/3 |
| Z | 0 | 2/3 | 1/3 |

On note alors que la transition vers la bande de trous lourds possède une extinction en polarisation. Lorsque la lumière est polarisée avec son champ électrique selon l'axe de la contrainte, celle-ci ne se couple pas avec la transition bande de conduction-HH.

A l'inverse, bien que la transition vers la bande de trous légers n'ait pas d'extinction, elle se couple majoritairement avec les polarisations le long de l'axe de contrainte, avec une force d'oscillateur 4 fois plus élevée. Ainsi, dans le but de fabriquer un éventuel laser germanium, il serait préférable que le mode optique ait cette polarisation quand la bande de trous légers est fondamentale.

La figure 1.7 résume les règles de sélection en fonction de la polarisation de la lumière. On constate que dans le cas d'une contrainte uniaxiale, il est possible de concevoir un laser peu importe la direction de propagation de la lumière, pourvu qu'on choisisse une polarisation admise. À l'inverse, pour une contrainte biaxiale, bien que non complètement impossible, le cas d'une



FIGURE 1.7 – Résumé schématique des règles de sélection pour les transitions optiques de la bande de conduction (en Γ) aux bandes de valences de trous lourds et légers. La contrainte uniaxiale est selon l'axe z tandis que la contrainte biaxiale est dans le plan xOy. k est la vecteur d'onde de la lumière et E son champ électrique.

propagation orthogonale au plan de la contrainte semble défavorable. En particulier, si on considère une couche contrainte dans le plan d'un wafer, une géométrie de type VCSEL n'est pas favorable.

1.4 Conclusion

Dans ce chapitre, j'ai mis en place les outils nécessaires à l'étude de l'influence de la déformation sur la structure de bande des semi-conducteurs. J'ai présenté la théorie des potentiels de déformation et ai calculé les gaps directs et indirects selon différentes situations de contraintes.

Cela m'a permis d'effectuer des simulations simples du gain optique dans le germanium déformé et dopé n. J'en ai extrait deux stratégies possibles pour obtenir un matériau à gain :

— l'application d'une déformation importante seule, >3 % uniaxiale ou

> 1.5 % biaxiale, selon 100;

— l'application d'une déformation plus modérée, peu importe la direction, mais avec ajout d'un fort dopage de type n (de l'ordre de quelques 1 10^{19} cm⁻³).

Cependant, on peut s'interroger sur la validité du modèle linéaire des potentiels de déformations, qui est un calcul perturbatif vrai à très faible déformation. Je vais donc chercher à déformer le germanium le plus possible, mais également le doper fortement, afin d'étudier l'influence que cela peut avoir sur la structure de bande.

Chapitre 2

Contrainte selon 111, le cas des nanofils

Résumé

Après une brève introduction du mécanisme de croissance Vapeur-Liquide-Solide, la fabrication de nanofils dopés et de jonctions p-i-n est présentée. Une étude de l'influence des paramètres de croissance sur le dopage n des nanofils montre que celui-ci sature à 7 10^{18} cm⁻³. Cependant, une analyse EDX de la composition chimique des fils, couplée à des mesures de résistivité montrent qu'une activation des dopants proche de 1 est obtenue, ainsi qu'une mobilité proche de celle d'un cristal massif. Finalement, un procédé de mise en contrainte de fils uniques est présenté, menant à une déformation longitudinale de 1.5 %. La mesure du gap direct par spectroscopie de photocourant est comparée à la mesure du tenseur de déformation par micro-diffraction Laue sur synchrotron, montrant un bon accord avec la théorie des potentiels de déformation.

Il est maintenant temps de déformer du germanium et de regarder ce qu'il s'y passe. Cependant, deux problèmes viennent immédiatement : quel monocristal de germanium faut-il utiliser et comment faut-il le déformer?

Avant mon arrivée en thèse, le laboratoire SiNaPS possédait déjà une expertise dans le domaine de la croissance et de la caractérisation des nanofils de silicium et de germanium [38, 39, 40, 41, 42]. C'est donc tout naturellement que mon choix s'est porté sur l'étude du matériau que le laboratoire savait fabriquer le mieux à ce moment : les fils Vapeur-Liquide-Solide (VLS) crus par Dépôt Chimique en phase Vapeur (CVD).

Le choix d'utiliser cette géométrie n'était de plus pas dénuée d'intérêt. Les fils poussant en effet selon une direction cristalline [111], cela me laissait la possibilité d'étudier l'effet de la contrainte selon cette direction qui a été très largement sous-étudiée dans la littérature. Dans ce chapitre, je vais donc m'attacher à présenter mes travaux visant à doper et contraindre ces nanofils le plus possible.

2.1 Introduction sur les nanofils

On désigne par *nanofil* toute structure filiforme possédant deux dimensions réduites à l'échelle nanométrique. Dans mon cas, les objets étudiés ont une longueur de l'ordre de la dizaine de micromètres et possèdent un diamètre de l'ordre de la centaine de nanomètres. On peut donc considérer que mes objets sont un peu en limite de cette définition et parler de *microfils*. J'emploierai ainsi le terme de *nanofil* pour désigner tout fil cru selon le mécanisme Vapeur-Liquide-Solide, peu importe sa dimension réelle.

2.1.1 Le mécanisme Vapeur-Liquide-Solide

Principe de fonctionnement

Il existe plusieurs procédés de fabrication de nanofils. Ceux-ci peuvent être rangés en deux catégories. Tout d'abord, on peut partir d'une couche macroscopique de matériau et la structurer en éliminant de la matière. On parle alors d'approche *top-down*. À l'inverse, en utilisant des mécanismes de dépôt localisé, il est possible de fabriquer des nanostructures par ajout de matériau, l'approche est alors *bottom-up*.

C'est cette seconde approche qui nous intéresse dans le cadre du mécanisme VLS. Ce mécanisme, expliqué par Wagner et Ellis en 1964 [43], utilise la catalyse du précurseur gazeux par une goutte de métal liquide pour la croissance du semi-conducteur (solide).



FIGURE 2.1 – Illustration schématique du mécanisme VLS. (a) Des nanocristaux d'or fondent au contact du germanium pour former un alliage AuGe (b) L'or catalyse la réaction de craquage du GeH_4 en Ge. (c) L'or sur-sature en germanium et celui-ci précipite pour former des nanofils.

La figure 2.1 détaille schématiquement ce procédé. Les nanocristaux d'or, lorsque l'échantillon est élevé à une température au delà de celle de l'eutectique or-germanium, à savoir 351 °C [44], fondent et forment un alliage AuGe liquide à la surface de l'échantillon (figure 2.1.a). L'introduction de germane GeH_4 , qui est couramment employé comme précurseur pour la croissance par épitaxie du germanium, est craqué par la réaction suivante :

$$\operatorname{GeH}_4 \longrightarrow \operatorname{Ge} + 2\operatorname{H}_2$$
 (2.1)

Cette réaction est catalysée par l'or et s'effectuera donc plusieurs ordres de grandeur plus rapidement à l'interface entre cette gouttelette et le gaz (figure 2.1.b). Le germanium ainsi produit se trouve en solution dans l'or, qui sur-sature. Le germanium précipite alors et un monocristal de germanium croît sous la gouttelette (figure 2.1.c).

Ces fils, lorsque leur diamètre est supérieur à quelques dizaines de nanomètres, croient selon la direction cristalline [111]. On obtient alors des nanopoutres monocristallines en germanium, orientées selon cette direction.



FIGURE 2.2 – Image MEB de nanofils de germanium crus selon le mécanisme VLS sur la CVD de SiNaPS.

Du nanofil au nanofil dopé

Le protocole expérimental employé à SiNaPS, que j'ai donc suivi pour la croissance des nanofils, est le suivant. Des morceaux centimétriques de wafer de germanium orienté suivant (111) sont d'abord découpés. Cela permet d'obtenir des fils verticaux par rapport au substrat. Ces échantillons sont ensuite désoxydés par immersion dans une solution d'acide fluorhydrique à 1 % pendant une minute. Une solution commerciale de colloïdes d'or de diamètre calibré à 250 nm est déposée à la surface des échantillons. Quelques gouttes de HF sont ensuite déposées afin de faire précipiter les colloïdes d'or [45].

L'intérêt est donc de disposer de catalyseur de diamètre fixe et reproductible. Comme c'est la taille initiale du catalyseur qui fixe le diamètre final du nanofil, ce procédé nous permet de nous assurer de la reproductibilité des expériences.

Les échantillons sont ensuite introduits dans un réacteur CVD First Nano EasyTube 3000 et chauffés à la température de croissance dans une atmosphère de H_2 à la pression de 9.6 Torr¹ et un flux de 0.1 L/min. Cette dernière varie entre 370 °C et 450 °C selon les expériences.

Le GeH_4 et les dopants sont ensuite introduits avec un flux dans la gamme 10 à 100 sccm. Un flux de 40 sccm de HCl est également introduit. Il a le double effet d'inhiber la croissance latérale des nanofils et d'éviter la diffusion de gouttelettes d'or le long du fil [40]. La durée de la croissance varie en fonction des expériences dans la gamme 30 min à 2 h et après descente en température, les échantillons sont sortis du réacteur. La figure 2.2 montre une image MEB d'un échantillon de nanofils, vu par la tranche.

Lorsqu'il est nécessaire de doper les nanofils, on peut introduire un flux de phosphine PH_3 ou de diborane B_2H_6 en supplément du germane lors de la croissance. Ceux-ci sont les précurseurs du phosphore et du bore, dopants de type n et p pour les semi-conducteurs de la colonne IV. J'étudie plus en détail les paramètres de croissance pour le dopage n dans la partie 2.2.

2.1.2 Jonctions p-i-n dans les nanofils

Croissance de jonctions

Pour les mesures de spectroscopie de la partie 2.3.2, j'ai besoin de nanofils possédant une jonction p-i-n. Par soucis de simplicité, j'ai choisi de développer la croissance de jonctions p-i-n axiales.

^{1.} La communauté de la croissance cristalline n'utilise hélas pas toujours les unités du système international.

Celle-ci peut s'obtenir de la manière suivante : la croissance (à 370 °C) débute sous un flux de diborane de 100 sccm, dopant p le nanofil en cours de croissance. Le flux de germane est de 100 sccm également. Cette étape dure 30 min. Elle est ensuite suivie par 10 min de croissance de germanium pur pour former une section intrinsèque.

La phosphine est ensuite introduite avec un flux de 100 sccm pendant 30 min, formant la section n du nanofil. On obtient alors un nanofil de 20 μ m de long dont la longueur de la section intrinsèque est estimée à 3 μ m.

Contacts électriques sur nanofils uniques

On vérifie d'abord le bon fonctionnement électrique des jonctions. Il faut donc chercher à vérifier que leur comportement est bien celui d'une diode, donc redresseur, ce qui serait le signe qu'un champ électrique intrinsèque existe dans le matériau et qu'il est possible d'en extraire du photocourant.

Pour ce faire, un morceau de l'échantillon de croissance est plongé dans quelques microlitres d'une solution d'isopropanol et exposé aux ultrasons. Le liquide ainsi obtenu contient des nanofils en solution et est déposé sur un substrat isolant de silicium thermiquement oxydé (ou de nitrure de silicium déposé sur un substrat silicium).

Les motifs de contacts électriques sont fabriqué en utilisant la lithographie en ultra-violet profond (DUV). Une couche de 90 nm de PMMA par *spincoating* est d'abord déposée afin de protéger le nanofil de l'exposition au développeur de la résine photosensible. Les premiers essais de lithographie étaient réalisés sans cette couche et on a remarqué que les nanofils étaient chimiquement attaqués par le développeur de la résine photosensible. Une couche de 300 nm de ma-N 2403 photosensible est ensuite déposée. Le masque est aligné sur un nanofil choisi au microscope optique de l'aligneur SUSS MJB4 et la résine est exposée pendant 3.1 s, puis développée 35 s à l'AZ developer 326 MIF – qui est une solution diluée de TMAH². La couche protectrice de PMMA est gravée par plasma oxygène de 350 W à 500 mTorr pendant 15 min sur une Tegal 915.

Une couche formée de 40 nm de chrome et 110 nm d'or est ensuite déposée par un évaporateur à faisceau d'électrons. L'échantillon est enfin immergé dans de l'acétone, ce qui permet d'effectuer le *lift-off* de la couche de métal. Le procédé complet est illustré figure 2.3.

La caractéristique courant-tension du nanofil est finalement mesurée. Une station sous pointe est utilisée pour contacter les plots de métal reliés au

^{2.} Qui n'attaque normalement pas le germanium massif. La chimie des nanofils est probablement un peu différente.

CHAPITRE 2. NANOFILS



FIGURE 2.3 – Schématique du procédé de contact des fils uniques de germanium.

nanofil et sonder électriquement avec un analyseur Keithley 4200. La caractéristique est mesurée entre -1 V et 1 V.

La caractéristique courant-tension ainsi obtenue est une droite, et est tracée figure 2.4.d (courbe en pointillés bleus), signe du caractère résistif du nanofil. Un comportement redresseur n'est donc pas observé et s'il existe une jonction p-i-n dans le nanofil, celle-ci est court-circuitée par un matériau conducteur.

Décapage de la surface

On soupçonne alors l'existence d'une couche fortement dopée n à la surface du nanofil. Bien qu'en principe, la première section du nanofil doit être dopée p et la seconde faiblement dopée, leurs surfaces ont été en contact avec la phosphine gazeuse introduite lors de la croissance de la dernière section et il est donc possible que du phosphore ait diffusé dans le germanium. Cependant, étant donnée la faible diffusivité du phosphore dans le germanium à 370 °C, on s'attend uniquement à ce que seules quelques dizaines de nanomètres puissent être dopées n [46].



FIGURE 2.4 – (a et b) Image MEB de l'échantillon de croissance des nanofils, avant et après décapage de la surface. (c) Diagramme schématique de la géométrie des nanofils. (d et e) Caractéristiques courant-tension de nanofils avant décapage (trait bleu pointillé) et après (trait orange plein) en échelle linéaire (d) et logarithmique (e). (f et g) Images MEB de la tête des nanofils avant et après décapage.

On décide donc de refaire l'expérience de contact des fils en gravant au préalable environ 50 nm de leur surface. À cette fin, l'échantillon de croissance est plongé dans une solution de H_2O_2 diluée à 10 % pendant 1 min. La figure 2.4.a et 2.4.b montre des images MEB de l'échantillon de croissance avant et après cette étape de décapage.

On remarque qu'avant gravure les nanofils sont cylindriques dans leurs section n et i, mais présentent une conicité dans leur section p. Après gravure, on observe que la base des fils est plus gravée que leur sommet. Cela permet de réduire un peu la conicité de la zone p, mais affine la section de la zone i par rapport à la zone n. Le diamètre des fils dans leur section centrale est alors 150 nm, par rapport aux 240 nm à leur tête et 320 nm à leur base. La figure 2.4.c résume la géométrie des fils après gravure. Je note également que cette gravure n'entraîne pas de rugosité à la surface des fils, comme on peut le constater figure 2.4.f et 2.4.g.

On peut donc comparer la caractéristique courant-tension de ces fils avec ou sans cette étape de décapage de la surface. La figure 2.4.d présente ces courbes. On observe qu'on passe alors d'un comportement complètement résistif avant gravure à un comportement redresseur de diode. De plus, comme on peut le voir 2.4.e, les diodes ainsi obtenues ont environ deux décades de différence entre le courant à -0.5 V et à 0.5 V.

Un ajustement de courbe (*fit*) dans le domaine exponentiel de cette relation courant-tension entre 0 V et 0.35 V permet d'extraire une densité de courant de saturation de 96 mA/cm², ainsi qu'un facteur d'idéalité de 1.29. Ceci montre que le comportement de ce dispositif est proche de celui d'une diode théorique (qui aurait un facteur d'idéalité de 1).

Il est donc ainsi nécessaire de procéder à cette étape de décapage pour obtenir un comportement redresseur, et les jonctions p-i-n utilisées dans cette étude seront toutes fabriquées selon cette méthode.

2.2 Étude du dopage n des nanofils CVD

Comme nous l'avons vu dans la partie 1.3.1, une des stratégies possibles pour observer du gain dans le germanium est d'associer une déformation de l'ordre du pourcent à un très fort dopage de l'ordre de quelques 1 10^{19} cm⁻³.

Je cherche donc ici à doper le plus possible les nanofils de germanium crus par VLS en optimisant les paramètres de croissance dans la CVD.

Plusieurs stratégies sont envisageable pour doper fortement de type n les nanofils de germanium. On peut, par exemple épitaxier une coquille très fortement dopée autour d'un nanofil intrinsèque [47]. L'usage de la phosphine comme précurseur du phosphore pour leur croissance – ce qui nous intéresse ici – a déjà été démontré pour le germanium [48]. En ce qui concerne la caractérisation de leur dopage, on peut notamment citer l'usage de la spectroscopie Raman [49] ainsi que de la sonde atomique tomographique [50].

2.2.1 Influence de la température et du HCl sur la morphologie

Il existe bien entendu de très nombreux paramètres sur lesquels il est possible de jouer pour améliorer le dopage. Je choisis d'étudier les suivants :

- le flux de phosphine par rapport au flux de germane : c'est la solution a priori la plus évidente, pour doper fort, on peut augmenter le flux de précurseur des dopants;
- la température : celle-ci joue un rôle prépondérant dans tous les mécanismes de croissance, elle pourrait donc avoir un rôle ici;
- la présence de HCl : celui-ci à un rôle particulièrement important pour la géométrie des fils.

Fixons tout d'abord la température de croissance à 410 °C et les flux de germanium et de phosphine à 100 sccm. On a alors un rapport des pressions partielles de $pPH_3/pGe = 2$ %. Comparons les nanofils crus avec ou sans flux de HCl, choisi à 40 sccm.

On observe figure 2.5.a que sans HCl les nanofils croissent selon une géométrie très conique, ayant un accroissement constant de leur diamètre par rapport à leur longueur de 30 nm/ μ m. Cette conicité est causée par le dépôt latéral de matériau lors de la croissance du nanofil. Dans cette gamme de température, les vitesses de dépôt du mécanisme VLS et de la croissance 2D latérale sont du même ordre de grandeur [51].

A l'inverse, l'introduction d'un flux de HCl de 40 sccm en supplément des autres gaz mène à des nanofils possédant une géométrie cylindrique. On n'observe ainsi pas au MEB de différence de diamètre le long des nanofils – qui font 20 μ m de long – malgré la résolution d'environ 10 nm du MEB. J'estime donc l'accroissement (ou la décroissance) du diamètre par rapport à la longueur inférieure à 0.5 nm/ μ m. De plus, aucun agrégat d'or le long du fil n'est visible (figure 2.5.b).

Fixons alors maintenant le flux de HCl à 40 sccm et étudions la morphologie des fils en fonction de leur température de croissance de 370 °C à 450 °C, par pas de 20 °C. Les figures 2.5.c à 2.5.f montrent les images MEB de ces fils.

On observe alors deux régimes de croissance. Jusqu'à 410 °C, les nanofils possèdent une géométrie cylindrique, avec des diamètres à la base et au sommet identiques de 270 nm. Cette valeur semble raisonnable puisque les catalyseurs d'or faisaient 250 nm initialement. On n'observe aucune différence tant en terme de longueur, diamètre ou rugosité des surfaces entre les nanofils crus à ces températures.

Cependant, pour des températures comprises entre 430 °C et 450 °C, la morphologie est extrêmement différente. Les nanofils sont très coniques (environ 40 nm/ μ m pour les deux températures) et la croissance d'une couche 2D très épaisse entraîne une morphologie irrégulière à la base des fils. Le rugosité est de l'ordre de 100 nm et il y a plusieurs épines longues de 200 nm.

Ainsi, l'introduction de HCl permet d'obtenir des géométrie cylindriques jusqu'à la température de 410 °C.



FIGURE 2.5 – (a) Image MEB d'un nanofil de germanium cru sans HCl à 410 °C; diagramme schématique du mécanisme de croissance 2D. (b) Image MEB d'un fil cru avec les mêmes conditions, mais sous un flux de HCl de 40 sccm. L'image zoomée est prise vers le milieu du nanofil. (c, d, e, f) Images MEB de fils similaires à (b), mais crus à des températures différentes.

2.2.2 Mesures de la résistivité électrique

Il faut maintenant vérifier le dopage des nanofils. Usuellement, pour mesurer la densité de porteurs libre n, des mesures d'effet Hall sont employées. Cependant, à cause de leur taille extrêmement petite, il est très difficile d'effectuer de telles mesures sur des nanofils uniques. Je décide donc à la place de mesurer leur résistivité électrique. Dans un semi-conducteur dopé n, la résistivité s'écrit comme [35] :

$$p = \frac{1}{ne\mu} \tag{2.2}$$

Où μ est la mobilité des électrons.

En supposant que dans le nanofil la mobilité est la même que les données tabulées μ_{th} pour le germanium massif, on peut donc extraire une valeur de dopage dite *électrique* n_{el} :

$$n_{el} = \frac{1}{\rho e \mu_{th}} \tag{2.3}$$

On peut cependant supposer qu'à cause des surfaces du nanofil ainsi que des défauts cristallins que la croissance CVD peut induire, la mobilité des électrons dans les nanofils est inférieure à μ_{th} . La valeur n_{el} est donc une borne inférieure du dopage des fils.

Protocole expérimental

On mesure alors la résistivité des nanofils en utilisant la méthode 4 pointes. Les nanofils sont d'abord contactés en utilisant le procédé décrit partie 2.1.2 mais en lithographiant 4 électrodes au lieu de 2. La résistance de la section centrale est obtenue en injectant un courant variable de $-10 \ \mu$ A à 10 μ A sur les électrodes extérieures et en mesurant la tension aux bornes des électrodes intérieures (figure 2.6.a). La figure 2.6.b montre une image MEB d'un tel nanofil contacté.

Le diamètre d et la longueur L des nanofils sont alors mesurés au MEB et on obtient alors la résistivité ρ à partir de la résistance R:

$$\rho = R \frac{\pi d^2}{4L} \tag{2.4}$$

Résultats

Comparons d'abord la résistivité des nanofils en fonction de leur température de croissance pour un rapport des pressions partielles de $pPH_3/pGe = 2 \%$. Jusqu'à 410 °C, on n'observe aucune différence en terme de résistivité, celle-ci étant de 2.0 m Ω cm. Cela correspond à un dopage électrique de 7 10^{18} cm⁻³.

Au delà de 430 °C, les nanofils coniques ont une résistivité significativement plus grande, d'environ 4 m Ω cm. Étant donnée l'épaisseur de la couche 2D crue autour des fils et qui est responsable de leur géométrie conique, cette mesure électrique sonde aussi bien la coquille que le cœur VLS. Il est donc



le flux relatif de phosphine ne réduit pas la résistivité du germanium. Ce comportement est qualitativement le même pour les deux températures de croissance.

Ainsi, la valeur la plus basse de résistivité obtenue en optimisant la température et le flux de phosphine est de $2.0 \text{ m}\Omega \text{ cm}$.

2.2.3 Mesure du dopage par EDX

Deux situations peuvent alors expliquer ce résultat. Soit la concentration de dopants est effectivement 7 10^{18} cm⁻³, dans ce cas la mobilité des nanofils est la même que le matériau massif. Mais il est également possible qu'elle soit en réalité plus élevée, au prix d'une mobilité plus faible.

Avec Éric Robin, microscopiste au laboratoire LEMMA, nous avons effectué des mesures EDX de concentration atomique de phosphore. L'analyse dispersive en énergie (EDX ou EDS) est une mesure de l'énergie des rayons X émis par le matériau lorsque celui-ci est exposé au flux d'électrons du MEB. L'analyse spectrale de ces rayons X permet de révéler les raies correspondant aux transitions entre les niveaux de cœur des différents éléments entrant dans la composition du matériau étudié.

La difficulté de voir les dopants

Une mesure de l'intensité de la raie, comparée à des échantillons de référence dont la composition est connue, permet de remonter à la concentration en éléments chimiques de l'échantillon. On appelle alors cette technique l'EDX quantitatif. Le pouvoir de détection des détecteurs qui équipent la plupart des MEB est en général de quelques 0.1 %, soit dans le germanium de l'ordre de quelques 10^{19} cm^{-3} à 10^{20} cm^{-3} .

Nous avons utilisé un détecteur Bruker-AXS Flat Quad 5060F qui a l'avantage d'être formé de 4 diodes silicium en forme de haricot pouvant se placer quelques millimètres au dessus de l'échantillon à étudier. L'angle de collection pouvant alors atteindre 1.1 sr, sa sensibilité en est grandement améliorée.

J'ai donc d'abord utilisé pour la mesure EDX des échantillons au préalable contactés électriquement. Ceux-ci se trouvent donc sur un substrat de silicium recouvert d'une couche d'oxyde ou de nitrure de silicium et ces trois éléments (N, O et Si) ne se superposent pas au pics du Ge et du P dans le spectre EDX.

Entre l'échantillon et le détecteur, deux fenêtres en Mylar de 1 μ m et 6 μ m d'épaisseur ont été placées. Celles-ci jouent le double rôle de protection du détecteur contre les pics de basse énergie du carbone, de l'azote et de

l'oxygène et servent de filtre passe-haut pour les rayons X, améliorant un peu la sensibilité du détecteur pour la raie K du phosphore.

La quantification a été calibrée avec des couches de germanium dopé phosphore crues par LPCVD par Jean-Michel Hartmann au LETI. Leur concentration atomique, allant de 6.6 10^{18} cm⁻³ à 3.6 10^{20} cm⁻³ avaient au préalable été mesurée par spectroscopie de masse à ionisation secondaire (ToF-SIMS) [52].

Homogénéité du dopage



FIGURE 2.7 – (a) Spectre EDX d'un nanofil non dopé (en orange) et dopé phosphore (en bleu); le graphique intérieur est une vue zoomée autour du pic du phosphore à 2.0 keV. (b) Rapport entre les spectres dopés et non dopés, utilisé pour la quantification. (c) Mesure de la concentration en phosphore, le long d'un nanofil contacté électriquement et image MEB dudit fil. (d) Concentration en phosphore mesurée à 3 kV, 4 kV et 6 kV d'un fil VLS et d'une référence cœur-coquille.

La figure 2.7.a montre le spectre EDX de deux nanofils crus à 370 °C avec 40 sccm de HCl. L'un d'entre eux a été cru avec un rapport de pression partielle de $pPH_3/pGe = 2 \%$ tandis que l'autre n'a pas été exposé aux dopants. Les deux spectres ont une forme très similaire et se superposent quasiment. Ceci est très pratique pour isoler la contribution du phosphore qui est minuscule par rapport à celle du germanium. En zoomant autour de la position de la raie K du phosphore, à 2.0 keV, on observe qu'une contribution est visible sur l'échantillon dopé, mais pas sur l'échantillon non dopé. On attribue donc cette différence à la raie du phosphore et en normalisant le spectre dopé par rapport au spectre non dopé (figure 2.7.b), cette contribution apparaît clairement.

On peut donc mesurer l'intégrale de ce pic et la comparer aux échantillons de référence. À 4 kV de tension d'accélération des électrons, la sensibilité de la technique est estimée à 1 10^{18} cm⁻³ pour deux heures d'intégration. Pour ce fil, la concentration atomique en phosphore a été mesurée à $6.6 \pm 1.7 \ 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Nous avons d'abord effectué une mesure à différentes positions le long d'un fil cru à 370 °C avec $pPH_3/pGe = 2\%$ et les résultats sont présentés figure 2.7.c. Aucune variation significative de concentration n'a été observée entre les points près de la tête, au milieu ou près du pied du fil. Cela implique que l'intégration du phosphore dans le fil se fait par le catalyseur d'or dans le cadre du mécanisme VLS plutôt que par diffusion des dopants *via* les surfaces.

Si le mécanisme principal d'intégration était ce dernier, on pourrait s'attendre soit à ce que le germanium soit saturé en phosphore, soit que la quantité de phosphore incorporé soit une fonction croissante de l'exposition à la phosphine. Or, la solubilité du phosphore dans le germanium est au delà de 7 10^{18} cm⁻³ et nous avons observé des concentrations bien plus grandes dans les nanofils cœur-coquille. Le germanium n'est donc pas saturé en phosphore. De plus, l'homogénéité axiale du fil implique que la concentration en phosphore ne dépend pas – du moins dans la limite de sensibilité de notre technique d'analyse – du temps d'exposition à la phosphine. Le dopage près de la tête des fils devrait être plus faible que près du pied, ce qui n'est pas le cas.

Nous avons ensuite sondé la distribution radiale de dopants en effectuant ces mesures à différentes tension d'accélération des électrons. Plus la tension est grande, plus les électrons excitent profondément la matière. La formule de Castaing a été utilisée pour estimer la profondeur maximale d'ionisation du phosphore par le faisceau d'électron. Pour 3 kV, 4 kV et 6 kV, celle-ci est de 33 nm, 80 nm et 136 nm.

Afin de vérifier la validité de la technique, on mesure d'abord un nanofil de référence possédant une cœur peu dopé et une coquille extrêmement dopée. Des nanofils ont été crus en utilisant la même recette que pour le fil précédent, mais en interrompant la croissance axiale en coupant le flux de PH_3 et de HCl tout en diminuant graduellement le flux de GeH_4 pour encapsuler le

catalyseur d'or. La croissance 2D de la coquille est ensuite effectuée à 550 °C avec un flux de 30 sccm de GeH_4 et 100 sccm de PH_3 .

On observe ainsi à 3 kV que cette couche 2D est très riche en phosphore (1.8 10^{20} cm⁻³), comme on peut le voir figure 2.7.d. Lorsque la tension d'accélération est augmentée, la valeur mesurée de concentration en phosphore diminue à 7.2 10^{19} cm⁻³ puis 3.2 10^{19} cm⁻³ à 4 kV et 6 kV. Ceci est le signe qu'une part de plus en plus grande du volume sondé est le cœur faiblement dopé. Il est donc possible d'observer des inhomogénéités radiales de cette manière.

Nous avons donc effectué cette expérience pour le fil VLS sans coquille et n'avons pas observé de variation significative du dopage avec la profondeur. On en conclut que ces fils n'ont pas de fortes inhomogénéités de concentration en fonction de la profondeur. Il convient cependant de noter qu'étant donné que les mesures ne sont que légèrement au dessus des seuils de sensibilité, une possible variation de dopage de quelques 10^{18} cm⁻³ ne serait pas à exclure.

Estimation de la mobilité

On dispose donc d'une mesure de la résistivité électrique ρ et de la concentration atomique en phosphore [P] sur le même nanofil. La résistivité peut s'écrire :

$$\rho = \frac{1}{ne\mu} \tag{2.5}$$

De plus, en l'absence d'autres éléments dopants, la concentration atomique [P] est nécessairement supérieure au dopage n du fil. On peut donc écrire, avec $0 \le \alpha \le 1$:

$$n = \alpha[P] \tag{2.6}$$

Par conséquent, la mesure EDX du dopage phosphore fournit une borne supérieure du dopage du nanofil. On a donc :

$$n_{el} = \frac{1}{\rho e \mu_{th}} \le n \le [P] \tag{2.7}$$

Or, comme $n_{el} = 7 \pm 1 \ 10^{18} \text{ cm}^{-3} \approx [P] = 6.6 \pm 1.7 \ 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, on peut donc en déduire que $\mu \approx \mu_{th}$ et que $\alpha \approx 1$.

Une estimation de la mobilité à partir de la résistivité et de la concentration atomique en phosphore (en supposant $\alpha = 1$) donne une valeur de $470 \pm 120 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, en très bon accord avec la valeur théorique pour du germanium massif dopé à 6.6 10^{18} cm^{-3} , qui est 480 cm² V⁻¹ s⁻¹ [53].

2.2.4 Conclusion

A première vue, on pourrait considérer ce résultat comme décevant. La valeur maximale de dopage électrique atteinte est de $7 \pm 1 \ 10^{18} \ \text{cm}^{-3}$. On note que celle-ci est proche – mais en dessous – de la limite de solubilité du phosphore dans le germanium à 370 °C, qui est 1.2 $10^{19} \ \text{cm}^{-3}$ [54]. D'après les estimations de gain de la partie 1.3.1, cette valeur est très en dessous de ce qui est nécessaire pour pouvoir observer du gain pour une contrainte uniaxiale ou biaxiale selon [111].

Cependant, les estimations de la mobilité dans les nanofils sont très encourageantes. Une des difficultés majeures de la fabrication de dispositifs à nanofil est de conserver des performances similaires aux matériaux massifs, mais à l'échelle nanométrique. Le fait que la mobilité soit proche de celle attendue implique que ni le mécanisme VLS en lui-même, ni l'éventuelle incorporation d'or dans le fil, ni la présence de surface n'affectent significativement le transport électrique. Cet particularité pourrait ouvrir d'éventuelles applications des nanofils en micro-électronique par exemple, malgré la présence du catalyseur d'or.

2.3 Contrainte uniaxiale dans les nanofils

J'étudie maintenant l'influence de la déformation sur la structure de bande des nanofils de germanium. Ainsi, le but est de réussir à déformer le plus possible un fil unique de germanium.

Les nanofils VLS croissent selon la direction cristalline [111]. Par conséquent, les contraintes uniaxiales et biaxiales selon cet axe sont les plus faciles à obtenir. Les travaux de Quentin Benoît à la Guillaume, doctorant à SiNaPs avant moi s'étaient attachés à contraindre les fils biaxiallement, je choisis donc d'étudier la contrainte uniaxiale.

Bien que cette configuration ne soit *a priori* pas la plus favorable pour le gain optique, il existe une controverse relative à la possibilité ou non d'obtenir un gap direct lorsque l'on contraint en uniaxial [111]. Nous avons vu que la théorie des potentiels de déformation prédit l'impossibilité d'un gap direct. Cependant, certains calculs prédisent des comportements fortement différents de cette théorie, tant pour le gap direct que le gap indirect. Ainsi, le passage au gap direct pourrait être également à 1.05 % [55] ou encore à 4.2 % [56].

2.3.1 Mise en contrainte des nanofils

L'idée générale derrière le procédé de mise en contrainte uniaxiale des nanofils est d'attraper chaque bout du fil et de tirer aussi fort que possible. Le fil étant micrométrique, on choisit d'utiliser un procédé de micro-fabrication en salle blanche pour réaliser cette tache.



FIGURE 2.8 – (a à f) Illustration du procédé de micro-fabrication utilisé pour contraindre un nanofil de germanium (en vert). La couche de nitrure contrainte est en violet, la couche d'oxyde de silicium en rose et les contacts métalliques en jaune. (g) Image MEB d'un nanofil contraint par ce procédé.

La contrainte emmagasinée dans une couche de nitrure de silicium déposée sur un substrat de silicium par LPCVD est utilisée pour mettre mécaniquement en tension un nanofil. Pour ce faire, un micro-dispositif formé d'un nanofil électriquement contacté ancré sur deux bras suspendus de nitrure de silicium est réalisé.

Tout d'abord, une couche de 20 nm de HfO_2 est déposée par ALD sur le substrat de croissance (figure 2.8.a). Le rôle de cette couche est de protéger le nanofil de germanium des différentes étapes de gravure de ce procédé.

Ces nanofils sont ensuite déposés par *sonication* sur le substrat receveur contenant la couche de nitrure (figure 2.8.b).

La contrainte de la couche est au préalable déterminée en mesurant au profilomètre la courbure du substrat. On utilise la formule de Stoney, qui lie la courbure K du substrat à la contrainte σ_c de la couche [57] :

$$\sigma_c = \frac{E_s}{1 - \nu_s} \frac{t_s^2 K}{t_c} \frac{K}{6} \tag{2.8}$$

Où E_s et ν_s sont le module de Young et le coefficient de Poisson du substrat, t_s est l'épaisseur du substrat et t_c celle de la couche. La valeur ainsi obtenue est 1.3 ± 0.1 GPa, en bon accord avec les données de la littérature pour une couche de nitrure de silicium stœchiométrique déposée par LPCVD [58].

On rend ensuite les nanofils solidaires de la couche de nitrure en déposant par PECVD une couche de 100 nm d'oxyde de silicium. Ce matériau est choisi pour sa forte résistance mécanique et sa facilité à la gravure par RIE.

Il s'agit ensuite de contacter électriquement le nanofil. Une étape de lithographie optique avec la résine négative ma-N 2410 est d'abord utilisée pour définir le motif. La résine est déposée par *spin-coating* à 2000 rpm au lieu des 3000 rpm recommandés par le fabricant pour l'épaissir un peu. Elle est exposée 8.0 s et développée 60 s. Le fil est ensuite dénudé par gravure IBE pendant 65 min (200 W, 2.4 sccm de Ar) sur une machine Plassys MU400. Cela grave la couche d'oxyde de silicium ainsi que le HfO_2 , mais n'élimine pas totalement le fil de germanium. Une couche de 40 nm de chrome et 110 nm d'or est ensuite déposée aux endroits non recouverts de résine (procédé de *lift-off*).

La mise en contrainte proprement dite est ensuite réalisée. Le motif de lithographie est ensuite lithographié, en utilisant le même procédé que pour les contacts, et consiste en deux bras tracteurs de part et d'autre du nanofil. Les couches d'oxyde et de nitrure de silicium sont gravées par RIE sur une Oxford Plasmalab 100 (figure 2.8.e), puis avec une recette différente est gravé isotropiquement le substrat silicium sous les bras tracteurs (figure 2.8.f). Le tableau 2.1 récapitule les paramètres de gravure de ces matériaux.

Les bras tracteurs font 5 μ m de large et l'espacement entre les deux bras est de 6 μ m, afin que la zone intrinsèque de 3 μ m de long soit entièrement déformée.

Ainsi, lorsque la structure est libérée lors de la dernière étape de RIE, on permet aux bras tracteurs en nitrure de relaxer leur contrainte. Le nanofil étant ancré entre les deux bras et sa section étant très faible par rapport à celle des bras tracteurs, son élongation est dictée par la longueur des bras. Si on écrit L_{bras} la longueur du bras et ΔL_{bras} son élongation, on a alors :

| TABLE 2.1 – Recett | es de gravures | RIE |
|--------------------|----------------------|-----|
| Matériau gravé | SiO_2 et Si_3N_4 | Si |
| Puissance RIE (W) | 10 | 4 |
| Puissance ICP (W) | 500 | 800 |
| Pression (mTorr) | 30 | 20 |
| SF_6 (sccm) | — | 100 |
| O_2 (sccm) | 5 | _ |
| CF_4 (sccm) | 25 | - |
| Ar (sccm) | — | 50 |

$$\frac{\Delta L_{bras}}{L_{bras}} = \varepsilon_{SiN} = \frac{\sigma_{SiN}}{E_{SiN}} \tag{2.9}$$

Où E_{SiN} est le module de Young du nitrure de silicium. L'élongation du nanofil étant fixée par celle des bras tracteurs, on peut alors écrire :

$$\varepsilon_{fil} = \frac{\Delta L_{fil}}{L_{fil}} = -\frac{2\Delta L_{arm}}{L_{fil}} = -2\frac{\sigma_{SiN}L_{bras}}{E_{SiN}L_{fil}}$$
(2.10)

Il est donc possible d'imposer aux nanofils des élongations différentes en ne changeant que le paramètre L_{bras} .

2.3.2 Mesure du gap direct par spectroscopie de photocourant

Ce procédé permet donc de déformer des nanofils. Il faut maintenant mesurer l'effet que cette déformation peut avoir sur la structure de bande du germanium.

Je choisis d'effectuer une expérience de spectroscopie de photocourant. Le principe est de mesurer le courant généré par une jonction p-i-n dans le nanofil contraint en fonction de la longueur d'onde de la lumière. On peut montrer que pour un cylindre faiblement absorbant (voir discussion en annexe B), l'énergie absorbée W_a est proportionnelle au coefficient d'extinction κ . On a alors le coefficient d'absorption α :

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \propto \frac{W_a}{\lambda} \tag{2.11}$$

Par conséquent, en supposant que la génération de paires électrons-trous est le mécanisme principal d'absorption dans le matériau, le photocourant i s'écrit :

$$i \propto \frac{W_a}{\lambda} \propto \alpha$$
 (2.12)

Ainsi, mesurer le photocourant généré par le nanofil est une mesure directe – mais non absolue – du coefficient d'absorption α .

Au voisinage de l'énergie du gap direct du germanium, dans l'approximation de bandes paraboliques, le coefficient d'absorption prend la forme suivante [35] :

$$\alpha = K\sqrt{E - E_g} \tag{2.13}$$

Où K est un coefficient de proportionnalité et E_g est la valeur du gap direct.

Il est donc possible, en mesurant le photocourant généré en fonction de la longueur d'onde et en effectuant une régression à proximité du seuil d'absorption, d'y extraire la valeur du gap direct.

Banc de mesure optique et principe

Pour effectuer cette mesure, j'ai, sur la base d'un spectromètre de photocourant préexistant au laboratoire, monté un banc de mesure adapté aux gammes spectrales d'intérêt ($1.2 \ \mu m$ - $1.9 \ \mu m$) pour l'étude du germanium déformé.

La lumière est émise par une lampe xénon à arc, choisie pour sa brillance parmi les plus élevées pour une source non cohérente. Celle-ci est ensuite rendue monochromatique par un réseau de 900 traits/mm, centré à 1.5 μ m. Un filtre passe-long à 900 nm permet de couper la lumière visible diffractée par le second ordre. La lumière est ensuite focalisée sur l'échantillon à mesurer grâce à un objectif Cassegrain, choisi pour son achromaticité. La taille du spot lumineux est d'environ 20 μ m de large. Enfin, une lame séparatrice est placée sur le trajet de la lumière pour y insérer un microscope d'alignement formé d'une caméra CCD et d'une lampe d'éclairage. La figure 2.9 montre une photographie et un schéma de ce montage.

Le courant est ensuite collecté *via* une station sous pointes et est amplifié par une détection synchrone équipée d'un préamplificateur trans-impédance de 10^8 V/A. Cette dernière est déclenchée par un *chopper* mécanique ouvrant et fermant le chemin optique à la fréquence de 12 Hz.

Mesure du gap direct

Pour la mesure du spectre de photocourant d'un nanofil unique, je procède en plusieurs étapes. Tout d'abord, le spectre brut I_{raw} du nanofil est mesuré.



FIGURE 2.9 – (a) Photographie du banc de spectroscopie de photocourant. (b) Schématique simplifiée du banc.

Celui-ci dépend de la réponse spectrale des différentes optiques et surtout de la lampe, qui a des raies de fluorescence très intenses dans l'infra-rouge. Dans un deuxième temps, la réponse en photocourant I_{ref} d'une photodiode en InGaAs est mesurée. Celle-ci peut couvrir la gamme de longueur d'onde 1.0 µm-2.6 µm et sa réponse R_{ref} est fournie par le fabricant. On normalise alors le spectre de photocourant du nanofil par celui de référence :

$$I_{norm} = I_{raw} \frac{R_{ref}}{I_{ref}} \tag{2.14}$$

La figure 2.10 trace le spectre normalisé I_{norm} en fonction de la longueur d'onde. Les irrégularités observées à 1150 nm et 1220 nm sont dues à des raies intenses de la source qui sont difficiles à normaliser exactement à cause de leur finesse.



FIGURE 2.10 – Spectre normalisé de photocourant d'un nanofil non déformé.

On y observe clairement le seuil d'absorption à 0.80 eV. Cependant, ce spectre est modulé par la réponse optique due à la géométrie du nanofil. On peut en effet voir un pic de résonance entre 1100 nm et 1200 nm.

Pour extraire le coefficient d'absorption α nécessaire à une détermination précise du gap direct, ce spectre est normalisé par la réponse optique calculée d'un nanofil de germanium (avec éventuellement sa coquille de HfO₂). On utilise la méthode de la matrice de transfert, appliquée à la théorie de Mie de la diffusion par un cylindre. Une discussion de ce calcul se trouve en annexe B.

Avec ce spectre éliminé des influences de la lampe et de la réponse optique du nanofil, je peux donc effectuer une régression affine de α^2 en fonction de l'énergie E pour y extraire le gap direct E_q .

Résultats

En effectuant cette mesure sur des fils contraints de longueurs de bras tenseur L_{bras} différentes, on obtient un seuil d'absorption qui se décale vers le rouge, comme observé figure 2.11.

Le tableau 2.2 donne les longueurs d'onde du seuil d'absorption issues de cette régression.

On observe alors que l'application de la contrainte par les bras tenseurs a un effet direct sur la position du gap direct dans les nanofils. Cependant,



FIGURE 2.11 – Spectres de photocourant normalisés par la réponse du nanofil d'un fil de germanium non contraint (cercles bleus) ; spectres de photocourant de fils contraints, pour une longueur de bras L_{bras} croissante, montrant un décalage spectral jusqu'à 1700 nm (carrés oranges, triangles verts et losanges rouges). Les traits pointillés correspondent à une régression affine.

| | nos par spectros |
|--------------|--------------------------|
| Larm | hc/E_g |
| _ | $1560\pm20~\mathrm{nm}$ |
| $3 \ \mu m$ | $1610\pm32~\mathrm{nm}$ |
| $6 \ \mu m$ | $1633\pm25\;\mathrm{nm}$ |
| $15 \ \mu m$ | $1700\pm20~\mathrm{nm}$ |

TABLE 2.2 – Gaps directs mesurés par spectroscopie de photocourant

à cause de la levée de dégénérescence entre la bande de trous lourds et celle de trous légers, on peut se demander quelle transition est mesurée ici.

Afin de maximiser le couplage entre l'onde incidente et le fil, la lumière est polarisée de tel sorte à ce que son champ électrique soit orienté dans l'axe du fil, afin de maximiser son absorption. Une mesure pour la polarisation orthogonale donne en effet environ 10 fois moins de signal dans cette gamme de longueur d'onde et la mesure du gap est donc impossible, en accord avec la théorie de Mie.

Le champ électrique est donc orienté dans l'axe de la contrainte. Comme nous l'avons vu dans la partie 1.3.2, seule la transition de la bande de conduction à la bande de trous légers peut se coupler avec cette polarisation. C'est donc ce gap qui est mesuré ici.

De la possibilité d'un photocourant par une jonction Schottky

Comme vu précédemment, le caractère redresseur de la caractéristique courant-tension est le signe qu'une jonction est présente dans le nanofil. Cependant, on ne peut pas *a priori* exclure la possibilité que les contacts entre le métal et le nanofil forme une jonction Schottky qui soit responsable du photocourant ainsi mesuré.

Cependant, si tel était le cas, la zone de déplétion d'une telle jonction se trouverait près des contacts métalliques, au sein du bras tracteur, dans une région où le germanium n'est pas déformé car le fil est solidaire du substrat à cause du SiO_2 . Le fait que le seuil d'absorption se décale vers les grandes longueurs d'onde est le signe que la zone active de la jonction se trouve dans la zone contrainte entre les deux bras. Le courant enregistré est donc bien généré par la jonction p-i-n due au dopage du fil.

2.3.3 Mesure de la déformation par diffraction de rayons X

Tandis que la spectroscopie de photocourant est en mesure de déterminer le gap direct des nanofils contraints, il faut mesurer leur déformation. Plusieurs techniques permettent de mesurer les déformations dans les semiconducteurs :

- la spectroscopie Raman : il s'agit certainement de la technique la plus couramment employée grâce à sa simplicité de mise en œuvre. Cependant, cette mesure n'est pas du tout directe, et dépend de constantes du matériau qui rajoutent une inconnue au problème;
- la microscopie électronique en transmission : en observant « directement » les atomes, on peut mesurer leur état de déformation. Il faut toutefois que le substrat soit transparent aux électrons et soit donc localement d'épaisseur nanométrique;
- la diffraction de rayons X : très courante pour mesurer l'état de déformation de pleines plaques, elle est beaucoup plus difficile à

l'échelle nanométrique.

C'est cette dernière qui nous intéresse ici. En utilisant comme source de rayons X une ligne de lumière synchrotron, il est possible de focaliser le faisceau à une échelle sub-micrométrique et de mesurer l'état de déformation d'un fil unique.

C'est en collaboration avec Samuel Tardif et François Rieutord du laboratoire NRS que j'ai donc pu mesurer l'état de déformation des nanofils sur la ligne BM32 à l'ESRF.

La diffraction Laue à l'ESRF

Dans cette expérience, le faisceau de rayons X, qui est polychromatique, est d'abord focalisé sur l'échantillon. Le spot de focalisation fait environ 300 nm de diamètre et nous le centrons sur le nanofil à étudier. Le nanofil est aligné en mesurant la raie K de la fluorescence du germanium sur un détecteur.

L'échantillon fait un angle de 40° et le détecteur 90° par rapport au faisceau. Le motif de diffraction de l'échantillon étudié est ainsi mesuré sur le détecteur 2D. La figure 2.12 est une photographie du montage expérimental.



FIGURE 2.12 – Photographie de l'expérience de diffraction de rayons X. Le faisceau issu de l'aimant de courbure vient de la droite.

La figure 2.13 montre une image de diffraction ainsi obtenue. On observe que le signal causé par les pics de diffraction du substrat silicium est plusieurs ordres de grandeur plus intense que celui dû au nanofil, ce qui est logique étant donnée la différence de volume sondé entre les deux matériaux. Grâce à leurs directions cristallines très différentes, les pics de diffraction du substrat et du nanofil ne se recouvrent pas. Le substrat est orienté selon un plan (100) tandis que le nanofil est orienté selon une facette (110).



FIGURE 2.13 – Motif de diffraction d'un nanofil de germanium contraint. Les carrés rouges encadrent les pics de diffraction dus au nanofil de germanium tandis que les cercles bleus encadrent les pics du substrat en silicium.

Du cliché de diffraction présenté figure 2.13, on peut extraire la structure cristalline du nanofil en utilisant la suite logicielle LaueTools [59]. Étant insensible à la déformation hydrostatique, la diffraction Laue nous permet de mesurer la composante déviatorique ε_d de la déformation, qui s'écrit :

$$\varepsilon_d = \varepsilon - \frac{1}{3} Tr(\varepsilon)$$
 (2.15)

De ce tenseur déviatorique, on peut obtenir le tenseur complet de déformation en faisant l'hypothèse que la contrainte σ est uniaxiale dans le nanofil. En définissant σ_0 la contrainte selon [111], les composantes du tenseur de contrainte valent $\sigma_0/3$ et on peut alors résoudre les composantes de la déformation par la loi de Hooke :

$$\frac{1}{3} \begin{pmatrix} \sigma_0 \\ \sigma_0 \\ \sigma_0 \\ \sigma_0 \\ \sigma_0 \\ \sigma_0 \\ \sigma_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ 2\varepsilon_{yz} \\ 2\varepsilon_{xz} \\ 2\varepsilon_{xy} \end{pmatrix}$$
(2.16)

En particulier, on peut en extraire la déformation longitudinale qui s'écrit :

$$\varepsilon_{\parallel} = \frac{S_{11} + 2S_{12} + S_{44}}{S_{11} + 2S_{12}} \varepsilon_{xx} \tag{2.17}$$

Nous pouvons de plus partiellement vérifier notre hypothèse en s'assurant que $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz}$ et $\varepsilon_{yz} = \varepsilon_{xz} = \varepsilon_{xy}$. La variabilité entre ces paramètres donne ainsi une estimation de l'erreur de cette mesure, d'environ 0.1 %.

La tableau 2.3 résume les mesures obtenues pour les nanofils étudiés. Le procédé de mise en contrainte des nanofils m'a donc permis d'obtenir une déformation longitudinale selon [111] de 1.48 ± 0.1 %.

TABLE 2.3 – Déformations longitudinales et composantes du tenseur déviatorique mesurées par diffraction de rayons X. ε_{\parallel} est déduit des composantes non diagonales du tenseur déviatorique.

| L_{arm} | ε_{\parallel} | ε_{dxx} | ε_{dyy} | ε_{dzz} | ε_{dxy} | ε_{dxz} | ε_{dyz} |
|--------------|---------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| _ | $-0.08 \pm 0.1 \%$ | 0.00 | -0.01 | -0.02 | -0.05 | -0.02 | -0.02 |
| $3 \ \mu m$ | $0.68 \pm 0.1~\%$ | -0.02 | 0.12 | -0.10 | 0.31 | 0.24 | 0.24 |
| $6 \ \mu m$ | $0.89 \pm 0.1~\%$ | 0.09 | -0.13 | 0.05 | 0.33 | 0.34 | 0.33 |
| $15 \ \mu m$ | $1.48 \pm 0.1 \ \%$ | 0.00 | -0.02 | 0.01 | 0.69 | 0.51 | 0.48 |

On peut comparer ces déformations à celles attendues en considérant la contrainte du nitrure de silicium. En appliquant la formule 2.10, et en prenant $\sigma_{SiN} = 1.3 \pm 0.1$ GPa, $L_{fil} = 10 \ \mu\text{m}$, $L_{bras} = 15 \ \mu\text{m}$ (pour le plus déformé) et $E_{SiN} = 300 \pm 100$ GPa [60], on obtient $\varepsilon_{\parallel} = 1.3 \pm 0.6 \%$. Cette valeur est en bon accord avec la valeur mesurée, cependant, la grande variabilité sur le module de Young du nitrure, qui dépend énormément des conditions de dépôt, ne permet pas d'estimer plus précisément la déformation.

Comparaison avec le photocourant

La mesure de déformation permet alors de pouvoir tracer le gap direct mesuré par spectroscopie de photocourant en fonction de la déformation longitudinale, et celle-ci est présentée figure 2.14. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur statistique obtenue à partir de la régression linéaire du spectre de photocourant.

De plus, l'énergie théorique est tracée, d'après la théorie des potentiels de déformation, pour la transition directe entre la bande de conduction en Γ et la bande de trous légers pour une contrainte uniaxiale selon [111]. On remarque, aux barres d'erreur près sur la mesure de photocourant, un très bon accord avec cette théorie. On peut donc en conclure que dans la gamme



FIGURE 2.14 – Spectroscopie de photocourant comparée à la mesure de déformation par diffraction de rayons X. La ligne continue orange est la valeur théorique obtenue par la théorie des potentiels de déformation.

de déformation 0-1.5 %, les potentiels de déformation décrivent correctement le comportement de cette transition.

Limitations du procédé

La déformation maximale atteinte avec cette technique est 1.48 ± 0.05 %. En théorie, il serait possible d'obtenir plus en fabriquant des bras tracteurs plus longs.

La figure 2.15 montre une image MEB d'un fil pour une longueur de bras supérieure à 15 μ m. On y observe qu'en son centre, le fil est beaucoup plus transparent. Une analyse EDX révèle que seule la coquille de HfO₂ est encore présente. Le nanofil de germanium s'est donc fait graver lors de la libération de la structure.

Ce phénomène n'est observé que pour des structures fortement contraintes. On en déduit donc qu'il est dû à la rupture mécanique d'un des matériaux. Mon hypothèse est que lors de la gravure du silicium pour libérer la structure de mise en contrainte, la forte contrainte uniaxiale imposée sur la structure cœur-coquille induit une fracture du HfO_2 – et éventuellement du fil de germanium. Le masque dur étant ainsi rompu, les


FIGURE 2.15 – (En haut) Image MEB d'un fil « trop contraint » montrant l'évidage de la coquille. (En bas) Schéma explicatif des étapes d'évidage selon l'hypothèse de la craquelure de la coquille.

ions réactifs de la recette de gravure pénètrent jusqu'au germanium, évidant le nanofil à partir du point de craquelure. La figure 2.15 schématise les étapes qui pourraient mener à cette observation.

Une autre observation qui vient corroborer cette hypothèse est celle de l'influence du matériau de la coquille. Les premières fabrications de nanofils tendus étaient réalisée à partir d'alumine Al_2O_3 , déposée par ALD. La mesure de diffraction de rayons X n'a pas été effectuée sur ces fils. Cependant, d'après les expériences de photocourant, la déformation maximale atteinte avec ce matériau était autour de 1.0 %, au lieu des 1.5 % atteints avec le HfO₂. Une solution pour améliorer d'avantage le procédé de mise en tension des nanofils serait ainsi de tester divers matériaux afin de sélectionner le plus résistant mécaniquement.

2.4 Conclusion

En conclusion, la croissance de jonctions p-i-n axiales dans des nanofils de germanium m'a permis d'effectuer une mesure de l'énergie de la transition entre la bande de conduction en Γ et la bande de trous légers par spectroscopie de photocourant, pour des nanofils contraints par un procédé de micro-fabrication.

La diffraction de rayons X à l'ESRF m'a permis de mesurer la déformation longitudinale dans les nanofils, qui s'élève à 1.5 %, ce qui serait, d'après les calculs suffisant pour obtenir du gain optique à très fort dopage (proche de $1 \ 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). La comparaison entre la déformation et le gap mesuré m'a permis d'établir que la théorie des potentiels de déformation donnait une bonne représentation du gap direct dans cette gamme de déformation.

Cependant, le niveau de dopage atteint par le mécanisme Vapeur-Liquide-Solide ne s'élève qu'à 7 10^{18} cm⁻³, ce qui est insuffisant pour l'approche déformation-dopage. À la vue des possibilités de mise en contrainte du germanium, je décide alors d'essayer l'approche déformation pure; pour cela, je dois d'abord fabriquer des poutres selon [100].

Les résultats de ce chapitre font l'objet des publications suivantes :

- <u>K. Guilloy</u>, N. Pauc, A. Gassenq, P. Gentile, S. Tardif, F. Rieutord, V. Calvo, Tensile Strained Germanium Nanowire Measured by Photocurrent Spectroscopy and X-ray Microdiffraction, *Nano Lett.*, **2015**, *15* (4), pp 2429 – 2433.
- <u>K. Guilloy</u>, N. Pauc, P. Gentile, E. Robin, V. Calvo, Uniform Phosphorus Doping of Untapered Germanium Nanowires, *soumis à Nanotechnology*.

Chapitre 3

Contrainte selon 100, le cas des membranes GeOI

Résumé

Après une brève introduction du concept de substrat GeOI, le procédé d'amplification de la déformation résiduelle est présenté. Deux techniques de mesure de la déformation sont employées : la spectroscopie Raman et la micro-diffraction Laue. Une déformation de 4.9 % en contrainte uniaxiale et de 1.9 % en contrainte biaxiale sont obtenues. Cependant, dans le cas uniaxial, le décalage induit par la déformation en spectroscopie Raman s'avère ne pas être une fonction linéaire de la déformation, ce qui implique que certains travaux publiés dans la littérature surévalueraient leurs déformations. Une étude de photoluminescence et d'électro-absorption de ces objets est ensuite effectuée sur un micro-spectromètre FTIR construit sur mesure pour l'expérience. Cette dernière aboutit à une mesure précise de la dépendance en contrainte uniaxiale du gap direct pour laquelle la théorie des potentiels de déformation montre ses limites pour modéliser les résultats.

Dans le cadre de l'approche déformation seule, le défi principal est l'obtention du niveau de déformation colossal requis pour s'approcher, voire atteindre, le germanium à gap direct. Comme nous l'avons vu dans la partie 1.3.1, les valeurs à considérer pour obtenir un gain optique sont de l'ordre de 1.5 % de déformation biaxiale ou 3 % en uniaxial. De plus, il faut absolument contraindre en appliquant le moins de cisaillement possible, afin d'éviter la levée de dégénérescence entre les différentes bandes de conduction en L qui sont préjudiciables à l'obtention du gap direct. Seules les contraintes uniaxiales et biaxiales selon 100 (ou toute combinaison linéaire de ces deux situations) sont donc admises.

Un autre matériau est donc nécessaire pour atteindre ces déformations.

Une grande opportunité qui s'est ouverte pendant ma thèse a été la création du projet « Phare Photonique : Laser Germanium » entre la DSM et la DRT du CEA. Cela m'a permis d'avoir accès à des substrats de germanium sur isolant, dits GeOI, matériau idéal pour la réalisation de cette étude.

Mon but est ainsi de réaliser une étude similaire à celle des nanofils, à savoir la mesure du gap direct en fonction de la déformation, en étudiant la contrainte selon [100].

3.1 L'approche poutre GeOI de la déformation

3.1.1 Le germanium sur isolant

Un substrat GeOI est un substrat pour lequel une couche monocristalline de germanium repose sur un isolant, lui-même sur un substrat silicium. L'intérêt de ce type de substrat par rapport à une couche simplement épitaxiée est de s'affranchir de la présence d'une forte densité de dislocations à l'interface entre le germanium et le silicium. À cause de la différence de paramètre de maille (5.431 Å pour le Si et 5.658 Å pour le Ge [61]), les 100 premiers nanomètres d'une couche épitaxiée de germanium proche de l'interface sont fortement disloqués.

L'astuce du GeOI est de transférer le dessus – de bonne qualité – de la couche sur un substrat receveur. Dans le cadre de cette étude, ces substrats sont fabriqués au LETI en utilisant le procédé Smart CutTM.

Une couche de germanium est d'abord crue par épitaxie sur un substrat silicium (figure 3.1.a). Une couche d'oxyde de silicium est déposée sur ce substrat donneur qui subit ensuite une implantation hydrogène afin de définir un plan de rupture. Ce substrat donneur est ensuite collé à un substrat receveur (figure 3.1.b) de silicium oxydé. La structure est ensuite fracturée de sorte à ne laisser que quelques centaines de nanomètres de germanium sur le substrat receveur (figure 3.1.c). Le substrat résultant est formé d'une couche de germanium, sans l'interface avec le silicium, sur une couche d'oxyde d'un substrat silicium (figure 3.1.d).

La figure 3.1.e montre une image TEM d'une couche de germanium crue sur silicium, dans laquelle les dislocations à l'interface sont très visibles. À l'inverse, pour un GeOI, aucune dislocation n'est apparente : figure 3.1.f.

Dans le cadre de l'étude du germanium déformé, la faible densité de dislocation a un double avantage. D'une part, le déplacement de dislocations existantes peuvent servir à une relaxation plastique du matériau et peuvent être aussi le point de départ d'une rupture. Avoir un matériau avec une faible densité de défauts permet potentiellement de le déformer d'avantage. De plus,



FIGURE 3.1 – (a à d) Illustration simplifiée du procédé de fabrication des substrats GeOI. (e ou f) Image TEM (LETI) d'une couche de germanium crue sur le silicium d'un SOI (e) et de la couche de germanium d'un GeOI (f).

pour la réalisation d'un éventuel laser germanium, une longue durée de vie des porteurs est nécessaire pour pouvoir inverser la population et il faut donc éviter les défauts qui peuvent fournir des mécanismes de recombinaison.

3.1.2 Amplification de la déformation résiduelle

À partir de la déformation résiduelle de la couche de germanium qui est due à la différence entre les coefficients de dilatation thermique du germanium et du silicium, je choisis d'utiliser l'approche d'amplification de la déformation telle que discutée en introduction.

Le principe est similaire à celui pour contraindre les nanofils. Cependant, le germanium joue ici le double rôle de matériau à étudier et de bras tenseur. En gravant d'un bloc dans la couche de germanium la forme des bras et du fil, on peut ensuite graver la couche sacrificielle d'oxyde de silicium. En libérant ainsi la structure, on permet au germanium des bras de relaxer, ce qui redistribue la contrainte au niveau de la zone d'intérêt.

Procédé de mise en contrainte

Pour déformer le germanium des GeOI, on utilise donc un procédé de micro-fabrication en salle blanche.



FIGURE 3.2 – (a) Schématique du procédé de fabrication des ponts contraints. (b) Image MEB d'un pont contraint suspendu en GeOI.

Un masque dur de 10 nm d'aluminium est d'abord déposé sur le substrat GeOI. Il est également possible d'utiliser la résine de lithographie comme masque de gravure mais l'aluminium a une sélectivité beaucoup plus importante, ce qui permet de graver de fortes épaisseurs de germanium. Une lithographie électronique est ensuite réalisée en utilisant la ZEP 520 comme résine.

L'aluminium est ensuite éliminé par RIE en utilisant un plasma Cl_2/N_2 pendant 50 s et le germanium est gravé par un plasma $\text{Cl}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$. La recette Cl_2/N_2 permet de graver l'aluminium, mais attaque très difficilement l'alumine. L'adjonction d'un flux de dioxygène permet de ré-oxyder au fur et à mesure l'aluminium et de graver le 1 μ m de germanium. La résine restante est ensuite éliminée au plasma oxygène si nécessaire. Cette étape de lithographie et de gravure est réalisée à la PTA par Nicolas Pauc, qui a accès à la lithographie électronique.

| Table $3.1 -$ | Recettes | de | gra | avure | s RIE |
|---------------|----------|-----|-----|----------|-------|
| 11.1 | / | A 1 | 1 . | α | a |

| Matériau gravé | Al $(et Ge)$ | Ge |
|-------------------|--------------|---------------------|
| Puissance RIE (W) | 100 | 100 |
| Puissance ICP (W) | 200 | 200 |
| Pression (mTorr) | 10 | 10 |
| Cl_2 (sccm) | 100 | 100 |
| $O_2 (sccm)$ | _ | 5 |
| $N_2 (sccm)$ | 25 | 25 |

Afin d'appliquer effectivement la contrainte dans le pont, on doit graver la couche sacrificielle d'oxyde de silicium. On utilise une gravure par HF vapeur dans un réacteur Primaxx Monarch. La basse pression (75 Torr ou 135 Torr) et la température élevée (60 °C) permet à l'eau produite par la réaction de gravure du SiO₂ par le HF d'être en phase vapeur et ainsi d'éviter tout contact des structures avec un liquide. Cela permet de s'affranchir de toute contrainte que le séchage d'un liquide aurait pu imposer sur les poutres suspendues. La figure 3.2.b montre une image MEB d'un pont réalisé par ce procédé.

On observe, en fonction des conditions de gravure de l'oxyde dans le HF vapeur deux possibilités de fabrication. Lorsqu'on utilise la recette de gravure dite « lente », c'est-à-dire avec un flux de HF de 300 sccm et une pression de 75 Torr, les réactifs et les produits de réactions restent en phase gazeuse, ce qui permet d'obtenir des structures suspendues, comme on peut le voir figure 3.3 (gauche).

A l'inverse, en utilisant la recette dite « rapide » (flux de 395 sccm et pression de 135 Torr), les membranes résultantes sont effondrées et en contact avec le substrat silicium (figure 3.3 à droite). Il est possible d'expliquer ce phénomène en considérant que l'eau produite par la réaction n'est pas correctement évacuée à cause des forts rapports d'aspect des structures, de plusieurs dizaines de micromètres pour une épaisseur de 1.0 μ m. Il en résulte alors une formation de gouttelette d'eau liquide qui, lorsque celles-ci sèchent, induit un effondrement de la membrane.

Cet effondrement n'est pas nécessairement problématique. Les mesures de contraintes – expliquées plus tard – montrent que le germanium est dans le même état de déformation que pour une structure suspendue. De plus, il est



FIGURE 3.3 – (haut) Représentation schématique de l'influence du procédé de gravure par HF vapeur sur l'effondrement du GeOI. (bas) Images MEB de ponts suspendus (gauche) ou écroulés (droite).

difficile d'appliquer des procédés de micro-fabrication, comme des contacts électriques par exemple, sur une structure suspendue. L'effondrement permet donc d'intégrer plus facilement la membrane déformée dans un dispositif plus complexe.

Choix des motifs de mise en contrainte

Un autre avantage de la structuration de GeOI est la variabilité des contraintes applicables dans le matériau. En structurant un pont et des bras tenseurs dans une couche orientée selon (001), on peut contraindre uniaxialement dans toute direction dans ce plan. En particulier, cela donne accès aux contraintes selon [100] et [110].

De plus, un choix judicieux de géométrie permet d'accéder à un état de contrainte biaxiale dans le plan (001). La figure 3.4.a montre à gauche la



FIGURE 3.4 – (a et c) Motifs de mise en contrainte et images MEB des structures utilisées pour contraindre uniaxialement (a) et biaxialement (b). (b et d) Cartographies du tenseur de déformation mesurées par micro-diffraction Laue (réalisées par Samuel Tardif) comparées à des simulations par éléments finis (réalisées par Alban Gassenq). Dans le cas uniaxial (b), la déformation est exprimée dans la base canonique du cristal. Dans le cas biaxial (d), celle-ci est exprimée dans la base $x = [110], y = [\bar{1}10], z = [001].$

géométrie employée pour contraindre uniaxialement. En ajoutant une paire de bras tracteurs perpendiculairement à un pont, on tire alors selon deux directions orthogonales et la contrainte devient biaxiale au centre de la structure (figure 3.4.d). Les figures 3.4.a et c montrent des GeOI structurés en utilisant ces deux géométries. Naturellement, la structuration en pont mène à une contrainte uniaxiale forte au sein du pont et beaucoup plus faible dans les bras, comme on peut le voir figure 3.4.b. On observe un comportement similaire pour la géométrie biaxiale, où le centre est contraint biaxialement.

Il convient cependant de noter que la géométrie uniaxiale mène à une contrainte quasiment uniaxiale en tout point du pont, comme on peut le voir figure 3.4.b, tandis que pour la géométrie biaxiale, la contrainte n'est véritablement biaxiale qu'au centre de la croix. Celle-ci est plutôt uniaxiale (selon [110]) au fur et à mesure que l'on va du centre vers les bras et d'importantes déformations de cisaillements sont observées au niveau des angles, comme on peut le voir figure 3.4.d.

Dans le cadre d'études des propriétés du matériau en un point donné, les géométries de contraintes uniaxiales [100], [110] et biaxiales (001) sont donc accessibles. Cependant, si une homogénéité de la contrainte est requise ou si la présence de cisaillement est nuisible (par exemple pour l'obtention d'un gap direct) alors la géométrie biaxiale n'est peut-être pas la plus indiquée.

Déformations atteintes

Tout comme pour les nanofils, l'état de déformation de ces structures nous a été accessible par diffraction Laue à l'ESRF. Le protocole expérimental est le même que dans la partie 2.3.3. Il est possible de séparer les pics de diffraction du silicium de ceux de la couche de germanium grâce à l'erreur de quelques degrés dans le collage des substrats. Pour une couche de germanium épitaxiée sur silicium, l'orientation des cristaux étant la même (et leur structure cristalline étant identique, au paramètre de maille et à la déformation près), les pics de diffraction sont quasiment superposés. La mesure est alors très difficile. À l'inverse, pour une couche de GeOI, l'erreur dans l'angle de collage est suffisante pour décaler les deux figures de diffraction et mesurer l'état de déformation du germanium.

Alban Gassenq, post-doctorant au laboratoire, s'est attelé à la tâche d'optimiser le procédé de mise en contrainte jusque dans ses derniers retranchements. En effet, en fonction des différents paramètres géométriques des motifs, mais également des recettes de gravures employées, la déformation maximale qu'il est possible d'obtenir peut significativement varier. Pour une contrainte uniaxiale selon [100], la valeur maximale mesurée est 4.9 % et pour une contrainte biaxiale selon (001), elle est 1.9 %. Il convient toutefois de noter que ces records de déformation – qui dépassent toutes les valeurs publiées dans la littérature, du moins sur des couches aussi épaisses – n'ont été obtenus que pour des ponts de seulement quelques micro-mètres cubes en utilisant le procédé de gravure dit « lent ».

D'après la théorie des potentiels de déformation, décrite partie 1.2, dans

chacune des ces situations, le germanium doit être à gap direct. Cependant, la relation entre les gaps et la déformation reste encore à être mesurée dans ces gammes.

3.1.3 Spectroscopie Raman dans le germanium déformé

La diffraction de rayons X, bien que permettant de mesurer directement l'état de déformation du matériau, reste une technique difficile d'accès. Durant ma thèse, je n'ai pas eu accès à la ligne synchrotron chaque fois que je voulais mesurer une déformation. J'ai donc utilisé à la place la spectroscopie Raman, réalisée par Guilherme Osvaldo Dias et Denis Rouchon au LETI, pour mesurer les échantillons.

Potentiels de déformation

Cette technique n'est toutefois pas une mesure directe de l'état de déformation. Le décalage en fréquence observée est une fonction de la déformation mais la relation entre ces deux grandeurs n'est pas toujours simple. Usuellement, des potentiels de déformation p, q et r pour les phonons, décrivent au premier ordre la relation qui existe entre décalage spectral et déformation. Celle-ci s'écrit de la forme suivante [62] :

$$\begin{array}{c|cccc}
p\varepsilon_{xx} + q(\varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) - \lambda & 2r\varepsilon_{xy} & 2r\varepsilon_{xz} \\
2r\varepsilon_{yx} & p\varepsilon_{yy} + q(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{zz}) - \lambda & 2r\varepsilon_{yz} \\
2r\varepsilon_{zx} & 2r\varepsilon_{zy} & p\varepsilon_{zz} + q(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) - \lambda \\
\end{array} = 0$$
(3.1)

Où $\lambda = \omega^2 - \omega_0^2$. Cette équation admet alors trois solutions. Dans le cas de contrainte uniaxiale ou biaxiale selon 100 et une rétrodiffusion selon 001, ce qui est le cas ici, seul un des ces trois modes est observé et on a :

$$\Delta \omega = \omega - \omega_0 \approx \frac{\lambda_3}{2\omega_0} = \frac{p\varepsilon_{zz} + q(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})}{2\omega_0}$$
(3.2)

Dans le cas d'une contrainte uniaxiale, cette formule peut s'écrire $\Delta \omega = 1.51 \,\mathrm{cm}^{-1}/\% \,\varepsilon_{\parallel}$ et dans le cas d'une contrainte biaxiale, on a $\Delta \omega = 4.24 \,\mathrm{cm}^{-1}/\% \,\varepsilon_{\parallel}$.

Un décalage spectral $\Delta \omega$ de 9.9 cm⁻¹ est observé pour le pont le plus déformé. La figure 3.5.a montre les spectres Raman de quelques ponts ayant des déformations différentes.

L'application de la formule 3.2 donne alors une déformation longitudinale de 6.5 %, au lieu des 4.9 % mesurés par diffraction de rayons X. Cette approche au premier ordre est donc fausse pour cette gamme de déformation.

Relation entre le décalage Raman et la déformation

En mesurant le décalage Raman et le tenseur de déformation par diffraction de rayons X pour un ensemble de ponts ayant des contraintes différentes, on peut alors tracer la relation entre ces deux grandeurs, tracée figure 3.5.b.





On observe qu'à faible déformation, le modèle linéaire des potentiels de déformation (en trait continu) est une bonne modélisation de la relation entre décalage Raman et déformation. Cependant, au delà de 3 % de déformation environ, cette relation devient significativement non linéaire. Une loi phénoménologique peut en être extraite, applicable pour une contrainte uniaxiale selon [100] [64] :

$$\varepsilon_0 = (0.68 \pm 0.02)\Delta\omega - (0.021 \pm 0.002)\Delta\omega^2 \tag{3.3}$$

Cette non-linéarité a une implication assez forte sur certains résultats publiés dans la littérature. La spectroscopie Raman est souvent la seule technique de mesure de déformation accessible. Faute de mieux, utiliser la relation linéaire pour estimer la déformation longitudinale sur-estime sa valeur. Par exemple, pour notre pont le plus déformé, la valeur mesurée est 30 % plus élevée que la valeur réelle.

De la linéarité mécanique du germanium

Comme présenté dans la partie 2.3.3, l'obtention d'une déformation par diffraction Laue suppose de faire l'hypothèse que la contrainte hors du plan est nulle, ce qui est raisonnable étant donnée que les surfaces sont libres. Elle suppose également que la loi de Hooke est applicable, c'est-à-dire qu'il existe une relation linéaire entre les composantes de σ et de ε .

Il convient de vérifier cette hypothèse pour écarter la possibilité que cette non linéarité soit due à la relation contrainte-déformation plutôt qu'au décalage Raman.

Nous avons alors effectué sur quelques ponts de déformation choisie des mesures de diffraction en utilisant la technique dite *rainbow*. Un monocristal de diamant est intercalé sur le chemin du faisceau de rayons X de l'expérience de diffraction Laue, comme illustré figure 3.6. Ce diamant est positionné sur une platine qui permet d'ajuster son angle par rapport au faisceau. Une série de clichés de diffraction est alors effectuée pour chaque valeur d'angle du diamant [65].

En fonction de l'angle d'incidence du faisceau sur la lame diamant, certaines énergies sont diffractées et sont alors filtrées hors du faisceau. Lorsque cet angle est tel que l'énergie d'un pic de diffraction du germanium est éliminée du faisceau, il est possible d'observer l'extinction de ce pic sur le cliché de diffraction. En calibrant cette méthode sur un cristal connu, par exemple un substrat de germanium non déformé, on a alors accès à l'énergie de ce pic de diffraction.

Cette information supplémentaire permet alors de remonter à la composante manquante du tenseur de déformation : le terme hydrostatique. La linéarité de la relation contrainte-déformation n'est donc plus une hypothèse nécessaire et on est certain de mesurer la déformation longitudinale du pont. La figure 3.5.b montre que les valeurs mesurées avec cette technique se superposent – aux barres d'erreur près – à celle mesurée par diffraction Laue simple. La non-linéarité réside donc bien dans la relation entre déformation et décalage Raman.



FIGURE 3.6 – Illustration schématique de la technique dite rainbow. En amont de la lame diamant (1), le faisceau est polychromatique et son spectre est relativement plat. En aval de la lame diamant (2), le faisceau est atténué aux énergies diffractés E_{dip} , celles-ci dépendant de l'angle ϕ de la lame. En mesurant l'intensité d'un pic de diffraction (3) en fonction de l'angle ϕ , on observe qu'elle est atténuée pour un certain angle ϕ_{dip} . La mesure de cette angle permet de remonter à l'énergie de ce pic.

De plus, en comparant les composantes longitudinales et transversales de la déformation, on peut mesurer expérimentalement le facteur S_{12}/S_{11} , qui correspond au coefficient de Poisson de la direction [100]. La valeur mesurée est 0.259 ± 0.004 sur toute la gamme 0-5 %. Celle-ci est en très bon accord avec la valeur 0.259 de la littérature [66].

Cette expérience ne permet pas de vérifier l'éventuelle dépendance en déformation des deux autres coefficients qui forment le tenseur de rigidité. Toutefois, le fait que le facteur S_{12}/S_{11} soit indépendant de la déformation laisse penser que l'approximation linéaire élastique reste valide dans la gamme considérée.

Spectroscopie Raman pour une contrainte biaxiale

Similairement, il est possible d'effectuer cette mesure sur du germanium contraint biaxialement. Dans la gamme 0-1.9 % de déformation dans le plan, nous n'avons cependant observé aucune non linéarité. Le coefficient de proportionnalité de 4.15 cm⁻¹/% obtenu par la théorie des potentiels de

déformation offre une très bonne modélisation des données expérimentales.

Cette mesure avait déjà été réalisée par Huo et al. jusqu'à 2.3 % de déformation dans le plan pour des couches pseudomorphiques de germanium crues sur $In_xGa_{1-x}As$ [67]. Nos résultats sont ici en bon accord avec ces précédentes valeurs, comme on peut le voir figure 3.7.



FIGURE 3.7 – Mesure de la déformation dans le plan pour une contrainte biaxiale en fonction du décalage Raman, comparée au modèle des potentiels de déformation et aux données de la littérature [67].

3.2 La quête d'un spectromètre adapté au germanium déformé

Afin de mesurer la position du gap direct de ces structures de germanium déformé, j'ai décidé de concevoir un nouveau spectromètre, en remplacement du banc de photocourant.

3.2.1 Conception d'un FTIR

Les limitations du banc de photocourant

L'expérience de photocourant permet de mesurer le gap direct d'une nanostructure. J'ai également pu l'appliquer à la mesure d'une couche de GeOI. Cependant, celui-ci a plusieurs limitations gênantes ici.

D'abord, le monochromateur à réseau de diffraction est limité dans sa gamme de longueur d'onde de fonctionnement. Il va du visible au proche infrarouge jusque $1.9 \ \mu m$. Il est donc tout à fait adapté pour mesurer le

gap direct du germanium contraint uniaxialement jusqu'à 1.8 % ou contraint biaxialement jusqu'à 0.8 %. Étant capable de fabriquer des ponts et croix allant bien au delà de ces limites, le nouveau montage doit être capable de fonctionner le plus loin possible dans le moyen infrarouge.

J'ai également choisi de concevoir un banc optique capable d'effectuer plusieurs types d'expériences. Je ne voulais pas seulement mesurer du photocourant, mais aussi pouvoir mesurer de la photoluminescence. De plus, comme nous l'avons vu dans la partie 1.2.1, la plupart des travaux expérimentaux précédents utilisent des techniques de modulation, comme l'électro-réflectance, pour mesurer le gap. Je voulais donc me laisser la possibilité de faire ce type d'expérience sur des micro-membranes très contraintes.

Enfin, c'était également l'occasion d'améliorer le plus possible la sensibilité de l'expérience afin d'être capable de mesurer des signaux les plus faibles possibles.

Plan et fabrication

La nécessité de pouvoir travailler dans une grande gamme de longueurs d'onde fait choisir le FTIR comme type de spectromètre. Le principe d'un FTIR est d'utiliser un interféromètre de Michelson à la place d'un élément dispersif. En mesurant le signal sur le détecteur en fonction de la position du miroir mobile de manière régulière, on obtient un interférogramme. Le spectre de la lumière analysée s'obtient alors en calculant la transformée de Fourier de l'interférogramme.

La longueur d'onde minimale mesurable λ_{min} est alors fixée par le pas δx d'échantillonnage du miroir. L'application du théorème de Nyquist-Shannon donne :

$$\lambda_{\min} = 4\delta x \tag{3.4}$$

De plus, la résolution en énergie est fixée par l'amplitude d'acquisition Δx . Ainsi, il est possible d'effectuer des acquisitions de courte amplitude, pour profiter d'un rapport signal sur bruit plus favorable, au détriment de la résolution; ou l'inverse, en fonction des besoins de l'expérience en cours.

La longueur d'onde maximale mesurable n'est donc donnée que par les limitations du montage optique – en particulier la lame séparatrice du Michelson et le détecteur. Je choisis donc de n'utiliser que des optiques miroir or et argent et focalise ou collimate le faisceau avec des miroirs paraboliques. La lame séparatrice est choisie en nitrocellulose avec un traitement réflectif. Celle-ci est transparente et réflective dans toute la gamme 1-6 μ m et sa faible épaisseur (2 μ m) n'induit qu'une dispersion mineure qui n'a pas besoin d'être compensée.

On choisit comme source une lampe quartz-tungstène-halogène. Celle-ci possède une brillance un peu moindre que la lampe à arc xénon¹, mais elle n'a pas de raie de fluorescence qui puisse parasiter la mesure et émet du rayonnement jusqu'à 4.5 μ m.

La figure 3.8.a présente la schématique du spectromètre. Celui-ci est équipé de plusieurs blocs. En amont, la source halogène, qui sert notamment aux expériences de photocourant, est d'abord filtrée pour éliminer la lumière visible, avec un filtre interférométrique ou une lame en silicium. La lumière est ensuite focalisée sur un iris, qui permet de sélectionner la taille de la source et de l'adapter à l'échantillon à mesurer. Celle-ci est ensuite recollimatée, puis dirigée vers l'interféromètre de Michelson. Un miroir amovible permet, à la place de cette source, d'y brancher une fibre optique afin d'analyser la lumière issue d'un autre banc.

En sortie du Michelson, se trouve un autre miroir amovible. Celui-ci permet de diriger la lumière soit directement vers un détecteur, soit vers un montage de microscopie. Dans le deuxième cas, la lumière est focalisée sur l'échantillon par un objectif Cassegrain et est éventuellement, en transmission à travers l'échantillon, dirigée vers le détecteur. Enfin, une lame séparatrice sur le chemin optique permet d'y insérer un microscope similaire à celui de l'ancien montage.

Le détecteur est, selon la gamme de longueurs d'onde à étudier, une photodiode InGaAs étendue à 2.6 μ m, fonctionnant à la température ambiante, ou un détecteur InSb refroidi à l'azote liquide, couvrant les longueurs d'onde jusqu'à 5.5 μ m. Il est également possible, lorsqu'une sensibilité très élevée est requise d'y insérer une photodiode à avalanche CdHgTe de 100 μ m par 60 μ m de dimension, et refroidie à l'azote liquide. Ce détecteur fabriqué au LETI par Johan Rothman, fonctionnant jusqu'à 3.0 μ m, a la meilleure sensibilité mais sa petite taille rend son usage difficile.

Ainsi, pour effectuer une mesure de photocourant, comme dans la partie 2.3.2, il suffit de déconnecter l'entrée fibrée et de diriger la lumière issue du Michelson vers l'échantillon. Le photocourant est alors mesuré par la station sous pointes (figure 3.8.b).

Similairement, il est possible d'effectuer une mesure d'électro-absorption, c'est-à-dire de mesure de la variation de transmission induite par un champ électrique appliqué sur l'échantillon. Il faut alors utiliser la station sous

^{1.} Les voitures de luxe sont souvent équipées de lampes à arc xénon pour leurs phares tandis que les modèles plus modestes se rabattent sur une halogène classique. Cependant, dans l'infrarouge, le verre de la lampe Xe bloque les longueurs d'ondes au delà de 2.5 μ m, elle est donc moins intéressante pour nous.



FIGURE 3.8 – (a) Schématique de montage du spectromètre FTIR. (b) Usage du spectromètre en mode photocourant. (c) Usage en mode électroabsorption. (c) Usage en analyse de la lumière provenant d'un autre banc optique, par exemple de micro-photoluminescence.

pointes pour y injecter la tension et mesurer le signal issu du détecteur en aval de l'échantillon (figure 3.8.c).

Enfin, ce montage peut également être utilisé comme un spectromètre plus classique pour analyser spectralement une lumière. Il faut alors brancher une fibre optique infrarouge (en InF_3 par exemple) au niveau de la lumière à analyser, par exemple en sortie d'un banc de micro-photoluminescence. Cette fibre est alors branchée sur l'entrée du spectromètre et le miroir amovible en sortie du Michelson dirige directement la lumière vers le détecteur (figure 3.8.d).



FIGURE 3.9 – Photographie du spectromètre monté.

Pour le montage physique du spectromètre, j'utilise le système de cage fabriqué par Thorlabs qui permet de monter et démonter facilement les différents éléments du spectromètre. La figure 3.9 montre une photographie du montage fini.

Un composant critique de ce système est la platine qui permet de déplacer le miroir mobile. C'est de la précision de son déplacement que découle la précision du spectromètre. Une incertitude trop grande sur cette première entraîne un bruit parasite sur les signaux mesurés. Dans une première version du montage, j'avais utilisé une platine déplacée par un pas de vis actionné par un servomoteur, de chez Thorlabs. L'incertitude en positionnement s'est avéré être de l'ordre de 50 nm ce qui est insuffisant pour faire de la spectroscopie précise. J'utilise donc à la place une platine piézoélectrique fabriquée par Physik Instrumente d'amplitude 800 μ m et de reproductibilité en positionnement de 5 nm et qui permet de fonctionner en mode pas à pas (*step scan*).

Performances obtenues

Pour comparer les performances de ce nouveau spectromètre avec l'ancien, je réalise d'abord la mesure d'un spectre de photocourant d'un nanofil. Celuici est tracé figure 3.10.a.



FIGURE 3.10 – (a) Spectre de photocourant, mesuré au spectromètre FTIR. (b) Spectre mesuré avec un filtre passe-long centré à 1.6 μm.

On observe alors que le spectre de photocourant est tout à fait similaire à celui obtenu avec le spectromètre à réseau, ce qui est recherché ici. On voit le seuil d'absorption à 1550 nm, ainsi que la résonance de Mie à 1250 nm, en adéquation avec son diamètre de 200 nm. On n'observe cependant pas de photocourant pour les longueurs d'onde au delà du gap direct.

Cependant, en ajoutant un filtre passe-long pour couper les longueurs d'onde inférieures à 1600 nm, on met en évidence un signal mesurable sur la détection synchrone et on mesure le spectre de photocourant tracé figure 3.10.b. L'absorption sous le gap direct est suffisamment importante pour être mesurable et cela peut même fournir une mesure – certes imprécise – du gap indirect entre 1.8 μ m et 1.9 μ m. Le spectromètre FTIR a donc une sensibilité suffisante pour mesurer le photocourant sous le gap direct.

Cette technique, à condition d'améliorer encore un peu la sensibilité de l'expérience, pourrait permettre de suivre le gap indirect du germanium. Elle nécessite cependant de posséder des filtres passe-long pour toute la gamme de longueur d'onde à étudier et ne pourrait pas permettre de séparer le gap direct du gap indirect lorsque ceux-ci seront trop proches.

Cependant, il est curieux de constater que le bruit absolu n'est pas le même avec ou sans le filtre. On cherche donc à déterminer si celui-ci est causé par le banc de mesure ou par l'échantillon en lui-même. Pour ce faire, on mesure avec l'analyseur Keithley 4200 le courant généré par le nanofil, totalement hors du banc de mesure, lorsqu'il n'est exposé qu'à la lumière ambiante ou lorsqu'il est éclairé par une lampe tungstène. Les résultats, acquis pendant quelques minutes, sont tracés figure 3.11.



FIGURE 3.11 – Photocourant d'un nanofil de germanium, mesuré sur le Keithley 4200, en fonction du niveau d'éclairement d'une lampe tungstène, en fonction du temps.

On remarque alors qu'à faible excitation lumineuse, le photocourant généré est stable tandis qu'à forte excitation un bruit conséquent apparaît. Ce bruit est proportionnel au photocourant généré. J'en déduis qu'il n'est pas causé par une quelconque instabilité du banc de mesure (par exemple de la source), puisqu'il est reproductible en dehors.

On émet l'hypothèse que ce bruit est causé par d'éventuelles charges qui peuvent se piéger à la surface du nanofil, sur des échelles de temps suffisamment grande pour être mesurée en intégrant une seconde. L'amplitude de ce bruit est différente d'un nanofil à l'autre et la présence d'une coquille en HfO_2 le réduit d'un facteur 2 environ, ce qui pourrait être le signe d'une passivation de surface.

3.2.2 Photoluminescence des membranes déformées

La combinaison du spectromètre FTIR avec un banc de microphotoluminescence externe dans la configuration de la figure 3.8.d me permet de reproduire les expériences de Süess et al. [6] de photoluminescence sur les ponts déformés.

Un laser Nd-YLF émettant à la longueur d'onde de 1047 nm est employé comme pompe. Un Q-switch permet de l'opérer en mode impulsionnel, la largeur d'impulsion étant de 10 ns environ. Le laser est focalisé sur l'échantillon

à mesurer grâce à un objectif Cassegrain et le spot, d'une puissance moyenne de 1 mW, a un diamètre de 15 μ m environ.

La luminescence est collectée par ce même objectif, une lame séparatrice en saphir séparant l'excitation de la collection. Celle-ci est ensuite focalisée par un miroir parabolique sur l'entrée d'une fibre infrarouge de 100 μ m de cœur. On collecte alors la luminescence sur une région d'environ 7 μ m de diamètre sur l'échantillon. La lumière est ensuite envoyée vers le spectromètre FTIR et est mesurée sur la photodiode avalanche.

L'échantillon mesuré est un échantillon de GeOI non dopé, structuré avec des ponts de 1 µm de large par 20 µm de long, de sorte à ce que le spot d'excitation soit entièrement sur le pont. L'épaisseur de la couche est de 300 nm. L'échantillon est gravé en utilisant le procédé rapide, de sorte à ce que le pont déformé soit effondré sur le substrat, ce qui est une différence avec l'expérience de Suëss et al. L'intérêt est double : le contact avec le substrat silicium permet d'éviter une trop grande élévation en température de la couche. De plus, la différence d'indice entre le silicium et le germanium étant faible, l'interface Ge/Si est très peu réflective (R = 0.7 % à 2 µm), les interférences de Fabry-Pérot de l'épaisseur de la couche ne sont pas observables, contrairement au cas d'une couche de germanium suspendue dans l'air (R = 37 %) [68]. Le spectre de photoluminescence n'est donc pas modulé par les interférences.

La figure 3.12.a montre les spectres de photoluminescence obtenus pour des ponts de déformations longitudinales différentes. La mesure non contrainte correspond au bras d'un pont, qui a sa contrainte relaxée, mais qui est tout de même effondré sur le substrat. On peut donc attribuer le signal plus intense à un volume plus important de matériau sondé, puisque la mesure du germanium non déformé est effectuée sur une couche pleine plutôt qu'un pont.

Pour les ponts déformés, on constate que le pic de luminescence se décale vers les basses énergies lorsque la contrainte augmente, en accord avec la théorie. On observe également qu'à partir d'environ 2 % de déformation longitudinale, deux raies de luminescences sont observables. Je l'attribue aux transitions entre la bande de conduction au point Γ et les bandes de trous lourds et légers. Celles-ci ont en effet une position en énergie correspondant approximation à celle prédite par la théorie des potentiels de déformation. On remarque également que la raie attribuée à la transition avec les trous légers semble s'atténuer avec la déformation. Celle-ci n'étant pas fondamentale et s'écartant de plus en plus de celle avec les trous lourds, ce comportement est prévisible.

On observe de plus que l'intensité de luminescence croît avec la déformation, doublant entre 1.3% et 3.5%, signe que la réduction de la



FIGURE 3.12 – Spectres de photoluminescence de membranes de germanium déformé par la configuration pont (a) et croix (b). Les traits pointillés indiquent la position théorique des gaps d'après la théorie des potentiels de déformation. Il convient de noter que les croix à 0.8 % (orange) et 1.0 % (vert) proviennent d'un échantillon différent, on ne peut donc pas comparer les intensités de luminescence. Les spectres à basse énergie sont effectués en utilisant un filtre qui coupe les énergies supérieures à 0.66 eV.

différence entre les gaps directs et indirects est favorable au peuplement de

la vallée Γ de la bande de conduction. Ce résultat est donc très encourageant pour la réalisation de sources de lumière en germanium.

Enfin, je réalise cette expérience sur des croix, contraignant le germanium de manière biaxiale. Celles-ci ont une largeur de 4 μ m et les spectres de photoluminescence sont tracés figure 3.12.b. On constate que tout comme pour les ponts, la raie de luminescence se décale vers les basses énergies avec la déformation. On n'observe cependant pas ici les deux raies bien définies correspondant aux deux gaps directs, mais une unique raie très large. Par exemple, pour une déformation dans le plan de 1.0 %, on observe de la luminescence sur toute la gamme 0.55-0.75 eV, soit quasiment jusqu'à l'énergie du germanium non contraint.

La distribution de la déformation est en effet fortement inhomogène et le spot d'excitation est plus gros que la croix elle-même. On observe alors un continuum de luminescence correspondant au continuum d'états de déformation dans la structure.

De plus, on n'observe pas d'augmentation de la luminescence avec la déformation. Deux causes peuvent expliquer ce phénomène : comme nous l'avons vu dans la partie 1.3.2, la transition fondamentale vers la bande des trous légers n'est pas favorable à une émission hors du plan, rendant sa mesure difficile. De plus, les zones fortement cisaillées réduisent considérablement le gap indirect, formant des puits de potentiels pour les porteurs, où le caractère fortement indirect du semi-conducteur défavorise la luminescence.



FIGURE 3.13 – Gaps directs et indirects (en électron-volts) pour une croix déformée à 1.8 %, calculé par modèle de liaisons fortes (Ivan Duchemin) à partir de simulations par éléments finis de la déformation (Alban Gassenq).

Comme on peut le voir figure 3.13, à forte contrainte ($\varepsilon_0 = 1.8 \%$), bien

que les gaps directs et indirects soient égalisés au centre du motif, le fort cisaillement dans les bras et au niveau des coins réduit localement très fortement le gap indirect. On se retrouve alors avec une hétérostructure de type I où les porteurs diffusent préférentiellement hors de la zone à gap direct, au détriment de la luminescence.

3.3 Spectroscopie d'électro-absorption des poutres

Comme nous l'avons vu dans la partie 1.2.1, les potentiels de déformation ont été vérifiés expérimentalement dans une configuration de contrainte uniaxiale jusqu'à 1 % de déformation longitudinale environ. Je m'attache donc à explorer l'influence de la déformation sur le gap direct du germanium, dans des gammes de déformations plus élevées.

3.3.1 Motivations

Durant ma thèse, José-Maria Escalante, Ivan Duchemin et Yann-Michel Niquet du laboratoire L_Sim ont réalisé des simulations de l'évolution du gap du germanium en fonction des états de déformation. Pour ce faire, ils ont utilisé un modèle de liaisons fortes avec le programme TBSIM.



FIGURE 3.14 – Gaps calculés en fonction de la déformation longitudinale par méthode des liaisons fortes (trait plein) et potentiels de déformation (traits pointillés) pour une contrainte uniaxiale (a) ou biaxiale (b).

La figure 3.14 trace l'évolution des gaps directs et indirects en fonction de la déformation. On constate alors que pour le cas de la contrainte biaxiale, les calculs de liaisons fortes sont en bon accord avec les potentiels de déformations – en particuliers ceux de Van de Walle [17].

À l'inverse, pour la contrainte uniaxiale, les deux modèles sont en accord en dessous de 2 % mais diffèrent significativement au delà. D'après les calculs de liaison forte, il y a une forte non linéarité de la dépendance des gaps avec la déformation. Le gap direct à 5 % de déformation longitudinale est donc à 0.34 eV (soit 3.6μ m) pour le modèle de liaisons fortes contre 0.41 eV (ou 3.0μ m) pour le modèle linéaire. Cette différence est donc significative pour la conception d'une source de lumière.

De plus, la prédiction du changement de régime gap indirect vers gap direct, qui vaut 4.4 % avec le modèle linéaire, vaut 5.7 % avec les calculs de liaisons fortes.

Je décide alors de mesurer expérimentalement la dépendance du gap direct avec la déformation longitudinale pour les ponts contraints uniaxialement, en utilisant la technique de spectroscopie d'électro-absorption. Cette technique de modulation permet de mettre en évidence de manière précise la position en énergie des transitions directes. Elle utilise l'effet Franz-Keldysh, qui est une modulation de la permittivité diélectrique du semi-conducteur sous l'influence d'un champ électrique. Elle est similaire à l'électro-réflectance, mais est mesurée en transmission, puisque l'épaisseur micrométrique de la couche sondée le permet².

3.3.2 Contacts électriques sur ponts tendus

Pour effectuer une mesure de l'électro-absorption du germanium déformé, il faut donc pouvoir contacter électriquement le matériau déformé pour y appliquer le champ électrique. Celui-ci peut donc être orienté dans le plan de la couche ou lui être transverse.

Électro-absorption transverse

On étudie d'abord la possibilité d'injecter le champ électrique de manière transverse à la couche afin de mesurer l'électro-absorption d'une couche de GeOI.

Un dépôt semi-transparent d'or de 5 nm est d'abord déposé sur la couche de germanium, en laissant localement des zones où le germanium est appa-

^{2.} Les travaux de détermination des potentiels de déformation utilisaient la réflectance puisqu'à cause des épaisseurs macrométriques des cristaux étudiés, les longueurs d'ondes autour du gap n'étaient pas transmises.

rent. Deux contacts électriques épais sont ensuite déposés, l'un sur la couche d'or, l'autre sur la couche de germanium. L'idée est de polariser en sens bloquant la jonction Schottky entre l'or et le germanium de sorte à ce que le champ à la surface du germanium soit modulé. Cette technique est typiquement employée dans les études d'électro-réflectance à barrière de surface (*surface barrier electroreflectance*). La figure 3.15.a montre le schéma de principe d'un tel dispositif.



FIGURE 3.15 – (a) Schéma de la diode Schottky fabriquée pour l'électroabsorption. (b) Photocourant mesuré par cette jonction, en fonction de la distance du point lumineux aux contacts électriques. (c et d) Modélisation en circuit équivalent du dispositif.

Cependant, en appliquant une tension aux bornes des plots et en mesurant la modulation de la lumière à travers le semi-transparent d'or, aucun signal d'électro-absorption n'est mesuré. Je décide alors de mesurer à la place le photocourant généré par cette jonction. La figure 3.15.b montre le courant mesuré sur la détection synchrone en fonction de la distance approximative entre le spot lumineux et les contacts électriques. Une décroissance exponentielle est observée et il n'y a presque plus de signal après 1 ou 2 mm. Je soupçonne donc que la collection du courant – ou à l'inverse la polarisation de la jonction – soit fortement inefficace pour cette géométrie. On peut comprendre cette dépendance exponentielle en modélisant le système avec un modèle unidimensionnel simple. En négligeant la distance entre les contacts électriques sur l'or et le germanium, on considère que le courant est collecté au même point pour l'or et le germanium et que le courant ne dépend que de la distance à ces contacts, comme dessiné figure 3.15.c. Le problème se ramène alors à une géométrie unidimensionnelle ne dépendant que de la distance x séparant le spot lumineux des contacts électriques. On peut alors considérer un schéma équivalent pour la structure où le germanium et l'or forment deux résistances et la jonction entre les deux une diode Schottky (figure 3.15.d).

Les résistances de l'or et du germanium, pour une couche d'épaisseur $d\boldsymbol{x}$ s'écrivent alors :

$$R_{Au} = \rho_{Au} \frac{dx}{t_{Au}D}; R_{Ge} = \rho_{Ge} \frac{dx}{t_{Ge}D}$$
(3.5)

Où ρ_{Au} et ρ_{Ge} sont les résistivités de l'or et du germanium, t_{Au} et t_{Ge} leur épaisseur et D la profondeur de la structure.

Comme la diode ne sera pas fortement polarisée, on linéarise sa relation courant-tension en inverse, avec j_0 sa densité de courant de saturation :

$$V(x) = R_d i_d(x) = \frac{kT}{qDj_0 dx} i_d(x)$$
(3.6)

En application des lois de Kirchhoff, on retrouve alors :

$$i(x) = i(x + dx) + i_d(x)$$
 (3.7)

$$V(x) - V(x + dx) = (R_{Au} + R_{Ge})i(x)$$
(3.8)

$$V(x) = i_d R_d \tag{3.9}$$

D'où :

$$\frac{d^2i}{dx^2} = \frac{1}{L^2}i(x)$$
(3.10)

Où :

$$\frac{1}{L^2} = \frac{qj_0}{kT} \left(\frac{\rho_{Au}}{t_{Au}} + \frac{\rho_{Ge}}{t_{Ge}} \right) \approx \frac{qj_0}{kT} \frac{\rho_{Ge}}{t_{Ge}}$$
(3.11)

Connaissant la résistivité de l'or et celle de notre germanium (1.5 $10^{-3} \Omega$ cm pour un germanium dopé), on peut alors estimer la hauteur de barrière Schottky à partir de l'expression de la densité de courant de saturation [35] :

$$j_0 = \left(\frac{m^* q k^2}{2\pi^2 \hbar^3}\right) T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{kT}\right)$$
(3.12)

On mesure alors ici une hauteur de barrière ϕ_B de 0.15 eV, ce qui est un peu sous-estimé étant donné que le matériau est fortement dopé et que la conduction par effet tunnel est importante. Dans ce cas, le modèle thermoionique n'est plus pertinent.

Ainsi, mesurer le photocourant de structures basées sur cette géométrie impliquerait de disposer de contacts espacés d'au plus quelques centaines de micromètres des ponts à étudier.

Électro-absorption longitudinale

Je tente alors une approche différente : plutôt que d'appliquer le champ électrique par le haut, je contacte latéralement la couche de germanium à étudier. En appliquant un champ électrique de 5 kV/cm, on observe une signature d'électro-absorption typique, tracée figure 3.16.



FIGURE 3.16 – Spectre d'électro-absorption d'une couche de germanium sur silicium avec un champ électrique appliqué par des contacts en T.

Comme les bandes de valences ne sont plus dégénérées à cause de la déformation biaxiale résiduelle, il s'agit ici de la somme des contributions des deux transitions directes, avec les bandes de trous lourds et de trous légers. Il est donc difficile de pointer la position de chacun de ces gaps ici puisqu'à cause du fort champ électrique, la période des structures est suffisamment grande

pour que ces deux contributions se superposent. Cette forme est toutefois en accord avec un gap direct entre 0.75 eV et 0.80 eV, ce qui est raisonnable vu que la couche a une déformation résiduelle de 0.15 %.

Le premier procédé employé pour appliquer cette mesure à un pont déformé consiste à lithographier un contact électrique sur le substrat de GeOI, puis ensuite de procéder à la gravure du pont et à la libération de la structure. Cependant, cela entraîne la rupture du pont, même à déformation modérée (1 % et plus). On émet l'hypothèse que la présence d'une couche de métal affecte mécaniquement le pont en causant localement une zone de sur-contrainte.

On décide alors de procéder à l'inverse. Un substrat GeOI, dont la face arrière a été polie, est utilisé pour fabriquer des ponts contraints, selon le procédé décrit dans la partie 3.1.2 (figure 3.17.a, b et c). Les structures sont écroulées en utilisant le procédé de HF vapeur *rapide* de sorte à pouvoir contacter électriquement les ponts après coup.



FIGURE 3.17 – (a à f) Procédé de fabrication de ponts contactés électriquements. (g et h) Images MEB d'un tel pont contacté.

Pour contacter électriquement les ponts, une couche de 60 nm d'or est

déposée selon un angle de 45°, l'échantillon subissant une rotation de sorte à déposer de l'or tout autour des ponts (figure 3.17.d). Une gravure IBE à l'argon en incidence normale élimine l'or en surface de l'échantillon mais épargne celui qui est déposé sur les flancs des ponts (figure 3.17.e). Le résultat net est ainsi une couche d'or d'environ 20 nm d'épaisseur déposée de chaque côté des ponts. Enfin, une lithographie DUV suivie du dépôt de 300 nm d'aluminium permet de contacter les couches d'or sur les flancs (figure 3.17.f).

En appliquant une tension sur les contacts en aluminium, on applique alors un champ électrique dans le plan de la couche, perpendiculairement à l'axe du pont.

Enfin, la déformation des échantillons est mesurée par spectroscopie Raman en utilisant la relation non linéaire déterminée par diffraction de rayons X (voir partie 3.1.3).

3.3.3 La mesure du gap direct

Méthode expérimentale

Un signal créneau positif de 5 V d'amplitude est appliqué sur les contacts en aluminium, résultant en un champ théorique de 25 kV/cm. À partir des périodes d'oscillation des spectres d'électro-absorption, j'estime plutôt ce champ à environ 10 kV/cm. Cet écart est probablement dû à la forte résistance électrique des contacts entraînant une chute de potentiel.

Ce signal alternatif a une fréquence de 12 kHz. À basse fréquence (2 kHz et en dessous), on observe une saturation de la détection synchrone dans la partie centrale de l'interférogramme, où la variation d'intensité lumineuse avec le pas du miroir est importante. La mesure d'électro-absorption est une mesure d'une variation de l'ordre du millième du signal de base. Par conséquent, j'émets l'hypothèse que le mouvement du miroir entraîne une modulation, même faible, de l'excitation à tout un continuum de basses fréquences, y compris celle de la détection synchrone. Élever la fréquence de mesure résout ce problème. Il convient cependant de moduler avec une fréquence plus basse que la coupure du pré-amplificateur de 70 kHz. La lumière modulée est ensuite mesurée au travers l'échantillon sur le détecteur InGaAs, dans la configuration de la figure 3.8.c.

On note que pour cette expérience, on mesure la valeur absolue du signal de modulation. À cause du rapport signal sur bruit qui est dégradé par rapport à une couche pleine, la correction de phase de l'algorithme de calcul de spectre du FTIR n'est plus fonctionnelle de manière reproductible. En effet, dans un FTIR, l'algorithme de Mertz est employé pour calculer le spectre. Il est formé des étapes suivantes :



FIGURE 3.18 – (a) Spectres d'électro-absorption d'un pont tendu pour une lumière polarisée perpendiculairement au pont, dans l'axe du pont ou non polarisée. (b) Règles de sélection de la transition entre la bande de conduction au point Γ et les bandes de trous lourds et légers.

- La transformée de Fourier rapide (FFT) de l'interférogramme i(x) est effectuée et on obtient un spectre complexe $s(\omega)$.
- Eventuellement, une étape d'apodisation, c'est à dire de convolution avec une fonction porte, peut être réalisé dans le cas où le signal comporte des raies fines.
- Faute de connaître la position exacte du zéro dans l'interférogramme, et à cause de la dispersion optique que peut engendrer la lame séparatrice, la phase du spectre peut être assimilée à une fonction qui varie peu avec ω . On peut la déterminer en calculant une version basse résolution du spectre $\tilde{s}(\omega)$ (qui n'aura presque pas de bruit) et en normalisant le spectre par sa phase. On obtient alors un spectre réel (dont la partie imaginaire ne comporte que du bruit) $s_f(\omega) = s(\omega) \exp[-i\omega\Im(\tilde{s}(\omega))].$

Dans le cas où le signal peut être parfois positif et négatif, sa phase doit avoir des sauts de π . On ne peut donc pas supposer qu'elle varie lentement. Il est possible de trouver le zéro de l'interférogramme en tâtonnant à la condition que celui-ci aie très peu de bruit ou se résigner à remplacer la dernière étape par une simple valeur absolue, qui retourne un signal réel.

En effectuant cette mesure sur un pont contraint, par exemple avec une déformation longitudinale de 1.6 %, on obtient le spectre de la figure 3.18.a. On observe deux contributions en lumière non polarisée, l'une autour de 0.68 eV, l'autre autour de 0.75 eV. Il s'agit des contributions correspondantes aux transitions de la bande de conduction aux bandes de trous lourds et légers. Comme résumé figure 3.18.b, la transition avec la bande de trous lourds souffre d'une extinction pour une lumière polarisée avec son champ électrique dans l'axe de la contrainte. C'est exactement ce comportement qui est observé sur les spectres mesurés, tracés figure 3.18.a.

Pointage du gap direct

Pour déterminer la valeur précise en énergie de ces transitions directes, il faut un critère de pointage sur les données expérimentales. La modulation de la permittivité diélectrique complexe par un champ électrique F due à l'effet Franz-Keldysh peut être exprimée grâce aux fonctions d'Airy de la manière suivante [69] :

$$\Delta\epsilon(E - E_g, F) = \frac{2e^2\hbar^2 |e.P_{c,v}|^2}{m^2 E^2} \left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{\hbar\theta} G\left(\frac{E_g - E}{\hbar\theta}\right)$$
(3.13)

avec

$$(\hbar\theta)^3 = \frac{e^2\hbar^2 F^2}{2\mu}$$
(3.14)

 \mathbf{et}

$$G(\xi) = \pi (Ai'(\xi)Bi'(\xi) - \xi Ai(\xi)Bi(\xi)) + \sqrt{\xi}H(\xi) + i[\pi (Ai'^2(\xi) - \xi Ai^2(\xi)) - \sqrt{-\xi}H(-\xi)]$$
(3.15)

où E est l'énergie des photons, E_g l'énergie de la transition considérée, $e.P_{c,v}$ sa force d'oscillateur, μ sa masse effective réduite, Ai, Bi, Ai', Bi' sont les fonctions d'Airy de première et seconde espèces et leurs dérivées et H la fonction de Heaviside.

Pour un matériau faiblement absorbant ($\Im(\epsilon) \ll \Re(\epsilon)$), on peut écrire la variation d'absorption par $|\Delta \alpha| = |\frac{4\pi}{\lambda} \Im(\sqrt{\epsilon})| \approx |\frac{2\pi}{n_0 \lambda} \Im(\Delta \epsilon)|$. Le critère employé pour déterminer l'énergie E_g de la transition est de

Le critère employé pour déterminer l'énergie E_g de la transition est de pointer le premier zéro du signal d'électro-absorption $\frac{\Delta T}{T}$. En effet, la transmission à travers la couche de germanium peut s'écrire $T = e^{-\alpha d}(1-R)$ où dest l'épaisseur de la couche et R la réflectivité de l'interface air-germanium. On peut négliger la réflectance de l'interface silicium-germanium. Pour de petites variations, on peut écrire ce signal comme la somme d'un terme d'électro-absorption et d'un terme d'électro-réflectance :

$$\frac{\Delta T}{T} \approx -d\Delta \alpha - \frac{R}{1-R} \frac{\Delta R}{R}$$
(3.16)

Un calcul d'ordre de grandeur de ces deux termes pour une épaisseur d de 800 nm montre que le second terme est fortement négligeable devant le premier. On a alors :

$$\frac{\Delta T}{T} \approx -d\Delta\alpha \tag{3.17}$$

Le critère de pointage correspond donc à la première racine de la fonction $|\Delta \alpha|$. Cela correspond au premier zéro de $\Im \left[G \left(\frac{E_g - E}{\hbar \theta} \right) \right]$ pour $E > E_g$. En définissant $\xi = \frac{E_g - E}{\hbar \theta}$, cela correspond à la solution de l'équation :

$$\pi(Ai^{\prime 2}(\xi) - \xi Ai^{2}(\xi)) - \sqrt{-\xi} = 0$$
(3.18)

Un calcul numérique donne alors $\xi = -0.054$, soit pour un champ électrique de 10 kV/cm, $|E_g - E| < 0.3$ meV. Ce critère permet donc de pointer le gap E_g avec une forte précision.



FIGURE 3.19 – Coefficient d'absorption calculé pour la transition avec la bande de trous légers pour du germanium non déformé avec et sans champ électrique (F = 10 kV/cm) (b) Signal d'électro-absorption calculé pour les mêmes conditions que (a).

Une manière plus visuelle de comprendre ce critère est de tracer la courbe d'absorption avec et sans champ électrique (figure 3.19). On observe que le champ électrique entraîne des oscillations de cette fonction. Comme à proximité du gap, la tangente de la parabole est verticale, on peut considérer le premier croisement des courbes avec et sans champs comme étant à la verticale du gap.

3.3.4 Résultats

Relation entre le gap direct et la déformation

En effectuant ce pointage des gaps sur des ponts de longueurs de bras tracteurs différentes, il est possible de mesurer le spectre d'électro-absorption du germanium en fonction de sa déformation longitudinale (figure 3.20.a). Pour une déformation supérieure à 1 %, on peut clairement séparer les contributions dues aux bandes de trous lourds et légers.

Pour cette mesure d'électro-absorption, j'ai pu atteindre une déformation longitudinale de 3.3 %. Bien qu'il soit possible de fabriquer des ponts plus déformés, ceux-ci cassent lors du procédé de contact électrique de leurs flancs. Pour 3.3 %, l'énergie des transitions de la bande de conduction en Γ aux bandes de trous lourds et légers sont $E_{gHH} = 0.51$ eV et $E_{gLH} = 0.65$ eV.

A partir d'un ensemble de 19 ponts d'états de déformations différents, la positions de ces deux gaps en fonction de la déformation est tracée figure 3.20.b. On observe que les points expérimentaux sont en excellent accord avec les prédictions calculées avec le modèle des liaisons fortes ainsi qu'avec les potentiels de déformation jusque 2 % environ de déformation longitudinale. Cependant, au delà de cette valeur, les mesures sont systématiquement en dessous de la valeur calculée avec la théorie des potentiels de déformation et présentent un bien meilleur accord avec les calculs du laboratoire L_Sim.

Par conséquent, on peut en déduire que le modèle des potentiels de déformation, qui est une approche au premier ordre du déplacement des bords de bande est ici invalide pour le gap direct au delà de 2 %. Il convient donc de prendre en compte les effets d'ordres supérieurs. En particulier, le point de transition du gap indirect au gap direct n'a pas de raison d'être à 4.4 %.

Potentiels de déformation de second ordre

Afin de prendre en compte cette non-linéarité de la relation entre les gaps directs et la déformation, il est pratique d'ajouter un terme supplémentaire, d'ordre supérieur, aux expressions issues de la théorie des potentiels de déformation.

Puisque la non-linéarité de la dépendance du gap calculée par le modèle des liaisons fortes est une fonction paire, je choisis d'ajouter un terme d'ordre 2. De plus, puisque le modèle des potentiels de déformation décrit correctement l'évolution de la levée de dégénérescence des bandes de valence, un terme de cisaillement tétragonal b d'ordre supérieur n'est donc pas requis, comme on peut le constater sur la figure 3.21. Ce potentiel de déformation


FIGURE 3.20 – (a) Spectres d'électro-absorption mesurés en lumière non polarisée pour des ponts de déformations différentes (b) Gaps directs mesurés (carrés bleus) en fonction de la déformation longitudinale. Ces points expérimentaux sont comparés aux valeurs théoriques calculés par le modèle des liaisons fortes (trait plein) ou la théorie des potentiels de déformation (trait pointillé).

de deuxième ordre, valide uniquement pour une contrainte uniaxiale selon [100], permet alors de calculer la position des bords de bande par :

$$\delta E_{c\Gamma} = a_{c,dir} Tr(\varepsilon) + a_{dir,100}^{(2)} \varepsilon_{100}^2$$
(3.19)

$$\delta E_{cL} = (\Xi_d + \frac{1}{3}\Xi_u)Tr(\varepsilon) + a_{ind,100}^{(2)}\varepsilon_{100}^2$$
(3.20)

En particulier, on peut exprimer $E_{g\Gamma}$ en fonction de la déformation longitudinale :

$$E_{g\Gamma}(\varepsilon_{100}) \ (eV) = 0.80 - (7.31 \pm 0.15) \ \varepsilon_{100} - (37 \pm 7) \ \varepsilon_{100}^2 \tag{3.21}$$

Le tableau 3.2 résume les potentiels de déformation issus à partir de fit des deux transitions mesurées par spectroscopie d'électro-absorption et les compare aux calculs du L_Sim. On constate qu'à l'exception du terme b correspondant à la levée de dégénérescence de la bande de valence qui est légèrement sur-estimé par le calcul, les valeurs expérimentales sont en très bon accord avec la théorie.

TABLE 3.2 – Potentiels de déformation mesurés par électro-absorption ou calculé ave<u>c le modèle des liaisons fortes.</u>

| | Electro-absorption | Liaisons fortes |
|----------------------------------|--------------------|-----------------|
| $a_{c,dir} - a_v$ | -9.1 ± 0.3 | -8.91 |
| $\Xi_d + \frac{1}{3}\Xi_u - a_v$ | — | -3.20 |
| b | -2.32 ± 0.06 | -2.72 |
| $a_{dir,100}^{(2)}$ | -37 ± 7 | -30 |
| $a_{ind,100}^{(2)}$ | _ | -35 |

De plus, les potentiels de déformation $a_{c,dir} - a_v$, $\Xi_d + \frac{1}{3}\Xi_u - a_v$ et *b* obtenus ici sont également en bon accord avec les résultats de la littérature.

3.4 Conclusion

La structuration de couches précontraintes de GeOI est ainsi une approche permettant d'accéder à des niveaux de déformation records. Au delà de 2 % de déformation dans la configuration en contrainte uniaxiale, il n'est plus question de considérer la déformation comme une petite perturbation d'un cristal de germanium.

En effet, la relation entre le décalage Raman et la déformation est fortement non linéaire, ce qui réinterprète des valeurs de déformation atteintes publiées dans la littérature [70].

De plus, la mesure des énergies de transition directe dans le germanium déformé sur le spectromètre FTIR m'a permis de mettre en évidence le fait que leur dépendance en déformation était également non linéaire.



FIGURE 3.21 – Bords de bande calculés avec le modèle des liaisons fortes (carrés colorés) comparés au modèle de second ordre (lignes noirs).

On peut alors considérer le germanium fortement déformé comme un nouveau matériau pour lequel beaucoup reste à découvrir.

Les résultats de ce chapitre font l'objet des publications suivantes :

- K. Guilloy, N. Pauc, A. Gassenq, J. Escalante, I. Duchemin, Y.M. Niquet, S. Tardif, G. Osvaldo Dias, D. Rouchon, J. Widiez, J.M. Hartmann, R. Geiger, T. Zabel, H. Sigg, J. Faist, A. Chelnokov, V. Reboud, V. Calvo, Germanium Under High Tensile Stress : Nonlinear Dependence of Direct Band Gap vs. Strain, *soumis à ACS Photonics*.
- A. Gassenq, K. Guilloy, G. Osvaldo Dias, N. Pauc, D. Rouchon, J.M. Hartmann, J. Widiez, S. Tardif, F. Rieutord, J. Escalante, I. Duchemin, Y.M. Niquet, R. Geiger, T. Zabel, H. Sigg, J. Faist, A. Chelnokov, V. Reboud, V. Calvo, 1.9 % Bi-axial Tensile Strain in Thick Germanium Suspended Membranes Fabricated in Optical Germanium-on-insulator Substrates for Laser Applications, *Appl. Phys. Lett.*, **2015**, 107 (19), p 191904.
- A. Gassenq, K. Guilloy, N. Pauc, J.M. Hartmann, G. Osvaldo Dias, D. Rouchon, S. Tardif, J. Escalante, I. Duchemin, Y.M. Niquet, A.

Chelnokov, V. Reboud, V. Calvo, Study of the Light Emission in Ge Layers and Strained Membranes on Si Substrates, *Thin Solid Films*, **2015**, doi :10.1016/j.tsf.2015.11.039.

- A. Gassenq, S. Tardif, <u>K. Guilloy</u>, G. Osvaldo Dias, N. Pauc, I. Duchemin, D. Rouchon, J.M. Hartmann, J. Widiez, J. Escalante, Y.M. Niquet, R. Geiger, T. Zabel, H. Sigg, J. Faist, A. Chelnokov, F. Rieutord, V. Reboud, V. Calvo, Accurate Strain Measurements in Highly Strained Ge Microbridges, *Appl. Phys. Lett.*, **2016**, *108*, p 241902.
- S. Tardif, A. Gassenq, K. Guilloy, N. Pauc, G. Osvaldo Dias, J.M. Hartmann, J. Widiez, T. Zabel, E. Marin, H. Sigg, J. Faist, A. Chelnokov, V. Reboud, V. Calvo, J.S. Micha, O. Robach, F. Rieutord, Lattice Strain and Tilt Mapping in Stressed Ge Microstructures using X-ray Laue Microdiffraction and Rainbow-filtering, J. Appl. Cryst., accepted.

Conclusion

Durant ma thèse, j'ai eu ainsi l'occasion de découvrir de nombreux aspects de l'expérimentation scientifique. J'ai développé des procédés de microfabrication en salle blanche (déformations des nanofils, du GeOI et contacts électriques sur les ponts déformés). J'ai également effectué des mesures optiques – spectroscopies de photocourant, de photoluminescence et d'électroabsorption – sur un banc optique fabriqué pour ces expériences. J'ai pu également découvrir la diffraction de rayons X ainsi que la spectroscopie EDX grâce à des collaborations avec des chercheurs compétents dans ces domaines.

Ce travail de thèse s'inscrit dans un effort plus large d'étude des propriétés du germanium fortement contraint en vue d'obtenir l'effet laser. J'ai choisi de contraindre les nanofils en utilisant un procédé original, qui m'a permis d'atteindre 1.5 % selon [111]. J'en ai cependant conclu que ces nanofils fortement déformés n'étaient pas une approche intéressante pour le gain optique. Les dopages atteints saturent en effet à 7 10^{18} cm⁻³, alors qu'il faudrait des niveaux de dopage un ordre de grandeur plus élevés.

C'est donc pour cela que j'ai mis d'avantage d'efforts à étudier le matériau très fortement contraint selon [100] fabriqué à partir des substrats GeOI du LETI. Cela a permis de mettre en évidence le caractère non linéaire de la relation entre le décalage Raman et la déformation, proposant une nouvelle calibration pour cet outil de mesure couramment employé.

Je me suis attaché à explorer expérimentalement la relation entre l'état de déformation et la valeur du gap direct afin de vérifier si les prédictions de la théorie des potentiels de déformation sont valides. Alors que ceux-ci fonctionnement bien pour les nanofils déformés selon [111] jusque 1.5 %, une déviation significative est observée au delà de 2 % en contrainte uniaxiale [100]. Il faudra alors tenir compte de ce comportement non linéaire dans la conception d'un futur laser germanium.

Vers le laser germanium...

Pendant la durée de la thèse, d'autres groupes ont utilisé des approches similaires à celles qui ont permis d'atteindre les fortes déformations. Des dessins similaires de croix biaxiales ont permis d'atteindre 0.8 % [71] ainsi que 1.1 % [72]. L'approche pont a été d'avantage couronnée de succès puisqu'elle permet d'atteindre 5.7 % [70] et 4.0 % [73]. Il convient cependant de noter que ces mesures de déformation ont été effectuée en spectroscopie Raman en utilisant une relation linéaire et qu'elles sont surestimées. En effet, en utilisant la relation de la partie 3.1.3, ces valeurs deviennent 4.4 % et 3.6 %.

L'approche utilisant des micro-disques de germanium contraints par nitrure de silicium a également bien fonctionné puisqu'en déposant le matériau tenseur tout autour du germanium, la contrainte dans le germanium est véritablement biaxiale [74]. Une étude de photoluminescence en fonction de la température met en évidence le caractère direct du gap au delà de 1.7 % [75].

L'étude du matériau n'est cependant pas terminée. Toutes ces mesures sont en effet quelques pas de plus vers l'élaboration d'un laser germanium. Étant donné que des niveaux records de déformation ont été atteints, si le matériau est de suffisamment bonne qualité cristalline pour être à gain, l'effet laser est théoriquement observable.

La difficulté est alors la conception et la fabrication d'une cavité optique compatible avec les procédés de mise en contrainte. La faible dimension – de l'ordre du micromètre – des zones potentiellement actives forcent au dessin d'une cavité aux miroirs fortement réfléchissants. Il faut de plus que la lumière puisse être guidée dans la structure, ce qui n'est pas forcément facile sur une croix biaxiale par exemple.

On peut notamment citer comme pistes possibles l'intégration de miroirs DBR gravés de part et d'autre dans les bras d'un pont [76], l'utilisant d'une cavité *coin de cube* dans un pont [77] ainsi que la fabrication de cavités circulaires intégrées dans un micro-disque [78]. Ces approches ont permis d'observer un couplage de l'émission spontanée dans des modes de cavité; ainsi qu'un affinement de ceux-ci pour la seconde approche, ce qui est très prometteur.

Au delà du germanium...

Effet laser ou non, il ne s'agit là probablement pas de la seule application possible du germanium fortement déformé. On peut imaginer profiter du paramètre contrainte pour très largement étendre en longueur d'onde la sensibilité d'un détecteur en germanium.

De plus, la découverte récente de l'effet laser dans l'alliage germaniumétain [79] est également très prometteuse pour la photonique silicium. En effet, bien que ce soit un semi-conducteur à gap direct, même à forte concentration d'étain, il ne l'est que marginalement. Par exemple, l'écart énergétique entre les vallées L et Γ estimé pour un alliage à 13 % d'étain n'est que de 30 meV [80]. De plus, son paramètre de maille est supérieur à celui du germanium, ce qui implique qu'une croissance pseudomorphique de GeSn induit une forte contrainte en compression. Tout comme pour le germanium, cette compression est nuisible pour l'émission de lumière puisqu'elle tend à redescendre la vallée L par rapport à la vallée Γ .

Les enjeux et les difficultés sont ainsi similaires au germanium déformé. Appliquer une tension mécanique pourrait en effet réduire la concentration d'étain nécessaire ou encore le seuil de l'effet laser en creusant l'écart énergétique entre les vallées L et Γ .

Et après tout, qui sait quelles idées formidables émergeront de l'application de très fortes contraintes dans un semi-conducteur...

Annexe A

Calcul de l'Hamiltonien de Pikus-Bir

A.1 Calcul k.p de la bande de valence

Le comportement de la bande de valence (et parfois aussi de la bande de conduction) au voisinage du point Γ est usuellement étudié par un calcul perturbatif en \vec{k} . Les trois bandes sont ainsi décrites par l'Hamiltonien de Luttinger dans la base des orbitales atomiques $|p_x\rangle$, $|p_y\rangle$, $|p_z\rangle$ [81] :

$$H_{Lutt} = \begin{pmatrix} Lk_x^2 + M(k_y^2 + k_z^2) & Nk_x k_y & Nk_x k_z \\ Nk_y k_x & Lk_y^2 + M(k_x^2 + k_z^2) & Nk_y k_z \\ Nk_z k_x & Nk_z k_y & Lk_z^2 + M(k_x^2 + k_y^2) \end{pmatrix}$$
(A.1)

Les termes L, M et N sont des coefficients phénoménologiques appelés paramètres Kohn-Luttinger de la bande de valence.

Au premier ordre, on peut effectuer un substitution des termes quadratiques en k_i pour y introduire la déformation [82] :

$$k_i k_j \to k_i k_j + \alpha_{ij} \varepsilon_{ij}$$
 (A.2)

Où α_{ij} est un coefficient de proportionnalité. L'Hamiltonien de Luttinger peut donc s'écrire avec sa perturbation sous la forme :

$$H_{Lutt}^* = H_{Lutt} + H_s \tag{A.3}$$

Où H_s est la perturbation due à la déformation :

$$H_{s} = \begin{pmatrix} l\varepsilon_{xx} + m(\varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) & n\varepsilon_{xy} & n\varepsilon_{xz} \\ n\varepsilon_{xy} & l\varepsilon_{yy} + m(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{zz}) & n\varepsilon_{yz} \\ n\varepsilon_{xz} & n\varepsilon_{yz} & l\varepsilon_{zz} + m(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) \end{pmatrix}$$
(A.4)

Les coefficients l, m et n sont une manière possible d'écrire les potentiels de déformations pour la bande de valence.

Introduisons ensuite la contribution due au couplage spin-orbite. L'ajout de paramètres de spin implique d'écrire les Hamiltoniens dans une base à 6 dimensions : $|p_x \uparrow\rangle$, $|p_y \uparrow\rangle$, $|p_z \uparrow\rangle$, $|p_x \downarrow\rangle$, $|p_y \downarrow\rangle$, $|p_z \downarrow\rangle$. Les Hamiltoniens H_{Lutt} et H_s étant indépendants du spin, on peut alors écrire l'Hamiltonien total sous la forme :

$$H = H_{kp} + H_{strain} + H_{SO} \tag{A.5}$$

Où :

$$H_{kp} = \left(\begin{array}{c|c} H_{Lutt} & 0\\ \hline 0 & H_{Lutt} \end{array}\right) \tag{A.6}$$

$$H_{strain} = \begin{pmatrix} H_s & 0\\ \hline 0 & H_s \end{pmatrix}$$
(A.7)

Et H_{SO} est l'Hamiltonien de l'interaction spin-orbite [16] :

$$H_{SO} = -\frac{\Delta_0}{3} \begin{pmatrix} 0 & i & 0 & 0 & 0 & -1 \\ -i & 0 & 0 & 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 1 & -i & 0 \\ 0 & 0 & i & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & i & i & 0 & 0 \\ -1 & -i & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} - \frac{\Delta_0}{3} I_6$$
(A.8)

Nous nous intéressons uniquement à la position du sommet de la bande de valence au point Γ . Dans cette condition, $\vec{k} = \vec{0}$ et l'Hamiltonien H_{kp} est nul.

Considérons tout d'abord le problème en l'absence de déformation. On a alors $H = H_{SO}$ et ses valeurs propres sont $+\frac{\Delta_0}{3}$ (dégénérée 4 fois) et $-\frac{2\Delta_0}{3}$ (dégénérée 2 fois). La première correspond aux bandes de trous lourds et léger tandis que la second correspond à la bande de *split-off*. Les vecteurs propres associés sont :

$$|HH_1\rangle = |\frac{3}{2}; -\frac{3}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|p_x\downarrow\rangle - i|p_y\downarrow\rangle)$$
(A.9)

$$|HH_2\rangle = |\frac{3}{2}; +\frac{3}{2}\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}(|p_x\uparrow\rangle + i |p_y\uparrow\rangle)$$
(A.10)

$$|LH_1\rangle = |\frac{3}{2}; -\frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(|p_x\downarrow\rangle - i|p_y\downarrow\rangle) + \sqrt{\frac{2}{3}}|p_z\uparrow\rangle$$
(A.11)

$$|LH_2\rangle = |\frac{3}{2}; +\frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(|p_x\uparrow\rangle + i|p_y\uparrow\rangle) + \sqrt{\frac{2}{3}}|p_z\downarrow\rangle$$
(A.12)

$$|SO_1\rangle = |\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}\rangle = -\frac{1}{\sqrt{3}}(|p_x\uparrow\rangle - i|p_y\uparrow\rangle) + \sqrt{\frac{1}{3}}|p_z\downarrow\rangle$$
(A.13)

$$|SO_2\rangle = |\frac{1}{2}; +\frac{1}{2}\rangle = -\frac{1}{\sqrt{3}}(|p_x\downarrow\rangle + i|p_y\downarrow\rangle) - \sqrt{\frac{1}{3}}|p_z\uparrow\rangle$$
(A.14)

Il est alors commode d'exprimer l'Hamiltonien avec déformation dans cette base. En appelant P la matrice de passage de cette base avec celle des $|p_x\rangle$, on a :

$$P = \begin{vmatrix} p_x \uparrow \rangle & |p_y \uparrow \rangle & |p_z \uparrow \rangle & |p_x \downarrow \rangle & |p_z \downarrow \rangle \\ \begin{vmatrix} \frac{3}{2}; +\frac{3}{2} \rangle \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{i}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{\frac{2}{3}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{i}{\sqrt{6}} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{\frac{2}{3}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{i}{\sqrt{6}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{i}{\sqrt{6}} & 0 & 0 & \sqrt{\frac{2}{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{6}}; -\frac{1}{\sqrt{6}} & 0 & 0 & 0 & \sqrt{\frac{2}{3}} \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{i}{\sqrt{3}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{i}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{3}} \\ \end{vmatrix}$$
(A.15)

L'Hamiltonien écrit dans cette base (qu'on nommer
a ${\cal H}_2),$ se calcule alors par :

$$H_2 = P.H.P^{-1} (A.16)$$

On retrouve alors l'Hamiltonien introduit par Pikus et Bir duquel découle les formules usuelles de position des bords de bande :

$$H_{2} = \begin{pmatrix} P+Q & -S & -R & 0 & -S/\sqrt{2} & -\sqrt{2}R \\ -S^{*} & P-Q & 0 & -R & -\sqrt{2}Q & \sqrt{\frac{3}{2}}S \\ -R^{*} & 0 & P-Q & S & \sqrt{\frac{3}{2}}S^{*} & \sqrt{2}Q \\ 0 & -R^{*} & S^{*} & P+Q & \sqrt{2}R^{*} & -S^{*}/\sqrt{2} \\ -S^{*}/\sqrt{2} & -\sqrt{2}Q & \sqrt{\frac{3}{2}}S & \sqrt{2}R & P-\Delta_{0} & 0 \\ -\sqrt{2}R^{*} & \sqrt{\frac{3}{2}}S^{*} & \sqrt{2}Q & -S/\sqrt{2} & 0 & P-\Delta_{0} \end{pmatrix}$$
(A.17)

Où :

$$P = \frac{l+2m}{3}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) \tag{A.18}$$

$$Q = \frac{l-m}{6} (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} - 2\varepsilon_{zz})$$
(A.19)

$$R = \frac{l-m}{2\sqrt{3}} (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}) - i\frac{n}{\sqrt{3}} \varepsilon_{xy}$$
(A.20)

$$S = \frac{n}{\sqrt{3}} (\varepsilon_{xz} - i\varepsilon_{yz}) \tag{A.21}$$

On pose alors a_v , b et d, les potentiels de déformation écrits sous leur forme la plus courante comme :

$$a_v = \frac{l+2m}{3}, \ b = \frac{l-m}{3}, \ d = \frac{n}{\sqrt{3}}$$
 (A.22)

A.2 Calcul pour les contraintes selon 001 et 111

Dans le cas d'une contrainte uniaxiale ou biaxiale selon 001, on a $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$ et les coefficients de cisaillement sont nuls. Dans ces conditions, seuls P et Q sont non-nuls. L'Hamiltonien s'écrit alors :

$$H_{2} = \begin{pmatrix} Q & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -Q & 0 & 0 & -\sqrt{2}Q & 0 \\ 0 & 0 & 1-Q & 0 & 0 & -\sqrt{2}Q \\ 0 & 0 & 0 & Q & 0 & 0 \\ 0 & -\sqrt{2}Q & 0 & 0 & \Delta_{0} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2}Q & 0 & 0 & \Delta_{0} \end{pmatrix} + PI_{6}$$
(A.23)

Le problème est donc séparable et on peut donc écrire :

$$H_{2} = \begin{vmatrix} \frac{3}{2}; \pm \frac{3}{2} \\ |\frac{3}{2}; \pm \frac{3}{2} \\ |\frac{3}{2}; \pm \frac{3}{2} \\ |\frac{3}{2}; \pm \frac{1}{2} \\ |\frac{1}{2}; \pm \frac{1}{2} \\ |\frac{1}{2}; \pm \frac{1}{2} \end{vmatrix} \begin{pmatrix} Q & 0 & 0 \\ 0 & -Q & \sqrt{2}Q \\ 0 & -\sqrt{2}Q & \Delta_{0} \end{pmatrix} + PI_{3}$$
(A.24)

On peut donc obtenir le déplacement des bords de bande en résolvant l'équation aux valeurs propres et on a alors :

$$\delta E_{HH} = P + Q = a_v Tr(\varepsilon) + b(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}) \tag{A.25}$$

$$\delta E_{LH,SO} = P + \frac{\Delta_0 - Q}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{\Delta_0^2 + 2\Delta_0 Q + 9Q^2}$$
(A.26)

Dans le cas général, il n'y a pas nécessairement de formule analytique simple. Il faut alors calculer les valeurs propres de l'Hamiltonien A.17. Cependant, le cas d'une contrainte selon 111 peut également s'écrire simplement. En effet, en écrivant l'Hamiltonien de Luttinger avec déformation dans la base des axes principaux d'une contrainte selon 111 (à savoir, $\overline{110}$, $\overline{112}$ et 111), celui-ci s'écrit sous la forme :

$$H_{s} = \begin{pmatrix} l'\varepsilon_{x'x'} + m'(\varepsilon_{y'y'} + \varepsilon_{z'z'}) & n'\varepsilon_{x'y'} & n'\varepsilon_{x'z'} \\ n'\varepsilon_{x'y'} & l'\varepsilon_{y'y'} + m'(\varepsilon_{x'x'} + \varepsilon_{z'z'}) & n'\varepsilon_{y'z'} \\ n'\varepsilon_{x'z'} & n'\varepsilon_{y'z'} & l'\varepsilon_{z'z'} + m'(\varepsilon_{x'x'} + \varepsilon_{y'y'}) \end{pmatrix}$$

$$(A.27)$$

Où :

$$l' = \frac{l+2m+2n}{3}, \ m' = \frac{l+2m-n}{3}, \ n' = 0$$
 (A.28)

Dans cette situation, les équations A.25 et A.26 sont donc toujours valides, avec :

$$Q' = b'(\varepsilon_{x'x'} - \varepsilon_{z'z'}) = \frac{\sqrt{3}}{3}d(\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp})$$
(A.29)

Un mot sur les dénominations LH et HH J'utilise les dénominations bande de trous lourds et bande de trous légers pour désigner les deux bandes de valence les plus hautes en énergie et qui sont dégénérées à déformation nulle au point Γ . Cependant, la définition de ces deux bandes est floue. En effet, comme son nom l'indique, la bande de trous lourds est celle des deux qui possède la plus forte masse effective au point Γ . Il convient cependant de noter que sous l'action de la déformation, celle qui est désignée comme HH n'a pas forcément cette propriété. J'ai donc choisi de désigner par HH le bande qui tend vers celle de trous lourds lorsque la déformation tend vers 0 et par LH l'autre. Ces noms sont donc impropres, et il convient de noter qu'il ne s'agit que d'une convention.

A.3 Calcul des règles de sélection

Calculons ensuite les règles de sélection des transitions optiques entre la bande de conduction (au point Γ) et chacune des bandes de valence. Ces transitions sont autorisées à la condition où la force d'oscillateur est non nulle. Celle-ci s'écrit par :

$$M = \left| \left\langle s \right| p \left| \phi \right\rangle \right|^2 \tag{A.30}$$

Où $|s\rangle$ est l'état quantique de la bande de conduction et $|\phi\rangle$ celui de la bande de valence considérée. Dans le germanium, l'orbitale atomique de la vallée directe de la bande de conduction possède une symétrie sphérique [82]. On a donc alors :

$$|\langle s| \, p \, |p_x\rangle|^2 = |\langle s| \, p \, |p_y\rangle|^2 = |\langle s| \, p \, |p_z\rangle|^2 = M_b$$
 (A.31)

Et on appelle alors M_b la force d'oscillateur du matériau. Par conséquent, on peut donc calculer les forces d'oscillateur des transitions vers les bandes HH, LH et SO :

TABLE A.1 – Forces d'oscillateur des transitions directes M/M_b , en fonction de la bande de valence et de la polarisation de la lumière

| Polarisation | HH | LL | SO |
|--------------|-----|-----|-----|
| х | 1/2 | 1/6 | 1/3 |
| У | 1/2 | 1/6 | 1/3 |
| \mathbf{Z} | 0 | 2/3 | 1/3 |

Ces forces d'oscillateur sont vraies uniquement pour une déformation nulle. Cependant, à l'ordre zéro, on peut considérer que pour de faibles déformations, ces valeurs tiennent toujours. Dans le cas général, on peut les calculer à partir de l'état propre de l'Hamiltonien de Pikus-Bir correspondant à la valeur propre considérée.

La figure A.1 montre ces calculs effectués pour les contraintes uniaxiales et biaxiales 100 et 111. On remarque que les résultats sont quasiment équivalents pour ces deux directions; ce qui n'est pas étonnant puisqu'à un changement de paramètre près les équations sont équivalentes.



FIGURE A.1 – Forces d'oscillateur calculées pour la transition directe de la bande de conduction aux bandes de valence de trous lourds et légers, dans le cas de contraintes uniaxiales et biaxiales 100 et 111.

On remarque que l'ajout d'une contrainte uniaxiale tend à dépolariser la transition vers LH tandis qu'une contrainte biaxiale a l'effet inverse. Enfin, la transition vers HH reste strictement polarisée quelle que soit la déformation.

Annexe B

Théorie de Mie dans les nanofils

On peut calculer analytiquement la réponse optique, c'est-à-dire l'énergie absorbée par le nanofil pour une excitation donnée, pour un nanofil cœurcoquille. La méthode employée ici est une adaptation de la méthode de la matrice de transfert, qui est couramment employée pour calculer la réponse optique d'un ensemble de couches planes, à la théorie de diffusion de Mie pour un cylindre infini. Cette méthode a été décrite par Kaliteevski *et al.* [83].

On définit d'abord k(r) par :

$$k(r) = \frac{2\pi N(r,\lambda)}{\lambda}$$

Où $N(r, \lambda)$ est l'indice optique de la couche située au rayon r à la longueur d'onde λ .

Dans chaque couche, la résolution des équations de Maxwell permet d'écrire les champs E et H comme somme de fonctions de Bessel. En appliquant les conditions de continuité des champs à chaque interface, on peut écrire une matrice de transfert A_p pour chaque ordre p des fonctions de Bessel, comme produit des matrices individuelles $A_{i,p}$ de chaque couche :

$$A_p(\lambda) = A_{m,p}(\lambda, r_p) \dots A_{2,p}(\lambda, r_2) \dots A_{1,p}(\lambda, r_1)$$

Où r_i est le rayon de la *i*ième coquille de la structure. L'application des conditions aux limites donne une valeur pour $A_{i,p}$:

$$A_{i,p}(\lambda, r) = \frac{1}{be - af} \begin{pmatrix} bg - cf & bh - df \\ ce - ag & de - ah \end{pmatrix}$$

Où :

 $a = k_i Y_p(k_i r)$

$$b = k_i J_p(k_i r)$$

$$c = k_{i+1} Y_p(k_{i+1} r)$$

$$d = k_{i+1} J_p(k_{i+1} r)$$

$$e = k_i^2 (Y_{p-1}(k_i r) - p \frac{Y_p(k_i r)}{k_i r})$$

$$f = k_i^2 (J_{p-1}(k_i r) - p \frac{J_p(k_i r)}{k_i r})$$

$$g = k_{i+1}^2 (Y_{p-1}(k_{i+1} r) - p \frac{Y_p(k_{i+1} r)}{k_{i+1} r})$$

$$h = k_{i+1}^2 (J_{p-1}(k_{i+1} r) - p \frac{J_p(k_{i+1} r)}{k_{i+1} r})$$

On peut définir la contribution à l'absorption de l'ordre j comme :

$$a_j = i \frac{-A_j^{12} A_j^{21} + A_j^{11} A_j^{22}}{A_j^{12} + i A_j^{11}}$$

L'énergie absorbée totale d'un nanofil de longueur l éclairé par une onde plane d'irradiance I_0 est donnée en sommant les contributions de chaque ordre j:

$$W_{a,TM}(\lambda) = -2r_1\pi |N_1|^2 \Re\left(\sum_{j=-\infty}^{+\infty} |a_j|^2 i\overline{N_1} J_j(k_1r_1) \overline{J_{j-1}(k_1r_1) - j\frac{J_j(k_1r_1)}{k_1r_1}}\right) lI_0$$

Dans le cas d'un cylindre faiblement absorbant, où $\kappa \ll \Re(N)$, l'expression de l'énergie absorbée W peut être approximée par une fonction linéaire en κ [84]. On définit alors $W'_{a,TM}$ comme coefficient de proportionnalité de cette relation. Ce coefficient peut être calculé numériquement par exemple en calculant $W_{a,TM}/\kappa$ pour un κ donné, pris très petit devant l'indice optique réel. La figure B.1 trace $W'_{a,TM}$ en fonction de la longueur d'onde pour des nanofils cœur-coquille Ge/HfO₂.

On observe alors une résonance de Mie à 950 nm. Fort heureusement, dans le cadre de l'étude du gap direct par spectroscopie de photocourant, les nanofils ont une réponse spectrale plate dans la gamme de longueur d'onde étudiée – 1200 nm à 1800 nm.



FIGURE B.1 – Facteur de correction géométrique $W'_{a,TM}$ pour l'absorption d'un nanofil de germanium de 150 nm de diamètre avec une coquille de HfO_2 de 20 nm.

Annexe C

Côte des motifs de mise en contrainte

J'ai employé 4 géométries différentes pour l'application de la contrainte, dont 3 pour l'uniaxial. Le pont dit *suisse* est la géométrie employée par Süess *et al.* [6]. Elle a l'avantage d'être simple et la déformation dans le pont ne dépend que des rapports des dimensions. Cependant, elle n'est pas pratique pour les mesures de spectroscopie : la lumière parasite en bordure du spot peut exciter une grosse quantité de matériau non déformé et fausser la mesure.

J'ai donc développé le motif dit SiNaPS qui dispose de bras tracteurs triangulaires. Il est transposable à la contrainte biaxiale en accrochant quatre bras à une zone centrale triangulaire : c'est le motif dit *croix*. À cause de la géométrie triangulaire des bras, la libération des bras se fait de manière progressive. Cependant, lorsque le procédé de HF vapeur rapide est employé pour effondrer la structure, au bout d'un certain temps la couche d'oxyde sous la zone d'intérêt est complètement gravée et le pont se colle au substrat silicium, ce qui fige sa déformation. Il n'est donc possible d'atteindre une forte déformation qu'avec un pont de petite taille. Pour contrer cette difficulté, le motif dit *hybride* combine le meilleur des deux mondes. La zone triangulaire centrale est ainsi dimensionnée de sorte à ce qu'elle soit entièrement libérée avant que le germanium n'adhère au silicium.



FIGURE C.1 – Côtes de motifs de mise en contrainte

Annexe D

Electro-absorption des croix contraintes biaxialement

La partie 3.3 a présenté une étude par spectroscopie d'électro-absorption de la dépendance en déformation des transitions directes Γ -LH et Γ -HH. On constate notamment qu'une relation significativement non linéaire s'établit, en accord avec les calculs par liaisons fortes. Il y est également dit qu'on constate un bon accord entre ces calculs et les prédictions effectuées avec la théorie des potentiels de déformation dans le cas d'une contrainte biaxiale. Il convient toutefois de vérifier expérimentalement cet état de fait.

Des échantillons de germanium contraints biaxialement, dont la zone contrainte fait 5 μ m de côté, sont d'abord fabriqués en utilisant le procédé décrit dans la partie 3.1.2. La gravure HF dite « rapide » est utilisée afin d'obtenir des structure effondrées. Deux contacts en forme de T sont ensuite fabriqués par *lift-off* de la couche de métal après une lithographie électronique. En appliquant une tension sur les contacts, on obtient alors un champ électrique sur une zone de 3 μ m de côté (voir encart figure D.1).

Les spectres d'électro-absorption de telles structures sont présentés figure D.1.a. On observe clairement une transition dont l'énergie se déplace avec la déformation du matériau. En utilisant la même règle de pointage que dans la partie 3.3, on peut reporter l'énergie de cette transition en fonction de la déformation. Cette dépendance est tracée figure D.1.b. On constate que celle-ci est en bon accord avec la transition entre la vallée Γ de la bande de conduction et la bande de trous lourds. La transition Γ -LH n'est pas visible. Ceci est prédictible puisque, comme nous l'avons vu partie 1.3.2, les règles de sélection sont défavorables pour l'observation de cette transition.

Ainsi, dans la gamme étudiée (0.47 % - 0.77 %), on observe un bon accord entre l'expérience et les modèles théoriques, ce qui était attendu étant donné la relativement faible déformation considérée ici. On peut noter que

ANNEXE D. ELECTRO-ABSORPTION DES CROIX CONTRAINTES BIAXIALEMENT



FIGURE D.1 – (a) Spectres d'électro-absorption du germanium contraint biaxialement. (b) Énergies de transition mesurées par électro-absorption en fonction de la déformation, comparées aux dépendances théoriques.

les points sont cependant très légèrement en dessous des modèles théoriques (d'environ 10 meV). Il est difficile de savoir si c'est véritablement significatif avec seulement 4 points, mais cela pourrait être dû au fait que la contrainte n'est pas complètement homogène dans la croix et que l'on sonde une partie du matériau dans les coins, où celui-ci est plus déformé qu'au centre.

Annexe E

Constantes du matériau

| Constantes élastiques | | | | | |
|--|----------------------------------|-----------------------|------|--|--|
| | C_{11} | 126 GPa | [66] | | |
| | C_{12} | $44 \mathrm{GPa}$ | [66] | | |
| | C_{44} | $67.7~\mathrm{GPa}$ | [66] | | |
| Masses effectives | | | | | |
| Masse effective des trous légers | m_{LH}^* | 0.043 | [85] | | |
| Masse effective des trous lourds | m^*_{HH} | 0.33 | [85] | | |
| Masse effective des électrons en Γ | $m^*_{e\Gamma}$ | 0.041 | [85] | | |
| Masse effective des électrons en L | m^*_{eL} | 0.22 | [85] | | |
| Potentiels de déformation (bandes interdites) | | | | | |
| Potentiel hydrostatique de la vallée Γ | $a_{c\Gamma}$ | -8.24 eV | [17] | | |
| Potentiel hydrostatique de la vallée L | $\Xi_{dL} + \frac{1}{3}\Xi_{uL}$ | -1.54 eV | [17] | | |
| Potentiel uniaxial de la vallée L | Ξ_{uL} | $15.13\;\mathrm{eV}$ | [17] | | |
| Potentiel hydrostatique de la bande de valence | a_v | 1.24 eV | [17] | | |
| Cisaillement tétragonal de la bande de valence | b | -2.55 eV | [17] | | |
| Cisaillement orthorhombique de la bande de valence | d | -5.50 eV | [17] | | |
| Méthode k.p | | | | | |
| Paramètre Kohn-Luttinger L | L | -30.53 eV | [86] | | |
| Paramètre Kohn-Luttinger M | M | -4.64 eV | [86] | | |
| Paramètre Kohn-Luttinger N | N | $-33.64\;\mathrm{eV}$ | [86] | | |
| Potentiels de déformation (spectroscopie Raman) | | | | | |
| | p/ω_0 | -1.45 | [87] | | |
| | q/ω_0 | -1.95 | [87] | | |
| | r/ω_0 | -1.1 | [87] | | |
| | | | | | |

Bibliographie

- Clemens Winkler. Germanium, Ge, ein neues, nichtmetallisches element. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 19(1):210–211, 1886.
- [2] J. Bardeen and W. H. Brattain. The transistor, a semi-conductor triode. *Phys. Rev.*, 74 :230–231, Jul 1948.
- [3] C. Boztug, J. R. Sachez-Perez, F. F. Sudradjat, RB Jacobson, D. M. Paskiewicz, M. G. Lagally, and R. Paiella. Tensilely strained germanium nanomembranes as infrared optical gain media. *Small*, 9(4) :622–630, 2013.
- [4] Jifeng Liu, Xiaochen Sun, Rodolfo Camacho-Aguilera, Lionel C. Kimerling, and Jurgen Michel. Ge-on-Si laser operating at room temperature. *Opt. Lett.*, 35(5):679–681, Mar 2010.
- [5] Donguk Nam, David S. Sukhdeo, Ju-Hyung Kang, Jan Petykiewicz, Jae Hyung Lee, Woo Shik Jung, Jelena Vuckovic, Mark L. Brongersma, and Krishna C. Saraswat. Strain-induced pseudoheterostructure nanowires confining carriers at room temperature with nanoscale-tunable band profiles. *Nano Letters*, 13(7):3118–3123, 2013. PMID: 23758608.
- [6] M. J. Suess, R. Geiger, A. R. Minamisawa, G. Schiefler, J. Frigerio, D. Chrastina, G. Isella, R. Spolenak, J. Faist, and H. Sigg. Analysis of enhanced light emission from highly strained germanium microbridges. *Nat Photon*, 7(6) :466–472, June 2013.
- [7] M. de Kersauson, M. El Kurdi, S. David, X. Checoury, G. Fishman, S. Sauvage, R. Jakomin, G. Beaudoin, I. Sagnes, and P. Boucaud. Optical gain in single tensile-strained germanium photonic wire. *Opt. Express*, 19(19) :17925–17934, Sep 2011.
- [8] A. Ghrib, M. de Kersauson, M. El Kurdi, R. Jakomin, G. Beaudoin, S. Sauvage, G. Fishman, G. Ndong, M. Chaigneau, R. Ossikovski, I. Sagnes, and P. Boucaud. Control of tensile strain in germanium waveguides through silicon nitride layers. *Applied Physics Letters*, 100(20), 2012.

- [9] J. Greil, A. Lugstein, C. Zeiner, G. Strasser, and E. Bertagnolli. Tuning the electro-optical properties of germanium nanowires by tensile strain. *Nano Letters*, 12(12) :6230–6234, 2012. PMID : 23146072.
- [10] A. Ghrib, M. El Kurdi, M. de Kersauson, M. Prost, S. Sauvage, X. Checoury, G. Beaudoin, I. Sagnes, and P. Boucaud. Tensile-strained germanium microdisks. *Applied Physics Letters*, 102(22), 2013.
- [11] Donguk Nam, David Sukhdeo, Szu-Lin Cheng, Arunanshu Roy, Kevin Chih-Yao Huang, Mark Brongersma, Yoshio Nishi, and Krishna Saraswat. Electroluminescence from strained germanium membranes and implications for an efficient Si-compatible laser. *Applied Physics Letters*, 100(13), 2012.
- [12] Jose R. Sanchez-Perez, Cicek Boztug, Feng Chen, Faisal F. Sudradjat, Deborah M. Paskiewicz, RB Jacobson, Max G. Lagally, and Roberto Paiella. Direct-bandgap light-emitting germanium in tensilely strained nanomembranes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(47):18893–18898, 2011.
- [13] Jain Raja Jinendra, Aaron Hryciw, Thomas M. Baer, David A. B. Miller, Mark L. Brongersma, and Roger T. Howe. A micromachining-based technology for enhancing germanium light emission via tensile strain. *Nat Photon*, 6(6) :398–405, June 2012.
- [14] M. El Kurdi, H. Bertin, E. Martincic, M. de Kersauson, G. Fishman, S. Sauvage, A. Bosseboeuf, and P. Boucaud. Control of direct band gap emission of bulk germanium by mechanical tensile strain. *Applied Physics Letters*, 96(4), 2010.
- [15] Convers Herring and Erich Vogt. Transport and deformation-potential theory for many-valley semiconductors with anisotropic scattering. *Phys. Rev.*, 101 :944–961, Feb 1956.
- [16] G.L. Bir and G.E. Pikus. Symmetry and Strain-induced Effects in Semiconductors. A Halsted Press book. Wiley, 1974.
- [17] Chris G. Van de Walle. Band lineups and deformation potentials in the model-solid theory. *Phys. Rev. B*, 39 :1871–1883, Jan 1989.
- [18] Jifeng Liu, Douglas D. Cannon, Kazumi Wada, Yasuhiko Ishikawa, David T. Danielson, Samerkhae Jongthammanurak, Jurgen Michel, and Lionel C. Kimerling. Deformation potential constants of biaxially tensile stressed Ge epitaxial films on Si. *Phys. Rev. B*, 70 :155309, Oct 2004.
- [19] I. Balslev. Direct edge piezo-reflectance in Ge and GaAs. Solid State Communications, 5(4):315 – 317, 1967.

- [20] Meera Chandrasekhar and Fred H. Pollak. Effects of uniaxial stress on the electroreflectance spectrum of Ge and GaAs. *Phys. Rev. B*, 15:2127– 2144, Feb 1977.
- [21] Fred H. Pollak and Manuel Cardona. Piezo-electroreflectance in Ge, GaAs, and Si. Phys. Rev., 172 :816–837, Aug 1968.
- [22] C. N. Ahmad and A. R. Adams. Electron transport and pressure coefficients associated with the L and delta minima of germanium. *Phys. Rev. B*, 34 :2319–2328, Aug 1986.
- [23] G. H. Li, A. R. Goni, K. Syassen, and M. Cardona. Intervalley scattering potentials of Ge from direct exciton absorption under pressure. *Phys. Rev. B*, 49 :8017–8023, Mar 1994.
- [24] A. R. Goni, K. Syassen, and M. Cardona. Direct-band-gap absorption in germanium under pressure. *Phys. Rev. B*, 39 :12921–12924, Jun 1989.
- [25] Benjamin Welber, Manuel Cardona, Yet-Ful Tsay, and Bernard Bendow. Effect of hydrostatic pressure on the direct absorption edge of germanium. *Phys. Rev. B*, 15 :875–879, Jan 1977.
- [26] Y. M. Niquet, D. Rideau, C. Tavernier, H. Jaouen, and X. Blase. Onsite matrix elements of the tight-binding hamiltonian of a strained crystal : Application to silicon, germanium, and their alloys. *Phys. Rev. B*, 79 :245201, Jun 2009.
- [27] K.J. Chang, Sverre Froyen, and Marvin L Cohen. Pressure coefficients of band gaps in semiconductors. *Solid State Communications*, 50(2):105 – 107, 1984.
- [28] C. O. Rodriguez, E. L. Peltzer y Blancá, and O. M. Cappannini. Firstprinciples determination of the sublinear dependence of the direct gap on hydrostatic pressure. *Phys. Rev. B*, 33 :8436–8440, Jun 1986.
- [29] M. Alouani, L. Brey, and N. E. Christensen. Calculated optical properties of semiconductors. *Phys. Rev. B*, 37 :1167–1179, Jan 1988.
- [30] M. Klenner, C. Falter, and W. Ludwig. Electron-phonon matrix elements and deformation potentials in silicon and germanium in the quasiion model. Annalen der Physik, 504(1):24–33, 1992.
- [31] A. Blacha, H. Presting, and M. Cardona. Deformation potentials of k = 0 states of tetrahedral semiconductors. *physica status solidi* (b), 126(1):11–36, 1984.
- [32] U. Schmid, N.E. Christensen, and M. Cardona. Calculated deformation potentials in Si, Ge, and GeSi. Solid State Communications, 75(1):39 - 43, 1990.

- [33] S. Adachi. Physical Properties of III-V Semiconductor Compounds. Wiley-Interscience publication. Wiley, 1992.
- [34] Guo-En Chang and Henry H Cheng. Optical gain of germanium infrared lasers on different crystal orientations. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 46(6) :065103, 2013.
- [35] Jasprit Singh. Semiconductor Devices : Basic Principles. John Wiley, New York, 2009.
- [36] K. Wada and L.C. Kimerling. Photonics and Electronics with Germanium. Wiley, 2015.
- [37] R.A. Smith. Semiconductors. University Press, 1961.
- [38] O. Demichel, F. Oehler, P. Noe, V. Calvo, N. Pauc, P. Gentile, T. Baron, D. Peyrade, and N. Magnea. Photoluminescence of confined electronhole plasma in core-shell silicon/silicon oxide nanowires. *Applied Physics Letters*, 93(21), 2008.
- [39] O. Demichel, V. Calvo, P. Noe, B. Salem, P.-F. Fazzini, N. Pauc, F. Oehler, P. Gentile, and N. Magnea. Quantum confinement effects and straininduced band-gap energy shifts in core-shell Si-SiO2 nanowires. *Phys. Rev. B*, 83 :245443, Jun 2011.
- [40] P Gentile, A Solanki, N Pauc, F Oehler, B Salem, G Rosaz, T Baron, M Den Hertog, and V Calvo. Effect of HCl on the doping and shape control of silicon nanowires. *Nanotechnology*, 23(21):215702, 2012.
- [41] P. Periwal, T. Baron, P. Gentile, B. Salem, and F. Bassani. Growth strategies to control tapering in Ge nanowires. APL Materials, 2(4), 2014.
- [42] Priyanka Periwal, Thierry Baron, Laurence Latu-Romain, Bassem Salem, Franck Bassani, Gilles Patriarche, and Pascal Gentile. Control of the interfacial abruptness of Au-catalyzed Si-Si1-xGex heterostructured nanowires grown by vapor-liquid-solid. Journal of Vacuum Science & Technology A, 32(3), 2014.
- [43] R. S. Wagner and W. C. Ellis. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. Applied Physics Letters, 4(5):89–90, 1964.
- [44] H. Okamoto and T. B. Massalski. The Au-Ge (gold-germanium) system. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 5(6) :601–610, 1984.
- [45] A.J. O'Reilly, C. Francis, and N.J. Quitoriano. Gold nanoparticle deposition on Si by destabilising gold colloid with HF. Journal of Colloid and Interface Science, 370(1):46 – 50, 2012.
- [46] A. Chroneos and H. Bracht. Diffusion of n-type dopants in germanium. Applied Physics Reviews, 1(1), 2014.

- [47] Andrew B. Greytak, Lincoln J. Lauhon, Mark S. Gudiksen, and Charles M. Lieber. Growth and transport properties of complementary germanium nanowire field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, 84(21):4176–4178, 2004.
- [48] E. Tutuc, J. O. Chu, J. A. Ott, and S. Guha. Doping of germanium nanowires grown in presence of PH3. Applied Physics Letters, 89(26) :-, 2006.
- [49] Naoki Fukata, Keisuke Sato, Masanori Mitome, Yoshio Bando, Takashi Sekiguchi, Melanie Kirkham, Jung-il Hong, Zhong Lin Wang, and Robert L. Snyder. Doping and raman characterization of boron and phosphorus atoms in germanium nanowires. ACS Nano, 4(7) :3807–3816, 2010. PMID : 20565120.
- [50] Daniel E. Perea, Eric R. Hemesath, Edwin J. Schwalbach, Jessica L. Lensch-Falk, Peter W. Voorhees, and Lincoln J. Lauhon. Direct measurement of dopant distribution in an individual vapour-liquid-solid nano-wire. Nat Nano, 4(5) :315–319, May 2009.
- [51] Marolop Simanullang, Koichi Usami, Tetsuo Kodera, Ken Uchida, and Shunri Oda. Growth of narrow and straight germanium nanowires by vapor-liquid-solid chemical vapor deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 50(10R) :105002, 2011.
- [52] J. M. Hartmann, J.P. Barnes, M. Veillerot, J.M. Fedeli, Q. Benoit A La Guillaume, and V. Calvo. Structural, electrical and optical properties of in-situ phosphorous-doped Ge layers. *Journal of Crystal Growth*, 347(1):37–44, May 2012.
- [53] C. Hilsum. Simple empirical relationship between mobility and carrier concentration. *Electronics Letters*, 10(13) :259–260, June 1974.
- [54] Rodolfo E. Camacho-Aguilera, Yan Cai, Jonathan T. Bessette, Lionel C. Kimerling, and Jurgen Michel. High active carrier concentration in n-type, thin film Ge using delta-doping. *Opt. Mater. Express*, 2(11) :1462–1469, Nov 2012.
- [55] H Tahini, A Chroneos, R W Grimes, U Schwingenschloegl, and A Dimoulas. Strain-induced changes to the electronic structure of germanium. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 24(19) :195802, 2012.
- [56] Feng Zhang, Vincent H. Crespi, and Peihong Zhang. Prediction that uniaxial tension along [111] produces a direct band gap in germanium. *Phys. Rev. Lett.*, 102 :156401, Apr 2009.
- [57] P. H. Townsend, D. M. Barnett, and T. A. Brunner. Elastic relationships in layered composite media with approximation for the case of thin films

on a thick substrate. *Journal of Applied Physics*, 62(11) :4438–4444, 1987.

- [58] M.J. Madou. Fundamentals of Microfabrication : The Science of Miniaturization, Second Edition. Taylor & Francis, 2002.
- [59] Lauetools : Laue X-ray microdiffraction analysis software. http://www.esrf.eu/home/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM32/ lauetools--laue-x-ray-microdiffraction-analysis-software.html.
- [60] H.O. Pierson. Handbook of Chemical Vapor Deposition, 2nd Edition : Principles, Technology and Applications. Elsevier Science, 1999.
- [61] S. Adachi. Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors. Wiley Series in Materials for Electronic & Optoelectronic Applications. Wiley, 2005.
- [62] F. Cerdeira, C. J. Buchenauer, Fred H. Pollak, and Manuel Cardona. Stress-induced shifts of first-order raman frequencies of diamond- and zinc-blende-type semiconductors. *Phys. Rev. B*, 5 :580–593, Jan 1972.
- [63] A. Gassenq, K. Guilloy, G. Osvaldo Dias, N. Pauc, D. Rouchon, J.-M. Hartmann, J. Widiez, S. Tardif, F. Rieutord, J. Escalante, I. Duchemin, Y.-M. Niquet, R. Geiger, T. Zabel, H. Sigg, J. Faist, A. Chelnokov, V. Reboud, and V. Calvo. 1.9% bi-axial tensile strain in thick germanium suspended membranes fabricated in optical germanium-oninsulator substrates for laser applications. *Applied Physics Letters*, 107(19), 2015.
- [64] A. Gassenq, S. Tardif, K. Guilloy, G. Osvaldo Dias, N. Pauc, I. Duchemin, D. Rouchon, J. M. Hartmann, J. Widiez, J. Escalante, Y. M. Niquet, R. Geiger, T. Zabel, H. Sigg, J. Faist, A. Chelnokov, F. Rieutord, V. Reboud, and V. Calvo. Accurate strain measurements in highly strained Ge microbridges. *Applied Physics Letters*, 108 :241902, 2016.
- [65] S. Tardif, A. Gassenq, K. Guilloy, N. Pauc, G. Osvaldo Dias, Hartmann J. M., J. Widiez, T. Zabel, E. Marin, H. Sigg, J. Faist, A. Chelnokov, V. Reboud, V. Calvo, J. S. Micha, O. Robach, and F. Rieutord. Lattice strain and tilt mapping in stressed Ge microstructures using x-ray laue micro-diffraction and rainbow-filtering. arXiv :1603.06370, 2016.
- [66] W. L. Bond, W. P. Mason, H. J. McSkimin, K. M. Olsen, and G. K. Teal. The elastic constants of germanium single crystals. *Phys. Rev.*, 78 :176–176, Apr 1950.
- [67] Yijie Huo, Hai Lin, Robert Chen, Maria Makarova, Yiwen Rong, Mingyang Li, Theodore I. Kamins, Jelena Vuckovic, and James S. Harris.

Strong enhancement of direct transition photoluminescence with highly tensile-strained Ge grown by molecular beam epitaxy. Applied Physics Letters, 98(1), 2011.

- [68] A. Gassenq, K. Guilloy, N. Pauc, J.-M. Hartmann, G. Osvaldo Dias, D. Rouchon, S. Tardif, J. Escalante, I. Duchemin, Y.-M. Niquet, A. Chelnokov, V. Reboud, and Vincent Calvo. Study of the light emission in Ge layers and strained membranes on Si substrates. *Thin Solid Films*, pages -, 2015.
- [69] H. Shen and M. Dutta. Franz-keldysh oscillations in modulation spectroscopy. Journal of Applied Physics, 78(4) :2151–2176, 1995.
- [70] David S. Sukhdeo, Donguk Nam, Ju-Hyung Kang, Mark L. Brongersma, and Krishna C. Saraswat. Direct bandgap germanium-on-silicon inferred from 5.7% uniaxial tensile strain. *Photon. Res.*, 2(3):A8–A13, Jun 2014.
- [71] Satomi Ishida, Satoshi Kako, Katsuya Oda, Tatemi Ido, Satoshi Iwamoto, and Yasuhiko Arakawa. Suspended germanium cross-shaped microstructures for enhancing biaxial tensile strain. Japanese Journal of Applied Physics, 55(4S) :04EH14, 2016.
- [72] David S. Sukhdeo, Donguk Nam, Ju-Hyung Kang, Mark L. Brongersma, and Krishna C. Saraswat. Bandgap-customizable germanium using lithographically determined biaxial tensile strain for silicon-compatible optoelectronics. *Opt. Express*, 23(13) :16740–16749, Jun 2015.
- [73] R. Geiger, M. J. Suess, C. Bonzon, R. Spolenak, J. Faist, and H. Sigg. Strained Ge microbridges to obtain a direct bandgap laser. In *Silicon-Germanium Technology and Device Meeting (ISTDM), 2014 7th International*, pages 7–8, June 2014.
- [74] Abdelhamid Ghrib, Moustafa El Kurdi, Mathias Prost, Sebastien Sauvage, Xavier Checoury, Gregoire Beaudoin, Marc Chaigneau, Razvigor Ossikovski, Isabelle Sagnes, and Philippe Boucaud. All-around SiN stressor for high and homogeneous tensile strain in germanium microdisk cavities. Advanced Optical Materials, 3(3):353–358, 2015.
- [75] Moustafa El Kurdi, Mathias Prost, Abdelhamid Ghrib, Sebastien Sauvage, Xavier Checoury, Gregoire Beaudoin, Isabelle Sagnes, Gennaro Picardi, Razvigor Ossikovski, and Philippe Boucaud. Direct band gap germanium microdisks obtained with silicon nitride stressor layers. ACS Photonics, 3(3):443–448, 2016.
- [76] Jan Petykiewicz, Donguk Nam, David S. Sukhdeo, Shashank Gupta, Sonia Buckley, Alexander Y. Piggott, Jelena Vuckovic, and Krishna C. Saraswat. Direct bandgap light emission from strained germanium

nanowires coupled with high-q nanophotonic cavities. *Nano Letters*, 16(4):2168–2173, 2016. PMID: 26907359.

- [77] R. Geiger. Direct Band Gap Germanium for Si-compatible Lasing. PhD thesis, TU Munchen, 2016.
- [78] M. El Kurdi, M. Prost, A. Ghrib, A. Elbaz, S. Sauvage, X. Checoury, G. Beaudoin, I. Sagnes, G. Picardi, R. Ossikovski, F. Boeuf, and P. Boucaud. Tensile-strained germanium microdisks with circular bragg reflectors. *Applied Physics Letters*, 108(9), 2016.
- [79] S. Wirths, R. Geiger, N. von den Driesch, G. Mussler, T. Stoica, S. Mantl, Z. Ikonic, M. Luysberg, S. Chiussi, J. M. Hartmann, H. Sigg, J. Faist, D. Buca, and D. Grutzmacher. Lasing in direct-bandgap GeSn alloy grown on Si. *Nat Photon*, 9(2) :88–92, February 2015.
- [80] Kevin P. Homewood and Manon A. Lourenco. Optoelectronics : The rise of the GeSn laser. Nat Photon, 9(2) :78–79, February 2015.
- [81] J. M. Luttinger and W. Kohn. Motion of electrons and holes in perturbed periodic fields. *Phys. Rev.*, 97 :869–883, Feb 1955.
- [82] S.L. Chuang. *Physics of Photonic Devices*. Wiley Series in Pure and Applied Optics. Wiley, 2012.
- [83] M. A. Kaliteevski, R. A. Abram, V. V. Nikolaev, and G. S. Sokolovski. Bragg reflectors for cylindrical waves. *Journal of Modern Optics*, 46(5):875–890, 1999.
- [84] H.C. Hulst and H.C. van de Hulst. Light Scattering by Small Particles. Dover Books on Physics Series. Dover Publications, 1957.
- [85] P. Yu and M. Cardona. Fundamentals of Semiconductors : Physics and Materials Properties. Number vol. 3 in Advanced texts in physics. Springer Berlin Heidelberg, 2005.
- [86] Wang Guan-Yu, Zhang He-Ming, Gao Xiang, Wang Bin, and Zhou Chun-Yu. A k.p analytical model for valence band of biaxial strained Ge on (001) Si1-xGex. *Chinese Physics B*, 21(5) :057103, 2012.
- [87] F. Pezzoli, E. Grilli, M. Guzzi, S. Sanguinetti, D. Chrastina, G. Isella, H. von Känel, E. Wintersberger, J. Stangl, and G. Bauer. Strain-induced shift of phonon modes in alloys. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 9(4–5) :541 – 545, 2006. Proceedings of Symposium T E-MRS 2006 Spring Meeting on Germanium based semiconductors from materials to devices.

Liste des publications

Articles

- <u>K. Guilloy</u>, N. Pauc, A. Gassenq, P. Gentile, S. Tardif, F. Rieutord, V. Calvo, Tensile Strained Germanium Nanowire Measured by Photocurrent Spectroscopy and X-ray Microdiffraction, *Nano Lett.*, **2015**, 15 (4), pp 2429 – 2433.
- K. Guilloy, N. Pauc, A. Gassenq, V. Calvo, High Aspect Ratio Germanium Nanowires Obtained by Dry Etching, *MRS Advances*, 2015, doi :10.1557/adv.2016.159.
- <u>K. Guilloy</u>, N. Pauc, A. Gassenq, J. Escalante, I. Duchemin, Y.M. Niquet, S. Tardif, G. Osvaldo Dias, D. Rouchon, J. Widiez, J.M. Hartmann, R. Geiger, T. Zabel, H. Sigg, J. Faist, A. Chelnokov, V. Reboud, V. Calvo, Germanium Under High Tensile Stress : Nonlinear Dependence of Direct Band Gap vs. Strain, *soumis à ACS Photonics*.
- K. Guilloy, N. Pauc, P. Gentile, E. Robin, V. Calvo, Uniform Phosphorus Doping of Untapered Germanium Nanowires, en préparation.
- A. Gassenq, K. Guilloy, G. Osvaldo Dias, N. Pauc, D. Rouchon, J.M. Hartmann, J. Widiez, S. Tardif, F. Rieutord, J. Escalante, I. Duchemin, Y.M. Niquet, R. Geiger, T. Zabel, H. Sigg, J. Faist, A. Chelnokov, V. Reboud, V. Calvo, 1.9 % Bi-axial Tensile Strain in Thick Germanium Suspended Membranes Fabricated in Optical Germanium-on-insulator Substrates for Laser Applications, *Appl. Phys. Lett.*, **2015**, 107 (19), pp 191904.
- A. Gassenq, <u>K. Guilloy</u>, N. Pauc, J.M. Hartmann, G. Osvaldo Dias, D. Rouchon, <u>S. Tardif</u>, J. Escalante, I. Duchemin, Y.M. Niquet, A. Chelnokov, V. Reboud, V. Calvo, Study of the Light Emission in Ge Layers and Strained Membranes on Si Substrates, *Thin Solid Films*, **2015**, doi :10.1016/j.tsf.2015.11.039.
- A. Gassenq, S. Tardif, <u>K. Guilloy</u>, G. Osvaldo Dias, N. Pauc, I. Duchemin, D. Rouchon, J.M. Hartmann, J. Widiez, J. Escalante, Y.M. Niquet, R. Geiger, T. Zabel, H. Sigg, J. Faist, A. Chelnokov, F. Rieu-
tord, V. Reboud, V. Calvo, Accurate Strain Measurements in Highly Strained Ge Microbridges, *Appl. Phys. Lett.*, **2016**, *108*, p 241902.

- S. Tardif, A. Gassenq, <u>K. Guilloy</u>, N. Pauc, G. Osvaldo Dias, J.M. Hartmann, J. Widiez, T. Zabel, E. Marin, H. Sigg, J. Faist, A. Chelnokov, V. Reboud, V. Calvo, J.S. Micha, O. Robach, F. Rieutord, Lattice Strain and Tilt Mapping in Stressed Ge Microstructures using X-ray Laue Microdiffraction and Rainbow-filtering, *J. Appl. Cryst.*, accepted.
- J.M. Hartmann, V. Benevent, V. Reboud, A. Chelnokov, <u>K. Guilloy</u>, N. Pauc, V. Calvo, Structural and Electronic Properties of In-situ Phosphorus-doped Ge Layers Grown by Reduced Pressure – Chemical Vapour Deposition, *Thin Solid Film*, **2015**, 602, pp 13 – 19.

Oraux de conférence

- <u>K. Guilloy</u>, A. Gassenq, N. Pauc, S. Tardif, F. Rieutord, J. Escalante, <u>I. Duchemin</u>, Y.M. Niquet, J.M. Hartmann, G. Osvaldo Dias, D. Rouchon, P. Gentile, J. Widiez, D. Fowler, R. Geiger, T. Zabel, E. Marin, H. Sigg, J. Faist, A. Chelnokov, V. Reboud, V. Calvo, Nonlinear Direct Bandgap and Raman Shift Strain Dependence in Ge Under High Uniaxial Stress, *e-MRS Spring Meeting*, Lille, France (2016).
- <u>K. Guilloy</u>, A. Gassenq, N. Pauc, S. Tardif, F. Rieutord, J. Escalante, <u>I. Duchemin</u>, Y.M. Niquet, J.M. Hartmann, G. Osvaldo Dias, D. Rouchon, P. Gentile, J. Widiez, D. Fowler, R. Geiger, T. Zabel, E. Marin, H. Sigg, J. Faist, A. Chelnokov, V. Reboud, V. Calvo, Nonlinear Strain Dependence of the Direct Band Gap of Germanium, *MRS Spring Meeting*, Phoenix, U.S.A. (2016).
- A. Gassenq, K. Guilloy, N. Pauc, S. Tardif, F. Rieutord, J. Escalante, I. Duchemin, Y.M. Niquet, J.M. Hartmann, G. Osvaldo Dias, D. Rouchon, P. Gentile, J. Widiez, D. Fowler, R. Geiger, T. Zabel, E. Marin, H. Sigg, J. Faist, A. Chelnokov, V. Reboud, V. Calvo, Biaxial and Uniaxial Stressed Membranes using Strain Redistribution in 200 mm GeOI Wafers for Laser Applications, *MRS Spring Meeting*, Phoenix, U.S.A. (2016).
- <u>K. Guilloy</u>, N. Pauc, A. Gassenq, P. Gentile, S. Tardif, F. Rieutord, J. Escalante, I. Duchemin, Y.M. Niquet, V. Calvo, G. Osvaldo Dias, D. Rouchon, J. Widiez, J.M. Hartmann, D. Fowler, A. Chelnokov, V. Reboud, R. Geiger, T. Zabel, H. Sigg, J. Faist, Optical Spectroscopy and X-ray Microdiffraction Study of Highly Strained Ge Nanostructures, *Group IV Photonics*, Vancouver, Canada (2015).

- <u>K. Guilloy</u>, N. Pauc, A. Gassenq, P. Gentile, S. Tardif, F. Rieutord, V. Calvo, Tensile Strained Germanium Nanowires Measured by Photocurrent Spectroscopy and X-ray Microdiffraction, *e-MRS Spring Meeting*, Lille, France (2015).
- <u>K. Guilloy</u>, N. Pauc, P. Gentile, A. Gassenq, S. Tardif, F. Rieutord, V. Calvo, Décalage Spectral du Gap Direct de Nanofils de Germanium Déformés Mesuré par Spectroscopie de Photocourant, *GDR Nanofils*, Toulouse, France (2014).
- K. Guilloy, N. Pauc, A. Gassenq, E. Robin, V. Calvo, P. Gentile, K. Foubert, J. Rothman, V. Reboud, A. Chelnokov, V. Benevent, J.M. Hartmann, Band Structure Engineering of Strained and Doped Germanium Nanowires and 2D Layers, *Group IV Photonics*, Paris, France (2014).

Posters de conférence

- K. Guilloy, N. Pauc, A. Gassenq, <u>P. Gentile</u>, S. Tardif, F. Rieutord, V. Calvo, Tensile Strained Germanium Nanowires Measured by Photocurrent Spectroscopy and X-ray Microdiffraction, *MRS Fall Meeting*, Boston, U.S.A (2015).
- <u>K. Guilloy</u>, N. Pauc, P. Gentile, Q. Benoît à la Guillaume, E. Robin, V. Calvo, Band Structure Engineering of Germanium Nanowires Using Strain and N-type Doping, *e-MRS Spring Meeting*, Lille, France (2014).
- K. Guilloy, N. Pauc, P. Gentile, Q. Benoît à la Guillaume, V. Calvo, E. Robin, Band Structure Engineering of Germanium Nanowires, *ICON*, Annecy, France (2013).

Demandes de brevets

— <u>K. Guilloy</u>, N. Pauc, V. Calvo, V. Reboud, Dispositif à Membrane à Base de Germanium sous Contrainte, *demande numéro EP20150171976* (2015).

Autres communications

— <u>K. Guilloy</u>, Probing the Strain in Germanium Nanowires by Laue Microdiffraction, *ESRF Highlights* (2015).