



HAL
open science

Réalisation et caractérisation de photodétecteurs à base de nanofils de semiconducteur

Jean-Philippe Girard

► **To cite this version:**

Jean-Philippe Girard. Réalisation et caractérisation de photodétecteurs à base de nanofils de semiconducteur. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Technologie de Troyes, 2018. Français. NNT : 2018TROY0022 . tel-02950911

HAL Id: tel-02950911

<https://theses.hal.science/tel-02950911>

Submitted on 28 Sep 2020

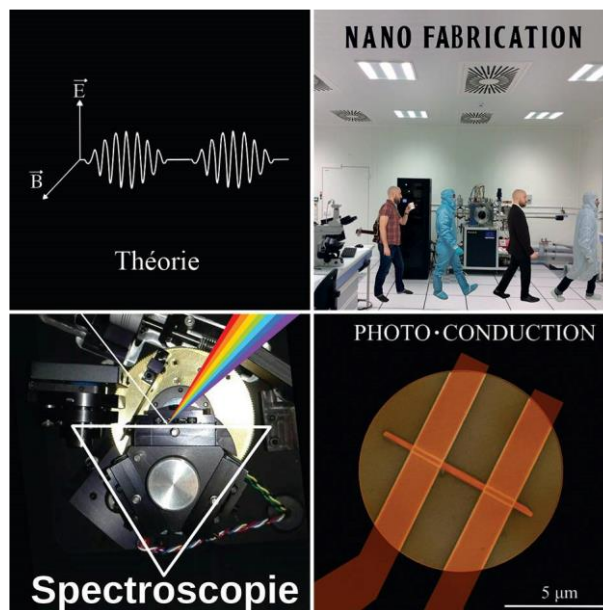
HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

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

Thèse
de doctorat
de l'UTT

Jean-Philippe GIRARD

Réalisation et caractérisation de photodétecteurs à base de nanofils de semiconducteur



Spécialité :

Matériaux, Mécanique, Optique et Nanotechnologie

2018TROY0022

Année 2018

THESE

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE TROYES

Spécialité : MATERIAUX, MECANIQUE, OPTIQUE ET NANOTECHNOLOGIE

présentée et soutenue par

Jean-Philippe GIRARD

le 5 juillet 2018

Réalisation et caractérisation de photodétecteurs à base de nanofils de semiconducteur

JURY

M. J.-M. GÉRARD	DIRECTEUR DE RECHERCHE CEA	Président
M. R. BACHELOT	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Examineur
M. C. COUTEAU	PROFESSEUR ASSOCIE UTT	Directeur de thèse
M. L. GIRAUDET	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Directeur de thèse
M. J.-S. LAURET	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Rapporteur
M. R. TAYLOR	PROFESSOR	Examineur
Mme M. TCHERNYCHEVA	CHARGEE DE RECHERCHE CNRS - HDR	Rapporteur

Table des matières

1	Introduction	5
1.1	Préambule	5
1.1.1	Rétrospective historique	5
1.1.2	Intérêt pour les nanofils de semiconducteurs	9
1.1.3	État de l'art sur les photodétecteurs à base de nanofils	11
1.1.4	Organisation de la thèse	14
2	Considérations théoriques	16
2.1	Spectroscopie des semiconducteurs	16
2.1.1	Structure cristallographique	16
2.1.2	Propriétés optiques	17
2.2	Propriétés électriques	24
2.2.1	Structure électronique	25
2.2.2	Caractéristiques électriques	26
2.3	Photoconducteurs	30
2.3.1	Les facteurs de mérite	30
2.3.2	Les recombinaisons	33
2.3.3	Effets de surface	34
2.3.4	Les contacts métal-semiconducteur	36
2.4	Simulations	38
2.4.1	Calcul du courant d'obscurité	38
2.4.2	Calcul du taux de porteurs photogénérés	42
2.4.3	Calcul de l'échauffement des nanofils	45
2.5	Résumé du chapitre	47
3	Techniques expérimentales	48
3.1	Croissance des nanofils	48
3.1.1	MOCVD	48
3.1.2	Électrodéposition	49
3.2	Nanofabrication	50
3.2.1	Lithographie électronique	50
3.2.2	RIE et recuit des contacts	51
3.3	Montages optiques	54
3.3.1	Photoluminescence	54
3.3.2	Mesure du temps de vie	55
3.3.3	Cryostat	56
3.3.4	Validation du montage optique	57

3.4	Montages électriques	59
3.4.1	Mesures KPFM	59
3.4.2	Dans la boîte à gants	62
3.4.3	Montage de photoconduction	63
3.4.4	Validation du montage électrique	65
3.5	Résumé du chapitre	68
4	Spectroscopie du ZnO	69
4.1	Photoluminescence	69
4.1.1	Couches minces ZnO	69
4.1.2	Nanofils de ZnO	84
4.2	Temps de vie	85
4.2.1	Couches minces de ZnO	85
4.2.2	Nanofils de ZnO	88
4.3	RPE	89
4.3.1	Couches minces de ZnO	89
4.4	Résumé du chapitre	93
5	Photoconduction du ZnO	94
5.1	Photodétecteur à base de nanofil de ZnO	94
5.1.1	Mesures sous obscurité	94
5.1.2	Mesures KPFM	95
5.1.3	Effets de surface	98
5.1.4	Photoconduction avec des nanofils de ZnO	100
5.1.5	Persistance du photocourant	108
5.2	Résumé du chapitre	110
6	Conclusion, perspectives	112
6.1	Synthèse des travaux	112
6.2	Quel futur pour ces détecteurs ?	113
7	Bibliographie	115
A	Photoconduction	122
A.1	Photodétecteur à base de différents semiconducteurs	122
A.1.1	Nanofils de CdSe	122
A.1.2	Nanofils de GaAs	125
A.1.3	Nanofils de GaAsP	125

Remerciements

Une fois n'est pas coutume, je souhaiterais de prime abord commencer par remercier ceux que je vais oublier de citer. Ceux, dont l'aide a été précieuse au cours de ces 4 années et dont l'entourage chaleureux m'a permis de travailler dans un aussi bon environnement.

Je tiens également à remercier l'ensemble du laboratoire (L2n) pour l'accueil et le soutien que j'ai reçu, ainsi que les membres du jury pour le temps qu'ils ont consacré à la lecture et l'évaluation de ce manuscrit.

Je souhaite remercier chaleureusement mes deux directeurs de thèse, Christophe Couteau et Louis Giraudet pour m'avoir fait confiance pour mener à bien ce projet scientifique. Je suis extrêmement reconnaissant pour tout le temps que vous m'avez accordé, et pour les connaissances et savoirs-faire que vous m'avez transmis. Vous m'avez tout deux guidés, conseillés et soutenus tout au long de ma thèse, et cela m'a permis qu'aujourd'hui je sois fier du travail accomplis.

Je remercie également mes compères doctorants qui sont devenus des amis au fil des années. Et tout particulièrement mes collègues de bureau, Arthur, Stefano et Nancy qui m'ont apporté quotidiennement joie et bonne humeur ! Et bien sûr je n'oublie pas Dmitry, Frédéric, Aurélie et Gwen pour tous ces bons moments.

Pour finir je souhaite conclure en adressant une pensée à mes parents, ma famille et mes amis, sans qui rien de tout cela n'aurait été possible.

Glossaire

AFM : Atomic force microscope (microscope à force atomique)

D⁰X : Exciton libre lié à un donneur neutre

D⁺X : Exciton libre lié à un donneur ionisé

FWHM : Full width at half maximum (Largeur à mi hauteur)

FX : Exciton libre

KPFM : Kelvin probe force microscopy (microscope à force atomique en mode sonde de Kelvin)

LMH : Largeur à mi hauteur

LO : Longitudinal

MEB : Microscope électronique à balayage

MOCVD : Metalorganic chemical vapor deposition

Nw : Nanofil

PD : Photodétecteur

PL : Photoluminescence

RIE : Reactive ion etching (gravure ionique réactive)

RPE : Résonance paramagnétique électronique

SC : Semiconducteur

SMU : Source/measurement unit

TES : Two electron satellite

ZCE : Zone de charge d'espace

Chapitre 1

Introduction

“ Le demi-savoir triomphe plus facilement que le savoir complet : il conçoit les choses plus simples qu’elles ne sont, et en forme par la suite une idée plus saisissable et plus convaincante ”

Friedrich Nietzsche, *Humain, trop humain*

1.1 Préambule

1.1.1 Rétrospective historique

Les semiconducteurs sont à la base de nos technologies modernes et on en retrouve dans tous les domaines. De la télécommunication à l’informatique en passant par l’aéronautique et l’énergétique, ils sont omniprésents. Pourtant leur découverte est récente. La toute première étude qui nous est parvenue provient du britannique Michael Faraday en 1833, qui constate que contrairement aux métaux la résistivité de ce qui sera par la suite appelé semiconducteur, diminue avec la température. Par la suite Henri Becquerel découvre leur effet photovoltaïque. Mais les bases de la théorie des semiconducteurs n’arrivent qu’en 1931 avec A.H. Wilson qui introduit la notion de bandes interdites et de trous. Il est cependant difficile à l’époque de contrôler le taux de dopage lors de la fabrication des semiconducteurs, mais comme souvent, la compréhension de nouveaux matériaux va déboucher sur des applications insoupçonnées au départ. À la fin des années 40 les études et le développement des techniques expérimentales vont permettre aux célèbres scientifiques Bardeen, Shockley et Brattain d’inventer le tout premier transistor.

À la suite de quoi, les progrès dans le domaine sont arrivés à une vitesse fulgurante. Les applications se sont diversifiées : diodes, transistors, amplificateurs, photodétecteurs, etc. Les composants ont gagné en performance et en fiabilité et une course à la miniaturisation s’est engagée. Depuis les années 70 le nombre de transistors des microprocesseurs a doublé tous les 18 mois, en suivant la prophétique "loi" de Moore et l’informatique s’est miniaturisée aux limites de la physique quantique (avec actuellement des transistors de 5 nm créés par IBM en 2017¹).

L’augmentation de la puissance de calcul des processeurs a permis l’apparition des ordinateurs, de l’internet, et plus récemment l’essor de l’intelligence artificielle. Cependant, malgré ces évolutions

1. <https://www.ibm.com/blogs/think/2017/06/5-nanometer-transistors/>

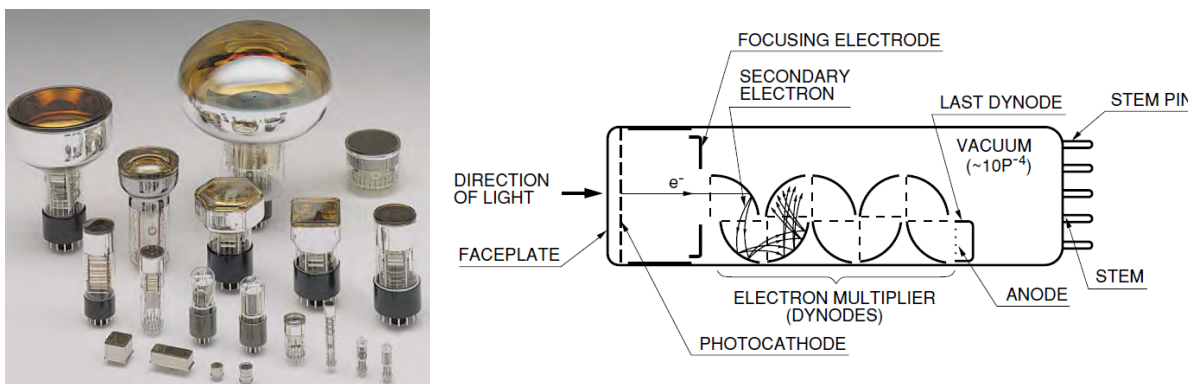


FIGURE 1.1 – **a.** Images de tubes photomultiplicateurs commerciaux. **b.** Schéma de fonctionnement des PMTs. L'électron généré à la photocathode est multiplié par les dynodes et est ensuite collecté à l'anode. Images reproduites de la documentation d'Hamamatsu ².

techniques, le principe physique de fonctionnement demeure essentiellement le même [1]. Les progrès réalisés sont alors à porter au crédit d'une meilleure compréhension des matériaux utilisés et d'un meilleur contrôle de leur fabrication. L'augmentation croissante de l'intérêt pour l'optique quantique nous indique que de nouvelles technologies basées sur les photons uniques sont sur le point de remplacer les technologies actuelles. Cela va nécessiter d'avoir à disposition des détecteurs de photons uniques aux dimensions nanométriques qui pourront s'intégrer aisément sur des puces électroniques.

Les détecteurs de lumière ont grandement profité de ces avancées techniques, et en particulier ce sont les détecteurs dans l'infrarouge (IR) qui se sont le plus développés. Ils présentent de nombreux avantages, notamment car l'air est plus transparent aux IR qu'à la lumière visible, ils s'adaptent aisément aux applications civiles, industrielles et militaires. On retrouve ces photodétecteurs dans le domaine des communications ($\lambda = 1.55 \mu\text{m}$), de la sécurité, dans l'imagerie thermique, la détection de gaz, la vision nocturne, etc. La liste est encore longue et c'est en partie dû à la baisse de leurs coûts de fabrication. Cependant dans certains cas, il est nécessaire de travailler dans d'autres gammes du spectre électromagnétique et de s'aventurer dans le domaine visible et ultraviolet.

Les détecteurs dans le visible utilisent généralement l'arséniure de gallium (GaAs) ou le silicium (Si), qui sont des matériaux très bien connus suite à l'intense recherche dont ils ont été l'objet lors du développement de l'électronique.

Les détecteurs UV sont eux aussi principalement faits à partir de silicium, cependant dans le cas d'utilisation dans un environnement à haute température (aérospatial, industrie pétrolière, etc), il est préférable d'opter pour les semiconducteurs avec une bande interdite plus large. Le ZnO en fait partie et contrairement au silicium, il possède une bande interdite (gap) directe, ce qui le rend plus efficace.

Parmi les détecteurs les plus sensibles qui existent sur le marché, on retrouve les photomultiplicateurs (PMTs). Ils sont composés d'un tube à vide ayant à l'avant une photocathode qui produit les électrons (si l'énergie du photon incident est supérieure au travail de sortie du métal). Les électrons sont ensuite multipliés (par les dynodes) en même temps qu'ils se dirigent vers l'anode (voir Figure 1.1). La faible quantité d'électrons produite initialement est convertie en un courant mesurable : le PMT présente un gain interne. Ce type de détecteur peut être utilisé sur une large gamme de longueurs d'onde (115 nm-1700 nm), ils ont une gigue temporelle ('time jitter' en anglais) de l'ordre de la cen-

2. https://www.hamamatsu.com/resources/pdf/etd/PMT_handbook_v3aE.pdf

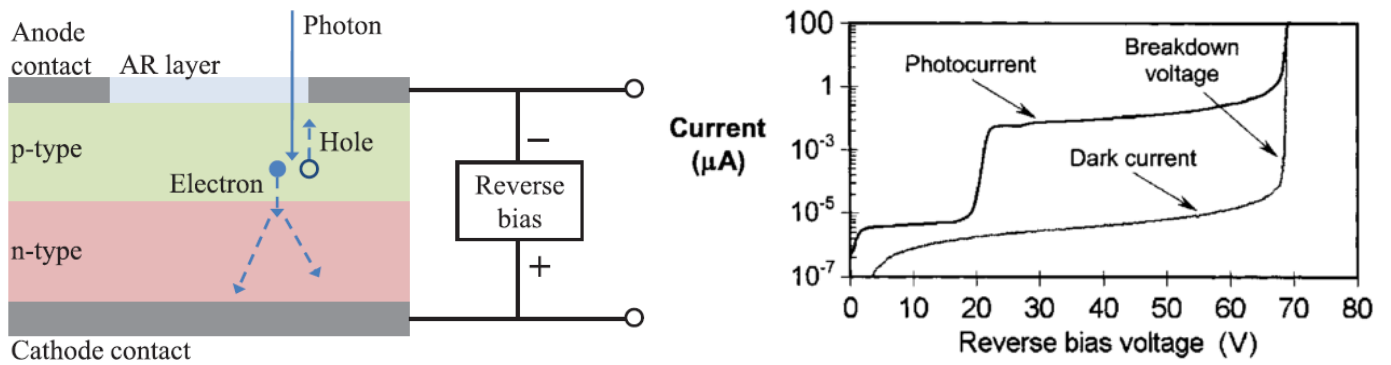


FIGURE 1.2 – **a.** Schéma de fonctionnement d’un détecteur SPADs. Les porteurs de charges sont séparés par le champ électrique et rejoignent leur électrode de référence. En chemin les électrons mettent en mouvement de nombreux autres électrons (effet d’avalanche). Image extraite de [3]. **b.** Courbe typique courant-tension (IV) d’un détecteur SPADs, lorsque la tension inverse est suffisamment grande, un électron photogénéré est à même de produire un courant mesurable : ces photodétecteurs présentent également du gain. Image extraite de [4].

taine de picoseconde (fluctuation du délai moyen entre l’absorption du photon et le signal de sortie) et pour les meilleurs composants ils peuvent fonctionner jusqu’à une fréquence de 10 MHz [2]. De plus ils fonctionnent à température ambiante. Les PMTs sont cependant des composants fragiles et d’une taille assez importante comparée aux autres détecteurs.

Les photodiodes à avalanches (SPAD pour Single-Photon Avalanche Photodiode) sont une alternative viable à ces derniers. Ce sont des semiconducteurs avec une jonction p-n soumise à un champ électrique intense (voir Figure 1.2). Les porteurs de charges créés lors de l’absorption des photons profitent d’un gain (multiplication par effet d’avalanche) très important ce qui rend le signal électrique mesurable. La gamme spectrale où ils sont opérationnels dépend du semiconducteur utilisé (les plus courants sont en Si), ce qui implique que pour des applications dans les longueurs d’onde télécoms ($1.31 \mu m$ et $1.55 \mu m$) il faille utiliser des semiconducteurs à plus faible gap, tels que le Ge ou le InGaAs [5]. Ils possèdent un courant d’obscurité très faible et le composant est moins volumineux que les PMTs (de l’ordre de $\sim 100 \mu m$ d’épaisseur).

Enfin, les nanofils supraconducteurs (SNSPDs pour superconducting nanowire single-photon detectors) sont également d’excellents détecteurs pour les faibles intensités de lumière. Ils présentent de nombreux avantages, telle qu’une gigue temporelle très faible (de l’ordre de $\sim 30 ps$), une sensibilité sur une gamme de longueurs d’onde allant du visible aux infrarouges, un courant d’obscurité faible et peuvent être utilisés à haute fréquence (GHz). La détection repose sur l’augmentation de la résistance du composant suite à l’absorption d’un photon (voir Figure 1.3a). Cela nécessite par conséquent de se placer en dessous de la température critique du supraconducteur (souvent dans la gamme $1.4K - 4K$), et donc impose à l’expérimentateur d’effectuer ses mesures dans un cryostat à hélium. Les composants sont fabriqués par lithographie électronique, le design le plus courant (voir Figure 1.3b) présente un nanofil (de quelques dizaines de nanomètre d’épaisseur) qui serpente sur une surface de plusieurs μm^2 . Même si leurs caractéristiques sont très bonnes, il reste cependant contraignant de devoir travailler dans cette gamme de température et cela ne convient pas à toutes les applications.

C’est pourquoi dans cette thèse nous nous sommes intéressés aux photodétecteurs à bases de nanofils de semiconducteurs, qui pourraient dans l’avenir, devenir une alternative à ces détecteurs, car ils ont l’avantage d’être utilisables à température ambiante et d’être plus compacts que les PMTs et les SPADs. On peut classer les photodétecteurs à base de semiconducteur en deux catégories [8] :

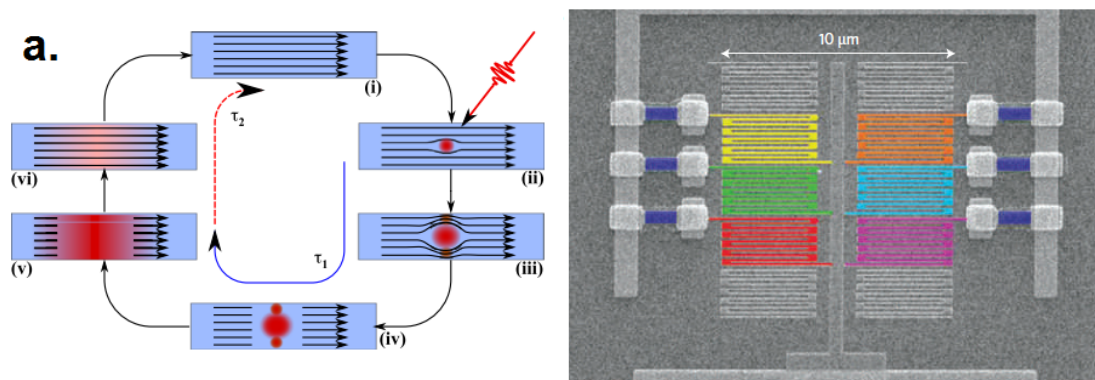


FIGURE 1.3 – **a.** Principe de fonctionnement d'un détecteur supraconducteur. L'absorption d'un photon crée une zone "chaude" qui est légèrement plus résistive. Le courant contourne cette zone, et ce faisant dépasse la densité de courant limite pour rester dans l'état supraconducteur. Le photon est ainsi détecté. Image extraite de [6] **b.** Image MEB d'un SNSPD composé de plusieurs nanofils travaillant en parallèle. Les nanofils de NbN (représentés en couleurs) d'un diamètre de 100 nm sont organisés dans une structure méandree. Image extraite de [7].

- Les photodiodes qui utilisent des jonctions p-n (ou p-i-n), c'est à dire où il existe en leur sein une zone de charge d'espace qui est causée par la mise en contact d'un semiconducteur riche en trous (dopage p) et d'un autre riche en électrons (dopage n). Si les semiconducteurs sont identiques on parle d'homojonction, sinon c'est une hétérojonction. Le champ électrique qui apparaît dans la zone de charge d'espace sépare les paires électrons-trous créées lors de l'absorption de la lumière. Ce courant électrique est mesuré et nous renseigne sur l'intensité de la lumière absorbée. Les détecteurs utilisant une barrière de Schottky rentrent dans la même catégorie. La jonction Schottky (jonction métal-semiconducteur), polarisée en inverse, crée une zone de déplétion analogue à la jonction p-n. Ils présentent plusieurs avantages face aux photodiodes p-n, notamment car leur fabrication est plus simple et qu'ils sont opérationnels à haute fréquence.
- Les photoconducteurs sont composés au contraire par un semiconducteur relié aux électrodes par un contact ohmique : c'est la variation de la conductivité (ou variation de la résistance) du semiconducteur consécutive à l'éclairement qui est mesurée. Lorsqu'un photon d'une énergie supérieure à la bande interdite du semiconducteur est absorbé, il génère une paire électron-trou surnuméraire par rapport à l'état initial. En appliquant une tension de part et d'autre du semiconducteur, on crée un champ électrique qui sépare les porteurs de charge et un photo-courant est mesuré. Dans certaines circonstances, qui seront discutées plus loin, ces photoconducteurs peuvent présenter un gain important.

Dans ce mémoire, nous allons par la suite nous intéresser tout particulièrement aux photoconducteurs en ZnO (de bande interdite dans le proche UV, $\approx 370\text{ nm}$) et en CdSe (absorption dans le visible, $\approx 712\text{ nm}$). Nous allons étudier leurs propriétés lorsqu'ils sont sous la forme de nanofils et tenter d'en apprendre plus sur leur comportement.

1.1.2 Intérêt pour les nanofils de semiconducteurs

Alors que le CdSe et le ZnO sont bien connus sous leur forme de cristaux massifs ("bulk"), il n'en est pas de même pour des géométries plus compliquées. C'est d'ailleurs grâce aux nouvelles possibilités ouvertes par la nanofabrication contemporaine que la structuration 1D des semiconducteurs est devenue accessible. On trouve dans la littérature un grand intérêt pour les nanofils au début de ce siècle [9].

On parle ici de nanofil si le diamètre du fil est de taille nanométrique, en revanche il n'y a pas de contrainte sur la longueur de celui-ci (dans notre cas ils sont d'environ $8 \mu m$). C'est justement son faible diamètre qui permet l'émergence de propriétés nouvelles. Si le diamètre du nanofil est suffisamment petit (variable selon le semiconducteur considéré) on peut observer les effets de confinement quantique. Au delà, pour des diamètres supérieurs, le nanofil a un comportement "classique", mais tout en profitant d'un fort ratio surface/volume. J'entends par là que la compréhension des effets de surface est indispensable pour expliquer leur comportement. Cela se traduit par un comportement électrique qui est fortement influencé par l'environnement. L'adsorption d'espèces chimiques à la surface est alors à même de changer radicalement la résistivité du nanofil.

Beaucoup de composants électroniques et de systèmes profitent de cette caractéristique et une large gamme de détecteurs a été développée. Parmi eux, on peut nommer les phototransistors à effet de champ [10], les détecteurs de gaz [11], les photodétecteurs [12], les LEDs [13] ou bien encore les cellules photovoltaïques [14].

Mais avant de continuer, attardons nous quelques instants à décrire les photodétecteurs basés sur des nanofils de semiconducteurs. Ce sont des photoconducteurs ; c'est à dire que suite à une illumination à une énergie supérieure au gap du semiconducteur, ils vont générer des paires électrons-trous. Par la suite en appliquant une tension électrique de part et d'autre du fil, on provoque la séparation des charges qui vont chacune rejoindre une des deux électrodes. Il est important de réaliser que si les temps de transit des électrons et des trous sont égaux et que nous sommes dans le cas idéal où il n'y aurait pas de recombinaison électron-trou, nous ne devrions pas dépasser un gain de $G = 1$, c'est à dire que chaque photon absorbé aboutit à la mise en mouvement d'un électron. Ceci rendrait notre dispositif peu adapté à la détection de lumière de faible intensité. En revanche dans les photodétecteurs à base de nanofils, on observe des gains très importants (de 10^2 à 10^{10}) [15]. Cette valeur est à mettre au crédit de la forte dissymétrie des temps de transit des électrons et des trous dans le semiconducteur. En effet, si le trou est régulièrement piégé au cours de son déplacement alors que l'électron rejoint très rapidement son électrode, alors le semiconducteur (SC) se retrouve chargé positivement à cause du trou encore présent. La neutralité du semiconducteur est assurée par l'injection d'un autre électron par l'autre électrode, qui lui aussi va rejoindre rapidement l'électrode positive. Ce cycle se répète autant de fois que nécessaire pour que le trou rejoigne l'électrode négative (voir Figure 1.4). Dans ce schéma nous avons représenté deux cas de figures : dans le premier les vitesses de transits des électrons et des trous sont les mêmes, alors que dans le second cas, les électrons vont plus vite que les trous. Suite à l'absorption d'un photon (à t_0), il y a création d'une paire électron-trou, et puisque nous sommes en présence d'un champ électrique les porteurs de charges vont chacun se diriger vers une électrode. À t_1 , les électrons et les trous atteignent les électrodes où ils vont être absorbés et à t_2 , il n'y a plus de photocourant dans le semiconducteur. Par contre dans le second cas, les trous se déplacent plus lentement que les électrons. À t_1 , l'électron est absorbé à l'électrode positive, alors que le trou se dirige lentement vers l'électrode négative. Le semiconducteur se retrouve donc chargé positivement à cause de la présence du trou. Pour garder la neutralité électrique, à t_2 , un électron est injecté dans le semiconducteur par l'électrode négative. Il se dirige à son tour vers l'autre électrode. Dans ce scénario le photocourant ne s'arrête que lorsque la neutralité du semiconducteur est assurée, c'est à dire quand le trou rejoint son électrode.

En résumé, un gain supérieur à 1 dans les photoconducteurs ne signifie pas que le photon absorbé

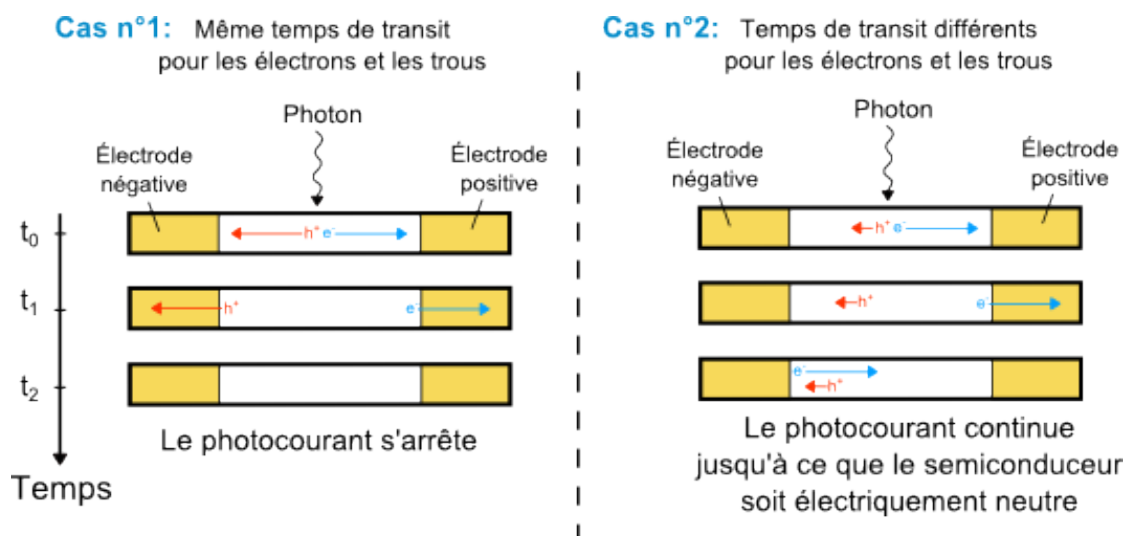


FIGURE 1.4 – Schéma qui explique la création d'un gain de photoconduction suite à l'asymétrie de vitesse de transit des porteurs de charge. Dans le premier cas, les trous et les électrons vont à la même vitesse. À t_1 ils sont absorbés par les électrodes et le photocourant disparaît (t_2). Dans le second cas, les électrons vont plus vite que les trous. À t_1 , l'électron atteint son électrode, mais pas le trou. À t_2 un électron est injecté dans le circuit pour garder la neutralité du semiconducteur. Le photocourant perdure jusqu'à l'absorption du trou.

va générer plusieurs électrons ou conduire à un effet d'avalanche, mais plutôt que l'un des porteurs de charge est entravé dans son déplacement. Le maintien de la neutralité du fil conduit à un courant électrique important.

Pour fixer les idées, prenons le cas d'un détecteur qui aurait un gain de $G = 10^{10}$, et qui reçoit/absorbe 1 photon par seconde, il va donc créer une charge de $1.6 \cdot 10^{-19} C$ à chaque seconde. Le courant généré serait d'environ $I = G dq/dt \approx 1.6 nA$, ce qui est parfaitement mesurable expérimentalement.

C'est dans l'objectif de tirer parti de ces propriétés (miniaturisation, fort ratio surface/volume, grande sensibilité) que nous fabriquons et étudions des photodétecteurs basés sur des nanofils semiconducteurs.

Il faut cependant prendre en compte que la création d'un détecteur de photon unique pouvant être intégré sur des puces électroniques, n'est pas chose aisée. Et même si les photodétecteurs à base de nanofils sont prometteurs, il est essentiel de travailler à leur amélioration afin qu'ils puissent égaler d'autres détecteurs de photon unique déjà existant comme les SNSPDs. Nous avons présenté le gain très important, qui est la propriété phare des nanofils, mais bien d'autres caractéristiques sont nécessaires pour en faire un bon détecteur de photon unique.

Pour être similaire aux SNSPDs, il faudrait qu'ils possèdent un courant d'obscurité très faible afin d'améliorer le rapport signal sur bruit. Car même avec un gain de $G = 10^{10}$, si le courant d'obscurité est de l'ordre du μA , alors il sera impossible de détecter un photon unique, car la variation du courant électrique sera trop faible pour être enregistrée. Il faut également que le détecteur puisse opérer à haute fréquence. J'entends par là que le temps nécessaire pour revenir à l'état initial après une détection, doit être réduit au maximum. À l'heure actuelle, les meilleurs nanofils supraconducteurs peuvent fonctionner jusqu'à une fréquence de ~ 1 GHz (mettre ref Hadfield Nature photonics). Cette rapidité d'exécution est la clé pour des applications en informatique où pour le moment, avec les circuits électroniques, on travaille à des fréquences autour de 3 GHz. C'est précisément le courant d'obscurité et la fréquence d'utilisation qui sont les principaux points faible des photodétecteurs à base de nanofils. Comme nous

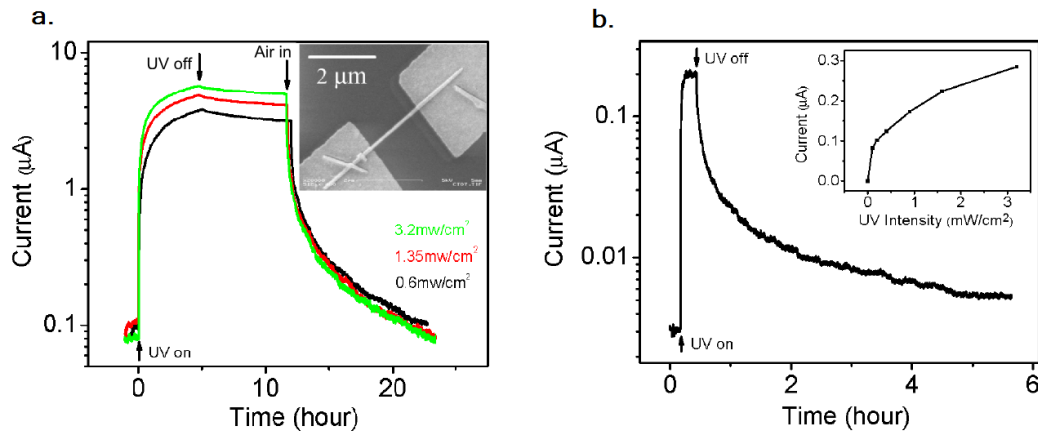


FIGURE 1.5 – **a.** Mesure du courant photogénéré en fonction du temps. Une fois le rayonnement UV éteint le courant persiste jusqu'à ce que de l'air soit injecté. [Insert] Image MEB du composant. Un nanofil unique connecté par deux électrodes métalliques. **b.** Le maximum de courant enregistré dans l'air est moindre comparé à celui enregistré dans le vide. De plus les régimes transitoires sont plus rapides. [Insert] Valeur du photocourant en fonction de la puissance lumineuse. On remarque que la sensibilité sature, le courant croît de plus en plus faiblement à mesure que la puissance optique augmente. (Images provenant de [19])

le verront par la suite, il est courant d'observer dans les composants des courants d'obscurité contenue entre 10^{-8} et 10^{-6} A et de plus ils souffrent d'une grande lenteur à retourner à l'état initial (souvent plus de plusieurs heures sans parvenir à revenir au courant d'obscurité précédent l'illumination).

1.1.3 État de l'art sur les photodétecteurs à base de nanofils

Comme énoncé précédemment, la forme et les dimensions des nanofils ne sont pas étrangères à l'obtention de gains aussi importants. On retrouve des photodétecteurs à bases de nombreux semiconducteurs, tels que les nanofils de GaAs [16] avec des gains très importants ($G = 2 \cdot 10^4$), d'autres avec des nanofils de ZnTe ($G = 1,5 \cdot 10^5$) [17], ou encore avec des nanofils de CdSe ($G = 10^3$) [18]. Le choix du semiconducteur dépend de la gamme spectrale sur laquelle on souhaite travailler. Dans un nanofil les effets de surface sont très grands et influent sur la localisation des porteurs de charge.

Ces effets de surface peuvent grandement affecter le comportement du matériau, comme dans cet exemple [19] qui présente des résultats de photoconduction sur un nanofil de ZnO connecté à deux électrodes métalliques. La présence d'oxygène en surface diminue la conductivité du nanofil, mais aussi le temps de vie des porteurs (voir Figure 1.5a). L'expérience se passe dans un premier temps dans le vide. À la suite de l'illumination on observe que le courant augmente de presque deux ordres de grandeurs et qu'il reste stable pendant de nombreuses heures, même après l'arrêt de la source lumineuse. En revanche lorsque de l'air est introduit dans la chambre, le courant chute soudainement et retourne (~ 10 h plus tard) à son état précédant l'illumination. Cette expérience met très nettement en évidence l'effet que peut avoir la surface sur les propriétés du composant. Quant à la Figure 1.5b elle présente le photocourant dans l'air. On remarque deux choses : le photocourant est fortement réduit comparé au cas sous vide, mais aussi que la réponse est plus rapide, et cela, dans les deux périodes de transition (début et arrêt de l'illumination).

Un début d'explication peut être apporté à ce phénomène [20], et il fait intervenir l'adsorption de l'oxygène ambiant par la surface du nanofil. À son contact l'oxygène se fixe sur les liaisons pendantes et

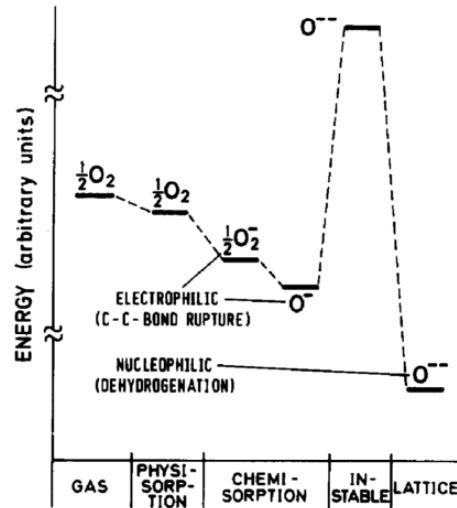
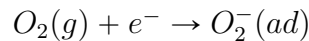


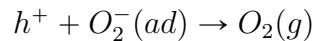
FIGURE 1.6 – Schéma de l'énergie relative des molécules d'oxygène sous différentes formes lorsqu'elles sont absorbées sur une surface de SnO₂ (extrait de [22]). Bien que la transformation soit énergiquement favorable, le passage d'une forme à l'autre nécessite souvent une énergie d'activation.

se transforme en ion O_2^- . Ceci crée une zone de déplétion à faible conductivité et par conséquent réduit l'intensité du courant (dans l'obscurité et sous illumination).



Pour qu'il y ait adsorption d'un atome à la surface il faut que la réaction soit énergiquement favorable, mais cela nécessite parfois de franchir une barrière de potentiel afin de passer à un nouvel état (voir l'exemple de la Figure 1.6). La formation d'autres composés tel que l'ion O^- ou l'ion O^{2-} est possible mais peu probable à température ambiante. L'article de Comini [21] confirme qu'en dessous de 200°C les ions O_2^- seront dominants car ils possèdent une énergie d'activation plus basse.

En cas d'exposition aux UV, le nanofil va libérer les atomes d'oxygène piégés par le biais d'une recombinaison avec des trous.



Cela provoque l'apparition d'une surface dotée de porteurs libres (ici d'électrons), favorisant drastiquement la conductivité du fil. Cependant, ce comportement est uniquement temporaire et il redevient normal une fois le vide rompu. Ce mécanisme d'adsorption et de désorption de l'oxygène en surface est visible à travers les mesures de conductivité, une augmentation de la résistance signifiant une adsorption d'oxygène et inversement. Certaines équipes tirent parti de ce mécanisme pour détecter des quantités infimes d'oxygène [23] ou d'eau dans une atmosphère [24].

D'un point de vue électrique, voici comment le nanofil est modifié et comment cela va influencer sur la photoconduction d'une manière aussi spectaculaire que ce que nous avons vu précédemment. Une zone de déplétion de charge se forme aux frontières, à la suite de quoi une différence de potentiel apparaît et cela permet de séparer les électrons et les trous photogénérés. Les électrons et les trous ne circulent plus dans les mêmes parties du nanofil et par conséquent la probabilité de recombinaison diminue et le temps de vie des porteurs augmente. Ce phénomène peut être plus ou moins important en fonction de la taille de la zone de déplétion et du diamètre du nanofil. On différenciera trois cas de figure (voir Figure 1.7). Dans le premier, la zone de déplétion est supérieure au diamètre du fil, la structure de bande du semiconducteur est complètement modifiée. Dans le second, la zone de déplétion est égale au diamètre

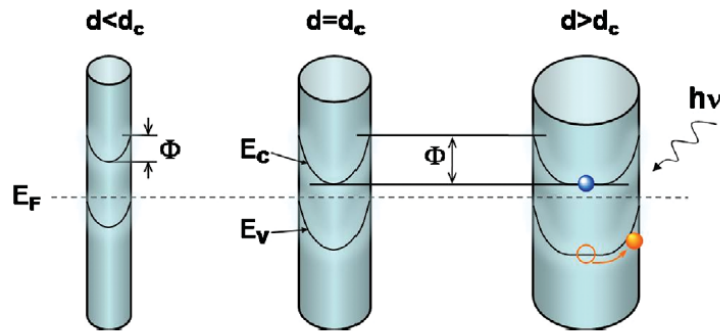


FIGURE 1.7 – Schéma de la dépendance des bandes de valence et de conduction en fonction du diamètre des fils. Pour des grands diamètres, la taille de la barrière augmente (favorise la séparation des porteurs). En revanche c’est dans le plus fin des fils que le courant sombre sera le plus faible. Schéma provenant de [25]

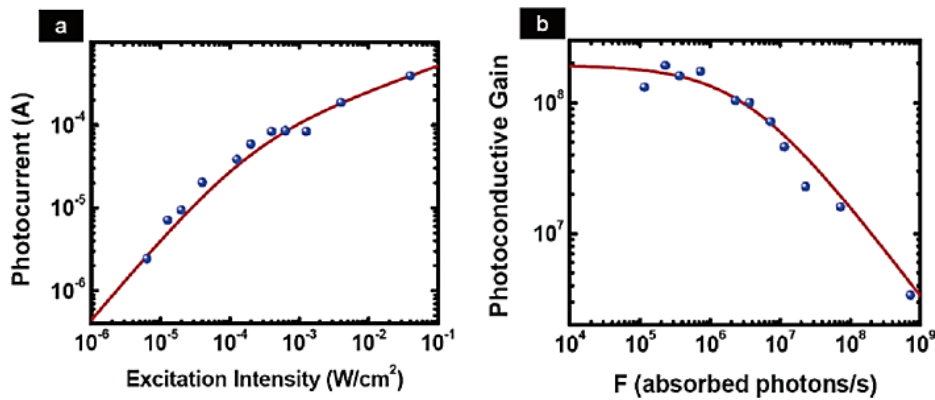


FIGURE 1.8 – a. Photocourant dans un nanofil de ZnO et on remarque qu’il augmente avec l’intensité de la lumière b. En revanche, le gain photoconductif décroît lorsque le taux d’absorption des photons augmente dans le ZnO. [26]

du fil, en conséquence de quoi le coeur est dopé n, mais la surface devient dopée p. Dans le dernier cas, la déplétion ne concerne qu’une portion du fil, ce qui incite les porteurs de charge à se répartir dans ces deux zones pour la conduction.

Les mesures effectuées par Soci *et al.* sur des nanofils de ZnO (voir Figure 1.8) présentent des résultats typiques sur le comportement de ces photodétecteurs. On remarque sur le graphique "a" que la valeur du photocourant augmente proportionnellement à l’intensité du faisceau incident. Et sur le graphique "b", le gain varie en fonction du taux de photons reçus par seconde F et il est plus important lorsque F est faible. Cela implique que les performances du détecteur sont optimales lorsqu’il doit détecter de la lumière de faible intensité. Mais cela est directement lié à l’adsorption d’oxygène en surface. Dans la littérature, il a été mis en évidence qu’en supprimant le contact entre la surface et l’atmosphère (par le biais d’une couche de PMMA par exemple), on réduit la durée du phénomène transitoire qui apparaît lorsque l’on arrête d’illuminer l’échantillon (voir Figure 1.9).

Parallèlement à cela il faut aussi dire que la fabrication des nanofils de ZnO rencontre des difficultés. Dans la quasi totalité des cas, les fils sont dopés n de manière non contrôlée [28]. Quand à son origine, l’hypothèse la plus communément acceptée est que le ZnO présente des lacunes d’oxygène V_O dans sa

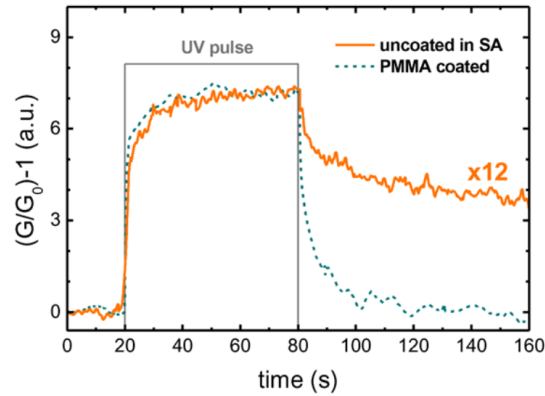


FIGURE 1.9 – Comparaison du comportement du détecteur dans une atmosphère d’oxygène et lorsqu’il est recouvert d’une couche de PMMA. (extrait de [27])

structure, et que cela lui confère des électrons supplémentaires pour la conduction. Ce dopage n’est pas négligeable, car il tourne autour de 10^{18} cm^{-3} [29], mais ce ne sont généralement que des estimations car les mesures directes du taux de dopage sont complexes à réaliser [30] et sont destructives, comme la sonde atomique tomographique [31]. Cette origine du dopage reste cependant controversée. Dans cet article [32], Janotti et Van de Walle affirment qu’il est peu probable que ces lacunes soient la cause du dopage non intentionnel. Quoiqu’il en soit le contrôle de ce paramètre se révélera critique si l’on souhaite dans l’avenir développer l’électronique à base de ZnO.

1.1.4 Organisation de la thèse

Le manuscrit est découpé en 4 chapitres.

En premier lieu, dans le chapitre "Considérations théoriques" nous ferons un rappel sur les propriétés des semiconducteurs et des photodétecteurs. Nous allons présenter quelques résultats de simulations optiques et électriques effectuées en amont de la partie expérimentale.

Dans un deuxième temps, dans le chapitre "Techniques expérimentales" nous aborderons les méthodes de croissance des nanofils, les étapes pour aboutir à la création des photodétecteurs, ainsi que l’ensemble des montages optiques et électriques que nous avons utilisés pour les caractérisations. On y retrouve des informations sur les méthodes de croissance. Il contient également une présentation de la photoluminescence et de la technique de mesure du temps de vie de luminescence. Pour finir la technique de mesure de potentiel de surface en champ proche par microscopie à force atomique en mode sonde de Kelvin (AFM/KPFM) est présentée, ainsi que le montage de photoconduction.

Pour le troisième chapitre intitulé "Spectroscopie du ZnO" nous allons présenter les mesures optiques. Nous avons effectué des mesures de photoluminescences sur des échantillons de ZnO (couches minces et nanofils). Cela nous permettra de présenter l’origine des différentes raies du spectre de luminescence et d’en déduire quelques informations quant à la structure de ces échantillons. De même nous avons effectué des mesures de temps de vie et de résonance paramagnétique électronique (RPE) qui nous servent à déterminer la nature des impuretés dans le matériau.

Enfin, dans le chapitre "Photoconduction", ce sont les caractérisations électriques qui sont à l’hon-

neur. Nous présentons les mesures du courant d'obscurité et du photocourant pour les échantillons de CdSe et de ZnO. Nous verrons aussi l'importance capitale que représentent les effets de surface dans le comportement des photodétecteurs à base de nanofils, nous traiterons des mécanismes à l'oeuvre dans la photoconduction et de la persistance du photocourant.

À cela s'ajoute une conclusion générale qui se veut à la fois la synthèse des résultats présentés et une présentation des perspectives des recherches complémentaires à effectuer sur le sujet.

Chapitre 2

Considérations théoriques

Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les éléments qui nous permettront par la suite d’analyser nos photodétecteurs. Dans un premier temps, nous décrirons quelques propriétés optiques des semiconducteurs et nous présenterons le spectre de photoluminescence. Ensuite nous partirons des fondamentaux de la physique du solide pour arriver aux équations qui décrivent les semiconducteurs. À la suite de quoi nous aborderons les caractéristiques des photodétecteurs, tel que les facteurs de mérite, avec quelques apartés sur des comportements propres à nos échantillons. Enfin nous présenterons quelques simulations analytiques et numériques effectuées en amont de la partie expérimentale.

2.1 Spectroscopie des semiconducteurs

2.1.1 Structure cristallographique

Comme pour tous les cristaux, les atomes s’organisent dans une structure périodique. Le ZnO (voir Figure 2.1) peut cristalliser sous forme Zinc Blende, Rocksalt ou Wurtzite (WZ) la plus stable à température ambiante. Cette dernière correspond à un agencement hexagonal des atomes dans la maille de Brillouin, la nature des liaisons entre les atomes est covalente. La structure WZ ne possède pas de plan d’inversion perpendiculaire à l’axe c , ce qui rend les directions $[0001]$ et $[000\bar{1}]$ non équivalentes. Cette différence de polarité peut avoir une influence sur la chimie de surface [33]. Le ZnO fait partie de la famille des semiconducteurs II-VI et il possède une large bande interdite directe (≈ 3.37 eV à température ambiante, voir le tableau 2.1 qui regroupe les principaux paramètres du ZnO), c’est un candidat intéressant pour remplacer le GaN (du fait d’une bande interdite similaire) mais il se différencie par une forte abondance de ses atomes sur terre (voir figure 2.2) et une technologie de croissance moins coûteuse.

La structure de bande (voir Figure 2.3a) est une représentation très efficace pour décrire certaines propriétés optiques et électriques d’un matériau, attendu que sa connaissance nous donne les renseignements nécessaires pour distinguer si l’on se trouve en face d’un conducteur, d’un semiconducteur, ou d’un isolant. En ordonnée on trouve l’énergie de ces bandes en fonction des différentes directions de l’espace des \vec{k} , qui sont représentées en abscisse en utilisant les lettres qui symbolisent les directions particulières de la zone de Brillouin. Γ est le point au centre de la première zone de Brillouin. On remarque que l’énergie minimale entre la bande de conduction et celle de valence est atteinte au point Γ . Cela signifie que le ZnO est un semiconducteur à bande interdite directe. Elle offre, de plus, une esquisse des comportements de conduction : à savoir quels seront les porteurs majoritaires et minoritaires

Propriétés du ZnO		
Énergie de gap (bande interdite) à 300K	E_g	3.37eV
Conductivité thermique	λ_{ZnO}	60 W.m ⁻¹ .K ⁻¹ [34]
Chaleur spécifique	c_{ZnO}	550 J.Kg ⁻¹ .K ⁻¹
Densité	d_{ZnO}	5.61 10 ³ Kg.m ⁻³
Indice de réfraction (à 380nm)	n_i^*	2.48 [35]
Indice complexe de réfraction (à 380nm)	k_i^*	0.6 [35]
Permittivité diélectrique	ϵ_r	6.15 ou 8.65 [34]
Conductivité (mesure)	σ_{ZnO}	10 ³ S.m ⁻¹
Concentration intrinsèque de porteurs	n_i	< 10 ⁻⁹ cm ⁻³
Affinité électronique ($E_{vac} - E_c$)	χ	4.3 eV [36]
Travail de sortie($E_{vac} - E_F$)	Φ_s	3.7 – 4.2 eV [37]
Densité effective d'états (valence) (à 300K)	N_v	4.4 10 ¹⁸ cm ⁻³
Densité effective d'états (conduction) (à 300K)	N_c	2.3 10 ¹⁸ cm ⁻³
Masse effective des électrons	m_e^*	0.24 [38]
Masse effective des trous	m_h^*	0.59 [38]
Mobilité des électrons	μ_e	~ 200 cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹ [38, 34]
Mobilité des trous	μ_h	5 – 50 cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹
Temps de vie des porteurs	τ_e	2.8 ns [39]

TABLE 2.1 – Valeurs de plusieurs caractéristiques du ZnO utiles pour les calculs et comparaisons.

en regardant la position du niveau de Fermi par rapport aux bandes de valence et de conduction. Et nous pouvons connaître la masse effective de ces porteurs en regardant à quel point les bandes sont "courbées". Une faible courbure indique une masse effective importante (on parle de trous ou d'électrons lourds), et inversement une forte courbure indique une masse effective faible (on parle de trous ou d'électrons légers). Le schéma de structure de bande est un outil très performant pour décrire les propriétés d'un cristal.

Dans le cas du ZnO, on peut voir qu'il possède une grande bande interdite, ce qui signifie que le matériau est transparent à la lumière visible et qu'il ne commence à absorber (si on considère une structure sans défauts), qu'en dessous de 370 nm. De plus il présente la particularité d'avoir une bande de valence qui se divise en trois bandes ayant une énergie maximale différente : elles se nomment habituellement A (les trous lourds), B (les trous légers) et C (division des bandes à cause du champ cristallin) (voir Figure 2.3b). Cette propriété va enrichir le spectre de luminescence et permettre de mieux connaître le comportement des électrons de ces différentes bandes.

2.1.2 Propriétés optiques

Le ZnO possède des caractéristiques optiques intéressantes, dont la plus citée est la grande énergie de liaison de ses excitons (~ 60 meV) qui leur permettent d'exister même à température ambiante ($k_B T_{300K} \sim 25 meV$).

Un exciton est une quasi particule qui est similaire à un atome d'hydrogène dans le sens où un électron de la bande de conduction et un trou de la bande de valence vont former un binôme lié par l'interaction de Coulomb. L'énergie de liaison d'un exciton est proportionnelle à $m^*/(m_0 \epsilon_r^2)$, avec m^* la masse effective des porteurs, m_0 la masse d'un électron et ϵ_r la permittivité diélectrique du matériau. Dans le cas du ZnO, ils ont une énergie largement supérieure à l'énergie d'agitation thermique à température ambiante.

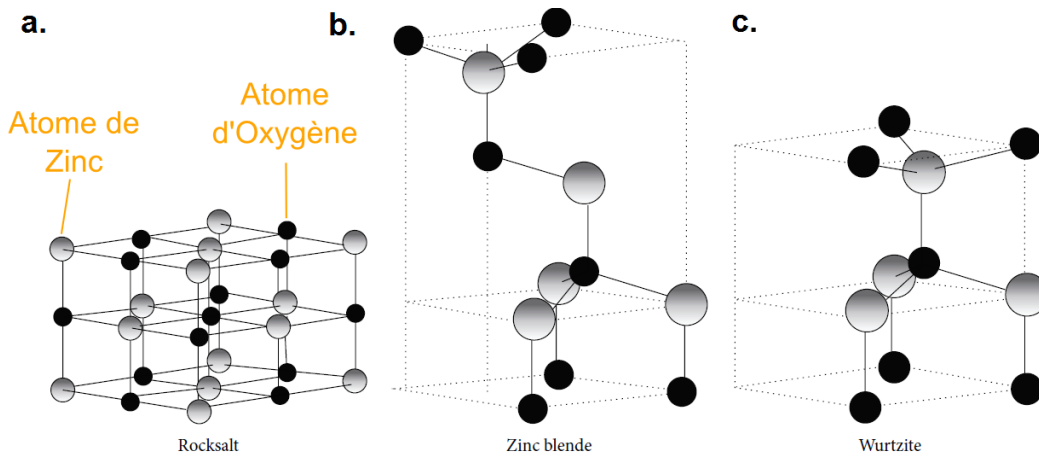


FIGURE 2.1 – Représentation des différentes structures cristallographiques du ZnO **a.** Rochsalt **b.** zinc blende (cubique) **c.** Wurtzite (hexagonal). Les sphères noires représentent les atomes d’oxygène et les grises ceux de zinc (image reproduite de [40])

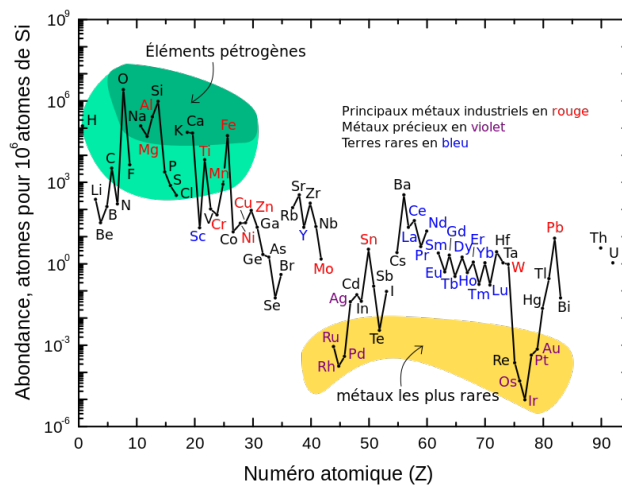


FIGURE 2.2 – Graphique de l’abondance relative des éléments dans l’écorce terrestre en fonction de leur numéro atomique. Le zinc et l’oxygène sont tous deux disponibles en abondance. (image reproduite de Wikipédia)

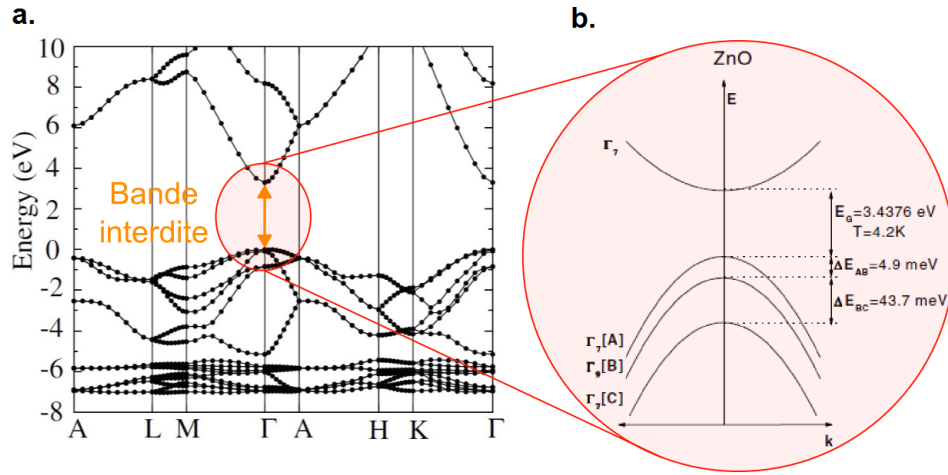


FIGURE 2.3 – **a.** Structure de bande du ZnO (calcul théorique), Γ est le point au centre de la première zone de Brillouin et les autres lettres représentent les autres points de symétrie. (image extraite de [41]) **b.** Schéma de la division de la bande de valence en trois composantes [42].

Généralement les excitons ne sont observés qu'à basse température. Leur énergie de liaison E_x^a semble être en lien avec la largeur de la bande interdite (voir la Figure 2.4). Cette figure représente l'énergie de liaison de plusieurs semiconducteurs en fonction de l'énergie de leur bande interdite E_g . On constate que la tendance est à une augmentation de E_x^a lorsque E_g augmente. L'intensité d'émission des excitons est directement liée à leur énergie de liaison E_x^a :

$$I_x(T) = \frac{1}{1 - Ae^{-E_x^a/k_B T}} \quad \text{Intensité de photoluminescence des excitons}$$

avec T la température, k_B la constante de Boltzmann et A une constante. On observe lorsque l'on augmente la température, une diminution de l'intensité d'émission des excitons. L'énergie d'activation liée à ce phénomène a pour origine essentiellement l'énergie de liaison des excitons.

La photoluminescence (PL) est causée par l'absorption de photons d'énergie supérieure au gap, ce qui va engendrer le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Au bout d'un certain temps, cet électron va rencontrer un trou et se recombiner avec lui, et ce faisant va libérer un photon de même énergie. Des mécanismes plus complexes peuvent faire intervenir des niveaux d'énergies situés dans la bande interdite (généralement dus à des défauts ou lacunes dans la structure du semiconducteur) ou bien encore des phénomènes qui font intervenir des phonons, des électrons secondaires ou de photons multiples. Cependant si l'on veut simplifier et ne considérer que les recombinaisons directes, on peut faire quelques prédictions sur le spectre d'émission. La PL est proportionnelle au produit entre la densité d'états disponibles et la distribution de Fermi [44] (voir Figure 2.5). Cette figure présente la forme théorique du spectre de PL du ZnO (à $T = 300 K$). Pour cela nous avons calculé le produit de la fonction de densité d'états avec la distribution de Fermi, que nous avons également représenté sur la figure (sans échelle). Ainsi le spectre de luminescence est influencé par le taux de dopage du semiconducteur (voir Figure 2.6). Sur cette figure, qui donne l'intensité de la PL en fonction de l'énergie des photons, on constate que l'augmentation du taux de dopage de l'échantillon (p ou n) se traduit par un élargissement de la bande d'émission de PL vers les faibles énergies (dans le gap) [44].

L'intensité des pics de luminescence est dépendante de la température, on observe par exemple qu'à basse

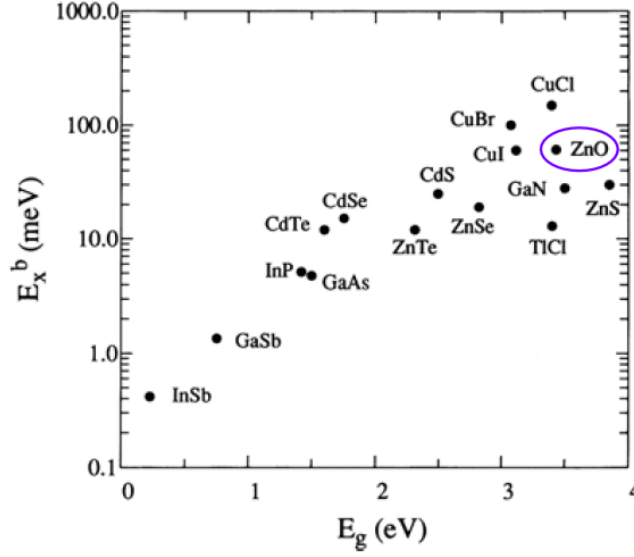


FIGURE 2.4 – Représentation de l'énergie de liaison des excitons E_x^a (échelle log) en fonction de la bande interdite E_g de plusieurs matériaux à gap direct. Le graphique semble indiquer qu'il existe une corrélation entre E_g et E_x^a . (image extraite de [43]).

température les excitons liés sont très présents, mais qu'au fur et à mesure que la température augmente ce sont les excitons libres qui deviennent les plus luminescents. La taille des raies d'émission, que l'on définit généralement par la largeur à mi hauteur Γ dépend également de la température (voir Figure 2.7). Sur cette figure on trouve l'évolution du spectre de PL du ZnO en fonction de la température. On observe que la largeur à mi hauteur augmente avec la température et que l'intensité relative du pic de l'exciton libre FX_A augmente également avec la température [45].

Cet élargissement provient de la diffusion des phonons avec les excitons, nous pouvons l'estimer empiriquement à l'aide de la formule :

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + \gamma_{ph}T + \frac{\Gamma_{LO}}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{LO}}{k_B T}\right) - 1}$$

avec Γ_0 la largeur à mi hauteur à $T = 0 K$, γ_{ph} le coefficient de couplage exciton-phonon acoustique et Γ_{LO} qui décrit l'interaction exciton-phonon optique longitudinal (LO). Dans la littérature, nous trouvons pour le ZnO des valeurs de $\gamma_{ph} = 10.8 \mu eV.K^{-1}$ et $\Gamma_{LO} = 735 meV$ [45].

Pour décrire brièvement ce qu'il est possible d'observer grâce à la PL, prenons comme exemple le spectre d'un cristal de ZnO qui a été obtenu par Meyer *et al.* [42] à basse température (voir figure 2.8). De droite à gauche nous retrouvons le pic de l'exciton libre (FX) qui, à cette température, a une intensité faible comparée aux autres. Ensuite, nous observons un ensemble de raies très lumineuses qui dominent le spectre (elles sont numérotées de I_4 à I_9), elles correspondent à des excitons liés à des donneurs neutres (D^0X). Elles sont relativement proches les une des autres, $I_4 = 3.3628 eV$, $I_5 = 3.3614 eV$, $I_6 = 3.3604 eV$, $I_7 = 3.3600 eV$, $I_8 = 3.3598 eV$ et $I_9 = 3.3567 eV$. Pour distinguer ces raies d'émission il est nécessaire de travailler à basse température et avec un spectromètre de haute résolution. Le couplage entre un exciton et un dopant donneur (ou accepteur) conduit à réduire l'énergie du système et donc aussi l'énergie du photon émis. Sur le graphique nous ne voyons que les donneurs neutres, mais le couplage entre un exciton et un donneur ionisé est aussi possible, et dans ce cas on utilise la notation D^+X . Nous retrouvons aussi des émissions TES (acronyme anglais de two-electron-satellite) qui est une recombinaison particulière de D^0X faisant intervenir plusieurs électrons. Ils sont localisés à plus basse

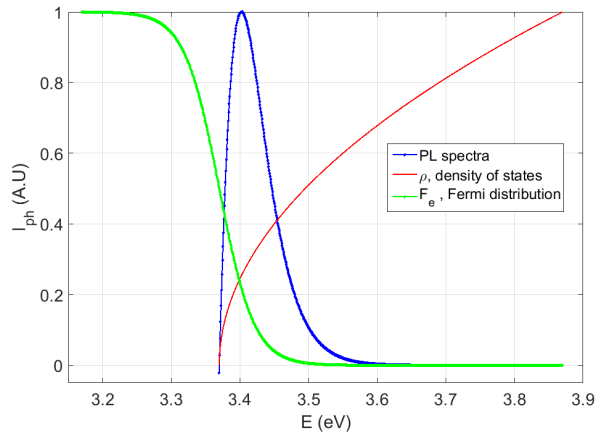


FIGURE 2.5 – Spectre de PL théorique (normé à 1) en utilisant un modèle simple basé sur la densité d’états (3D) et la distribution de Fermi. Le spectre a été calculé en faisant le produit de la fonction de densité d’états avec la distribution de Fermi. Nous n’avons considéré ici que les recombinaisons bandes à bande.

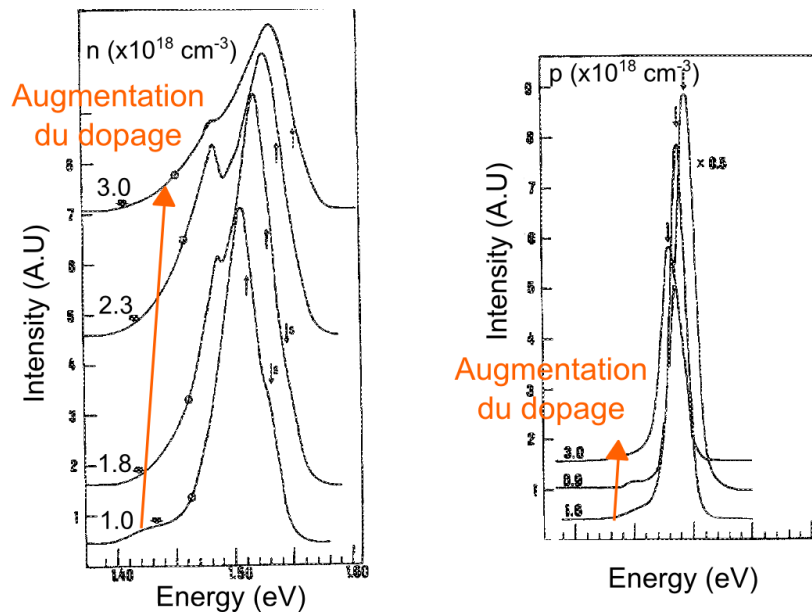


FIGURE 2.6 – Spectre de PL du GaAs en fonction d’un dopage n (à gauche) et p (à droite). L’image est reproduite de [44]). Nous constatons que la largeur à mi hauteur augmente avec le dopage, et que l’échantillon luminesce sur une plus grande gamme d’énergie.

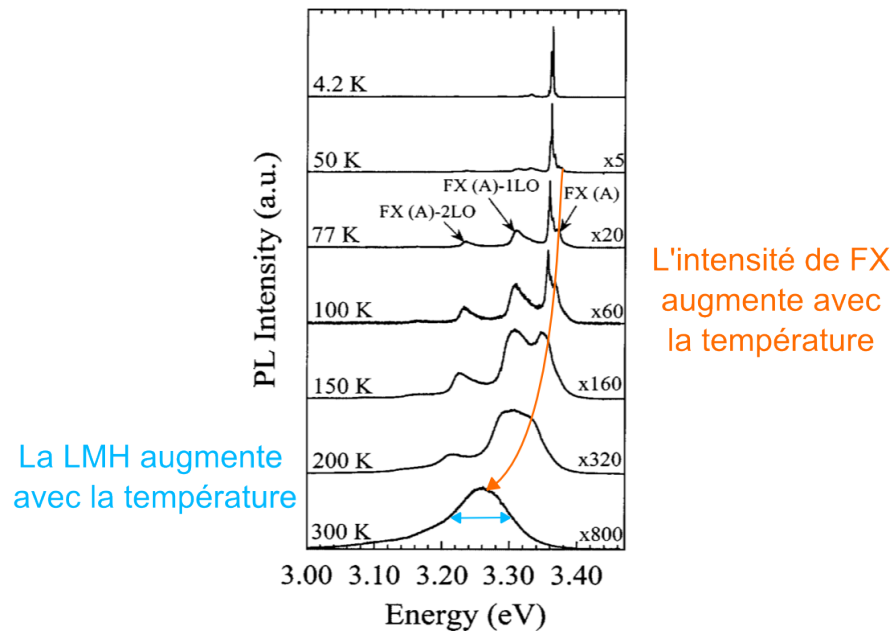


FIGURE 2.7 – Spectre de PL du ZnO à différentes température (image reproduite de [45]). Nous constatons que la largeur à mi hauteur (LMH ou FWHM) augmente grandement entre 4.2 K et 300 K et que le pic de l'exciton libre FX (A) gagne en intensité avec la température.

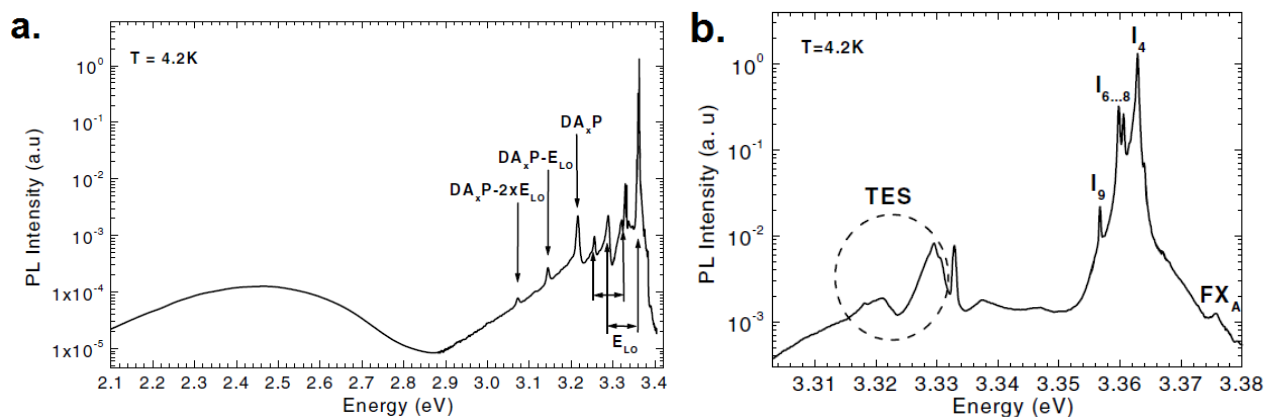


FIGURE 2.8 – **a.** Spectre de PL d'un échantillon de ZnO à $T = 4.2 K$ **b.** Zoom sur la diversité des raies d'émission à proximité de la gamme d'énergie des excitons (images reproduites de [42]).

énergie, entre 3.34 eV et 3.31 eV pour le ZnO. Ces recombinaisons reposent sur l'effet Auger, c'est à dire qu'ils font intervenir des électrons secondaires. Selon le niveau d'énergie n sur lequel se trouve l'électron secondaire, l'énergie du TES sera différente [46] :

$$E_{TES}^n = E_{D^0X} - E_D^b \left(1 - \frac{1}{n^2}\right)$$

avec E_D^b l'énergie d'ionisation du donneur en électron. Un peu plus loin dans le spectre nous observons les répliques des pics précédents (à 3.288 eV par exemple) qui impliquent des phonons optiques, on parle alors de réplique phonon. Le phonon optique longitudinal (LO) possède une énergie de $\hbar\omega_{ph} = 72 \text{ meV}$, ce qui implique que nous pouvons facilement identifier si un pic est une réplique phonon en mesurant l'énergie qui les sépare. Cependant, cette valeur d'énergie entre le pic original E_0 et sa $n^{\text{ième}}$ réplique E_n diminue légèrement avec la température en suivant la formule :

$$\Delta E_n = E_n - E_0 = -n\hbar\omega_{ph} + \left(L_n + \frac{1}{2}\right) k_B T$$

avec L_n des constantes déterminées théoriquement ($L_1 = 1$ et $L_2 = 0$), ce qui a été confirmé expérimentalement pour le GaN [47]. Quant à l'intensité de la luminescence de ces répliques, elle dépend du nombre de phonons impliqués. La probabilité d'une transition (et donc son intensité) décroît à mesure qu'on augmente le nombre de phonons nécessaires. L'intensité I_n de la $n^{\text{ième}}$ réplique est donnée par

$$I_n \propto \exp(-S) \frac{S^n}{n!}$$

avec S le paramètre de Huang-Rhys, à titre indicatif dans le ZnO la valeur expérimentale (pour l'une des raies D^0X) est de $S = 0.058$ [48].

Enfin, nous notons qu'il y a une bande de photoluminescence très large centrée autour de 2.45 eV (voir Figure 2.8a) dont l'origine est encore controversée [49]. Selon les études, elle pourrait provenir d'impuretés de cuivre Cu^{2+} ou bien de lacunes d'oxygène V_O . Elle est communément appelée bande verte (ou green band) dans la littérature.

La position de toutes ces raies d'émission va varier avec la température, au même titre que l'énergie de bande interdite du semiconducteur. Le modèle (empirique) de Varshni est souvent suffisant pour rendre compte de ce phénomène. L'évolution de E_g avec la température est donnée par la relation :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T}$$

avec les paramètres α et β dépendant du matériau considéré, pour le ZnO ils sont d'environ $\alpha = 0.5 \text{ meV.K}^{-1}$ et $\beta = 900 \text{ K}$. La valeur $E_g(0)$ fait quant à elle référence à l'énergie de la bande interdite à $T = 0 \text{ K}$

Après avoir effectué une analyse du spectre PL il est également possible d'étudier la dynamique de désexcitation du matériau. Le temps nécessaire à l'émission d'un photon suite à une excitation lumineuse est variable selon les mécanismes de recombinaison qui sont en cause. La relaxation d'un état excité vers un état de plus basse énergie va dépendre de la vitesse de recombinaison des porteurs. Plusieurs paramètres peuvent l'influencer, notamment la température (voir Figure 2.9). Cette figure présente l'évolution du temps de vie de recombinaison en fonction de la température dans un échantillon de

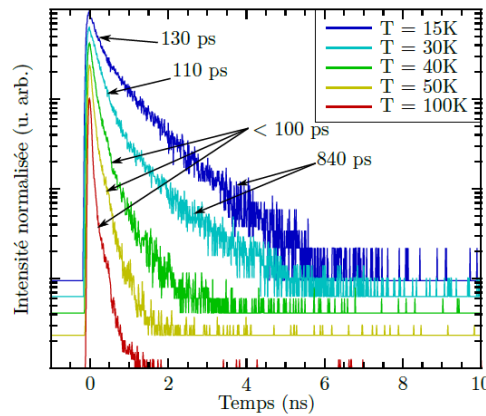


FIGURE 2.9 – Mesure de temps de vie en fonction de la température sur le ZnO soumis à une excitation de rayon X (reproduite de [52]) La température accélère les recombinaisons radiatives.

ZnO soumis à des rayons X. À $T = 15\text{ K}$ le temps de vie est 840 ps et il diminue jusqu'à des valeurs inférieures à 100 ps au delà de $T = 40\text{ K}$. D'ordre général, les phénomènes de recombinaisons radiatives les plus rapides sont de l'ordre de la femtoseconde et peuvent, pour les plus lents, durer plusieurs dizaines de microsecondes. D'autres mécanismes faisant intervenir des phonons ou des niveaux d'énergie intermédiaires peuvent également exister en plus des simples recombinaisons entre un trou de la bande de valence et un électron de la bande de conduction. Ces différents canaux de désexcitation se font concurrence et il n'est pas rare de voir plusieurs temps de vie apparaître dans les mesures. Le temps de vie τ_{rad} peut être déterminé par plusieurs méthodes. La photoluminescence résolue en temps est la plus répandue et nous la retrouvons notamment pour la caractérisation d'objets de dimension nanométrique (ici des nanofils uniques [50]). Cette technique requiert d'utiliser un laser impulsif et un détecteur de grande sensibilité opérant à haute fréquence (car l'intensité lumineuse recueillie est généralement faible). En absence d'accès à ce type de matériel il est possible de déterminer le temps de vie à partir de la largeur à mi hauteur des pics de luminescence [51]. Cette méthode repose sur le fait que le temps de vie est proportionnel à la force d'oscillateur de l'exciton.

$$\tau_{rad} \propto E_x^b \frac{\Gamma(T)}{r(T)}$$

avec $r(T)$ la fraction d'excitons ayant une énergie cinétique inférieure à $k_B T$, et $\Gamma(T)$ la largeur à mi hauteur du pic considéré.

Nous verrons des applications de ces propriétés dans le chapitre "Spectroscopie", où nous avons réalisé une étude des propriétés optiques du ZnO en couche mince et sous forme de nanofils.

2.2 Propriétés électriques

Nous venons de parcourir un panel (non exhaustif) des liens qui existent entre les propriétés optiques et la structure du matériau. Mais pour nous permettre d'aborder le fonctionnement des photodétecteurs, il est indispensable d'ajouter à cela une étude des propriétés électriques. Les théories de la physique du solide apportent des outils pour comprendre la structure et le comportement des cristaux. C'est ce que nous allons voir maintenant, en nous concentrant particulièrement sur ce qui nous permettra de décrire nos échantillons, c'est à dire les nanofils et les couches minces de semiconducteurs.

2.2.1 Structure électronique

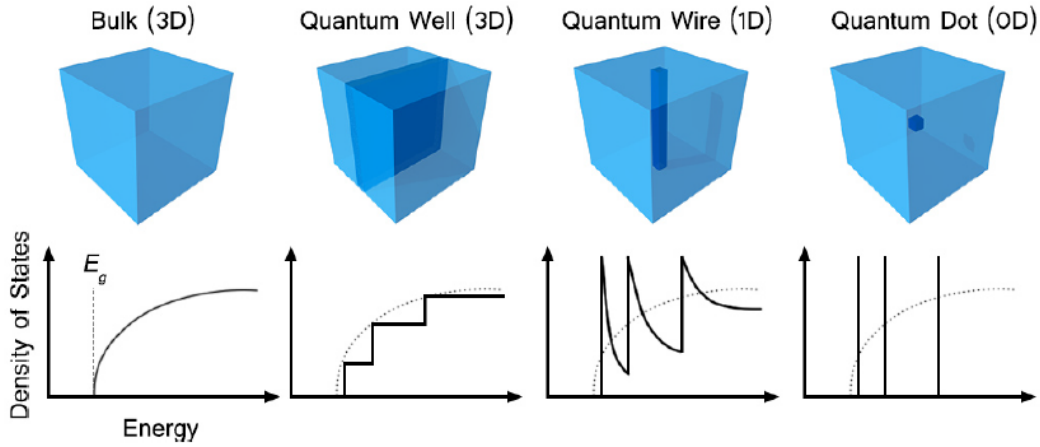


FIGURE 2.10 – Densité d’états des électrons en fonction du niveau de confinement. Dans le cas d’un cristal en 3D, la densité d’état évolue en \sqrt{E} . Pour tous, nous observons une grande disparité de comportement en fonction du nombre de degrés de liberté que possède le système (3, 2, 1 ou 0). (image extraite de la thèse de Wei Geng [53]).

Nous allons chercher à décrire la densité d’états dans nos échantillons, c’est à dire des nanofils et des couches minces de ZnO. Nous pouvons dans un premier temps nous demander s’il est raisonnable de prendre en compte le confinement quantique. En effet, selon que le matériau est 3D, 2D, 1D ou 0D, de gros changements apparaissent dans la structure électronique (voir Figure 2.10). Le schéma représente la densité d’états en fonction de la température pour plusieurs géométries de matériau. Dans le cas d’un cristal 3D, le densité d’état évolue en \sqrt{E} . Chacune des géométries (3D, 2D, 1D ou 0D) présente des fonctions de densité d’états très différentes. Il est donc primordial de pouvoir déterminer si nos nanofils rentrent dans la catégorie de confinement 1D ou 3D. De manière générale, le confinement quantique commence à jouer un rôle important dans la physique du matériau lorsqu’au moins l’une de ses dimensions est inférieure ou égale à la longueur d’onde de Broglie. Dans le cas du ZnO $\lambda_{DB} = 9.8 \text{ nm}$, or le diamètre moyen de nos nanofils est de 250 nm et l’épaisseur de nos couches minces est toujours supérieure à 150 nm . C’est pourquoi d’un point de vue électronique il sera possible d’utiliser les mêmes formules que pour les matériaux 3D (voir Figure 2.10).

La densité d’états $\rho(E)$ d’un système 3D est fonction de l’énergie et suit la formule :

$$\rho(E) = \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}$$

avec m la masse d’un électron, \hbar la constante de Plank réduite et V le volume du système. Partant de ce constat, nous pouvons nous demander quelle sera l’expression de la distribution en énergie des électrons qui vont peupler ces états. Premièrement, du fait du principe d’exclusion de Pauli deux électrons ne peuvent pas occuper le même état d’énergie. Ainsi, dans un cristal, leur répartition se fait selon la distribution de Fermi-Dirac

$$F_{1/2}(\eta_F) = \int_0^\infty \frac{\eta^{1/2}}{1 + \exp(\eta - \eta_F)} d\eta \quad \text{avec} \quad \eta_F = \frac{E_F - E_c}{k_B T}$$

L'intégrale qui s'effectue sur η est issue d'un changement de variable faisant intervenir l'énergie comme variable, $\eta = \frac{E-E_c}{k_B T}$. E_F représente l'énergie de Fermi et E_c l'énergie du bas de la bande de conduction. C'est la formule générale qui reste valable quel que soit le taux de dopage du matériau (dans une géométrie 3D). Il est plus aisé par la suite de manipuler une formule simplifiée mais nous devons dans un premier temps savoir si l'approximation des faibles dopages peut s'appliquer.

Dans les échantillons que nous avons étudié, le dopage est de l'ordre de $2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et de type n . Ce phénomène de dopage n involontaire pour les nanofils de ZnO est très largement répandu [54, 49, 55], mais son origine reste controversée [56, 57]. Elle peut provenir de la présence d'atomes étrangers dans le matériau, ou bien de lacunes d'oxygène qui joueraient le rôle de donneurs en électrons.

Si l'on trace l'équation précédente nous obtenons le graphique suivant (voir Figure 2.11). En considérant le dopage précédent, nous aboutissons au résultat que $F_{1/2}(\eta_F) \approx 0.087$, c'est à dire (d'après ce même graphique) que η_F est légèrement inférieur à 0. Dans ces conditions il est possible d'appliquer l'approximation de $-2 < \eta_F < 2$ qui donne l'équation simplifiée :

$$F(\eta) = \frac{1}{1/4 + \exp(-\eta)}$$

Nous pouvons relier cette distribution de Fermi à la densité d'électrons libres n via la densité d'états au bord de la bande de conduction N_c (et réciproquement la bande de valence N_v).

$$n = N_c(T)F(\eta) \quad \text{avec} \quad N_c(T) = \frac{2}{h^3}(2\pi m_e k_B T)^{3/2}$$

avec m_e la masse effective des électrons dans le matériau et h la constante de Planck. Nous pouvons faire de même pour exprimer la densité de trous libres p

$$p = N_v(T)(1 - F(\eta)) \quad \text{avec} \quad N_v(T) = \frac{2}{h^3}(2\pi m_h k_B T)^{3/2}$$

Ces deux densités sont liées l'une à l'autre via la loi "d'action de masse", ce qui signifie qu'en déterminant l'une d'entre elles nous pourrions aisément trouver la seconde. Cette équation fait intervenir la densité intrinsèque de porteurs n_i (en m^{-3})

$$n_i^2 = np = N_v N_c e^{\frac{E_g}{k_B T}}$$

Elle est inférieure à 10^6 cm^{-3} dans le ZnO, ce qui rend le dopage p dans nos échantillons négligeable. La conduction électrique dans notre matériau est donc due en quasi totalité aux électrons. Il est par ailleurs très difficile de doper p les nanofils de ZnO [41]. Cela constitue aujourd'hui un challenge à surmonter pour permettre des utilisations dans les domaines qui nécessitent un contrôle précis sur le type de dopage et sa concentration (par exemple la nanoélectronique). Une des solutions consiste à faire des hétéro-jonctions (jonctions de différents semiconducteurs), le ZnO pour la partie dopée n et un autre matériau, par exemple le GaN pour la partie dopée p .

2.2.2 Caractéristiques électriques

Maintenant que nous avons une expression qui décrit la densité de charges à l'équilibre thermodynamique, il faudrait pouvoir les relier à des valeurs macroscopiques, telles que la conductivité ou le courant électrique. Le mouvement des charges dans le matériau peut être causé soit par l'agitation thermique, soit par un champ électrique. Dans le premier cas, dès que la température excède 0 K les électrons libres se déplacent dans le cristal de façon aléatoire.

La vitesse thermique dépend de la masse effective de la charge considérée (et donc du matériau) mais

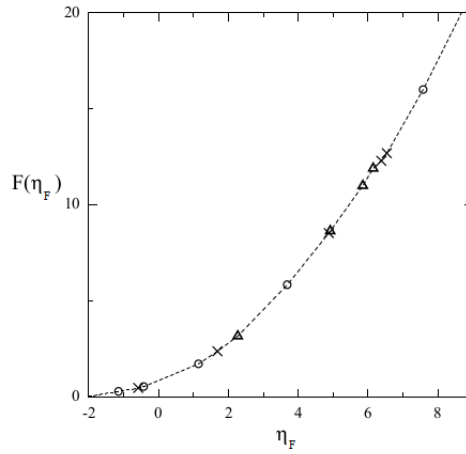


FIGURE 2.11 – Solution de $F_{1/2}(\eta_F)$ en fonction de η_F (extrait de la thèse de Vijarnwannaluk [58]).

pour donner un ordre de grandeur, elle est de $\sqrt{3k_B T/m_e^*} \sim 3,5.10^5 \text{ m.s}^{-1}$ pour le CdSe. Ce mouvement désorganisé de charges ne crée pas de courant, hormis dans le cas de l'effet thermoélectrique où c'est le gradient de température qui favorise la diffusion des porteurs du chaud vers le froid.

Lorsque les électrons sont mis en mouvement par un champ électrique, ils se déplacent dans la même direction avec une vitesse moyenne proportionnelle à l'intensité du champ électrique, que l'on nomme vitesse de dérive v_d :

$$v_d = \frac{-eE\tau}{m_e^*} = -\mu E$$

Avec E le champ électrique, e la charge de l'électron, m_e^* la masse effective des électrons et τ le temps de libre parcours moyen (c'est à dire le temps qui sépare deux interactions entre l'électron et son environnement) et μ la mobilité du porteur. Ce temps de libre parcours moyen est fortement dépendant de la présence de défauts dans la maille périodique (comme des impuretés, des dislocations, des lacunes, etc.), ou de la présence de phonons (ce qui explique en partie pourquoi la résistance des métaux augmente avec la température).

En multipliant la densité de charges par leur vitesse moyenne et sa charge élémentaire, nous obtenons la densité de courant $J = nqv_d$. Habituellement, l'équation est réécrite en $J = \sigma E$ pour faire intervenir la conductivité σ qui est donc égale à

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_e^*} = n\mu e$$

L'expression de J (s'exprime en $A.m^{-2}$) correspond bien à la loi d'Ohm.

Pour expliquer le comportement électrique des semiconducteurs nous pouvons utiliser les équations de continuité (2.1). Elles permettent de décrire le comportement des semiconducteurs lorsqu'ils sont dans un état hors équilibre. Pour cela elles font intervenir la mobilité des charges μ_n et la diffusivité des charges D_n (le n en indice indique que l'on fait référence aux électrons, mais la même chose s'applique aux trous p).

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{e} \operatorname{div} \vec{J}_n + g_n - r_n \\ \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{1}{e} \operatorname{div} \vec{J}_p + g_p - r_p \\ \vec{J}_n = ne\mu_n \vec{E} + eD_n \operatorname{grad} n \\ \vec{J}_p = pe\mu_p \vec{E} - eD_p \operatorname{grad} p \\ \Delta V = -\frac{e}{\epsilon} (N_d^+ - n - N_a^- + p) \end{array} \right. \quad \text{Avec} \quad D_n = \frac{\mu_n k_B T}{e} \quad (2.1)$$

À cela il faut ajouter le facteur de génération de porteurs g_n (causé par l'absorption d'un photon par exemple) et le facteur de recombinaison r_n , qui comprend tous les mécanismes qui vont enlever un électron libre au système. N_d^+ et N_a^- font respectivement référence à la densité de dopants n et p ionisés dans le semiconducteur. Il faut noter qu'à basse température N_d^+ et N_a^- ne sont pas toujours égales à la densité de dopants présents car l'ionisation des espèces chimiques nécessite une certaine quantité d'énergie.

Au vu de ces équations nous constatons que la connaissance de la densité de porteurs libres est primordiale pour décrire les propriétés électriques. Ce n'est pourtant pas toujours simple d'obtenir expérimentalement cette valeur pour des objets nanométriques. Nous sommes dans ce cas avec les nanofils de ZnO. Les méthodes de fabrication actuelles ne permettent pas un contrôle de ce paramètre. Et les méthodes expérimentales pour le déterminer sont difficiles à mettre en place, ce qui rend ce paramètre peu accessible. Certaines méthodes sont destructives comme la sonde atomique tomographique [30]. D'autres ne sont possibles que dans le cas de fort dopage, comme la mesure s-SNOM [59]. Il y a la possibilité de déterminer le dopage via plusieurs mesures du courant en fonction du diamètre des fils [60].

Pour obtenir le dopage de nos fils nous avons utilisé la mesure de la résistance électrique. La résistance électrique R (en Ω) est reliée à la conductivité du matériau par la formule :

$$R = \frac{1}{\sigma} \frac{L_{ds}}{S_\phi}$$

Avec L_{ds} la distance entre les deux électrodes et S_ϕ l'aire de la section (en m^2). Suite à des mesures de résistance de nos nanofils sous atmosphère d'argon nous avons déterminé que le dopage n était de l'ordre de $2.10^{17} cm^{-3}$ (nous détaillerons cette mesure dans un prochain chapitre). Il faut prendre en compte que la valeur obtenue n'est qu'une moyenne et que les donneurs ne sont pas répartis homogènement dans le nanofil [59] (généralement les défauts sont localisés à la surface et sont beaucoup moins abondants au centre) Pour effectuer le calcul nous avons considéré les paramètres suivants : $L_{ds} = 2.5 \mu m$, un rayon de nanofil de $r_{nw} = 125 nm$ et une mobilité de $\mu = 200 cm^2.V^{-1}.s^{-1}$.

Les photodétecteurs que nous avons étudié peuvent s'apparenter à la structure d'un transistor (voir Figure 2.12). Dans le schéma de ce composant, nous retrouvons les trois éléments typiques d'un transistor : Les électrodes (en jaune), une électrode de source et une électrode de drain, avec un semiconducteur (en bleu) entre les deux (ici un nanofil de semiconducteur), et une grille que l'on va polariser de telle sorte de laisser passer le courant ou non. Par convention on appelle "la source" l'électrode qui est polarisée à $0V$. La grille est séparée du reste du circuit par un isolant, qui est ici une couche de SiO_2 . De nombreux types de transistors existent, il y a notamment parmi les plus utilisés les transistors à effet de champ (JFET, acronyme anglais de junction field transistor) et les transistor à effet de champ à grille isolée (MOSFET, acronyme anglais de metal oxide semiconductor field effect transistor). Mais

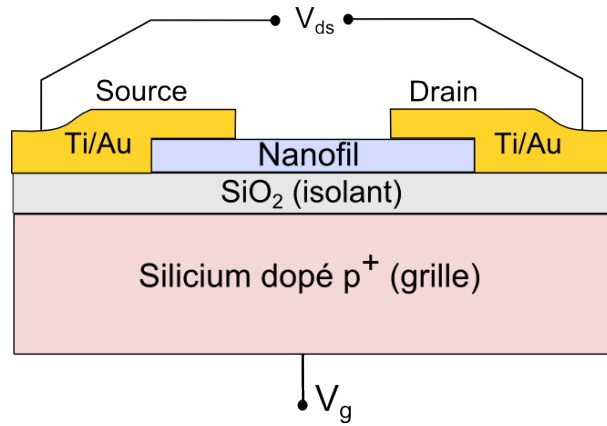


FIGURE 2.12 – Schéma d’un photodétecteur à base de nanofil. Le courant circule du drain vers la source. La tension de grille V_g attire les porteurs de charges (électrons ou trous selon la polarisation) à l’interface isolant semiconducteur, ce qui influe sur la conductivité du système.

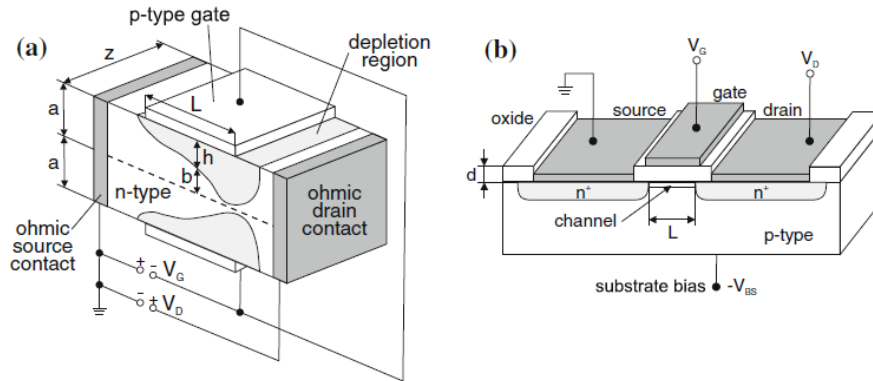


FIGURE 2.13 – Schéma d’un transistor JFET (Junction Field Effect Transistor) et d’un transistor MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) (image reproduite de [46])

quelles que soient leurs géométries, elles remplissent toutes le même rôle de contrôler le passage du courant dans le canal (voir Figure 2.13). Le premier schéma représente un transistor JFET, où la grille est directement en contact avec le canal de conduction. En augmentant la tension de grille appliquée, on réduit la zone de conduction jusqu’au pincement de celle-ci au delà d’une certaine tension. Sur le second schéma nous retrouvons un transistor MOS-FET où la tension de grille contrôle la conductivité du canal de conduction entre les deux semiconducteurs dopés n^+ et séparés par un semiconducteur dopé p .

Les transistors sont un des éléments de base de l’électronique moderne et leur principe de fonctionnement a peu évolué depuis leur création il y a 70 ans. Cependant depuis cette date, des progrès considérables ont été réalisés en matière de miniaturisation, de performance et de réduction de consommation d’énergie. Sur la figure 2.14 nous pouvons retrouver deux photos qui comparent la taille du tout premier transistor avec ceux des derniers en date créés par IBM.

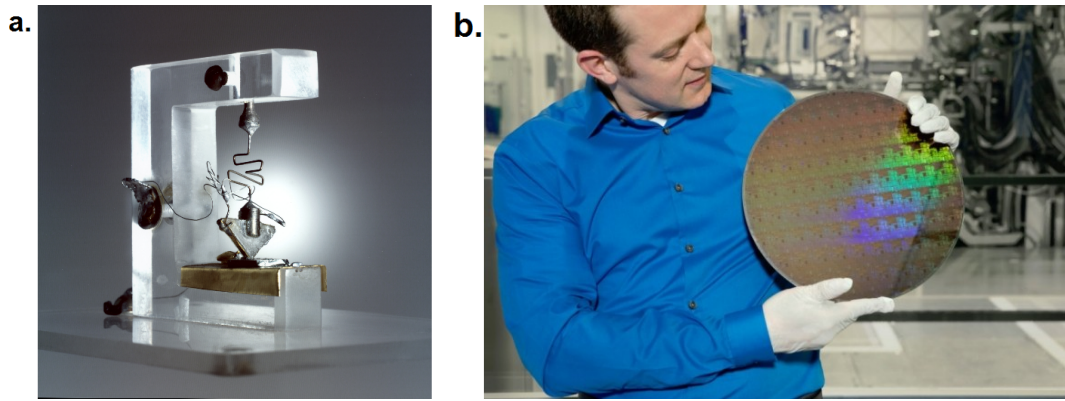


FIGURE 2.14 – **a.** Photo du tout premier transistor créé par Bardeen, Shockley et Brattain en 1947. **b.** Chercheur d'IBM présentant un wafer de silicium avec des transistor de 5nm. (juin 2017)

2.3 Photoconducteurs

2.3.1 Les facteurs de mérite

Afin de caractériser les performances des photodétecteurs, il faut faire appel à des grandeurs que l'on nomme "facteurs de mérite" [61]. Ces grandeurs permettent de faire abstraction des particularités de chaque échantillon (telles que sa géométrie ou ses matériaux), pour permettre de comparer entre eux des systèmes très différents.

Le gain G fait partie de ces indicateurs de performance. Il peut s'exprimer de deux manières équivalentes. La première consiste à dire que c'est le ratio du nombre d'électrons par seconde mis en mouvement N_e sur le nombre de photons absorbés par seconde N_{ph} .

$$G = \frac{N_e}{N_{ph}} = \frac{I_{ph} \hbar \omega}{P_{abs} e} \quad \text{avec} \quad P_{abs} = \eta P_{i,lux}$$

Nous pouvons l'exprimer en utilisant l'énergie des photons incidents $\hbar \omega$, le photocourant I_{ph} (courant sous illumination moins le courant d'obscurité I_d), l'efficacité quantique η qui est un autre facteur de mérite, et la puissance optique absorbée P_{abs} . Nous allons dans cette thèse faire références à valeur de puissance optique :

La première est la puissance optique émise par notre source lumineuse. Dans notre cas c'est une fibre optique qui apporte la lumière jusqu'à l'échantillon, c'est pourquoi nous allons l'appeler $P_{sortie\ fibre}$. La seconde, est la fraction de cette puissance optique qui va toucher la surface du fil, que nous allons appeler $P_{i,lux}$, pour signifier que c'est la lumière qui est incidente sur le nanofil. Nous allons la relier à la valeur précédente à l'aide de l'expression :

$$P_{i,lux} = \eta_c P_{sortie\ fibre} \quad \text{avec} \quad \eta_c = \frac{S_{nw,lux}}{S_{lux}}$$

avec η_c le coefficient de couplage entre la fibre et le nanofil. Il représente le ratio entre la surface de la tache lumineuse que la fibre optique projette sur le substrat S_{lux} et la surface du nanofil exposée à la lumière $S_{nw,lux}$ (voir Figure 2.15). Cette figure présente deux schémas du dispositif d'éclairage, l'une en vue latérale et l'autre en vue du dessus. La surface de la tâche de lumière sur le substrat $S_{lux} = \pi(\varnothing_{fibre}/2 + H \tan \beta)^2$ dépend de la distance entre la fibre et l'échantillon H , du diamètre de la

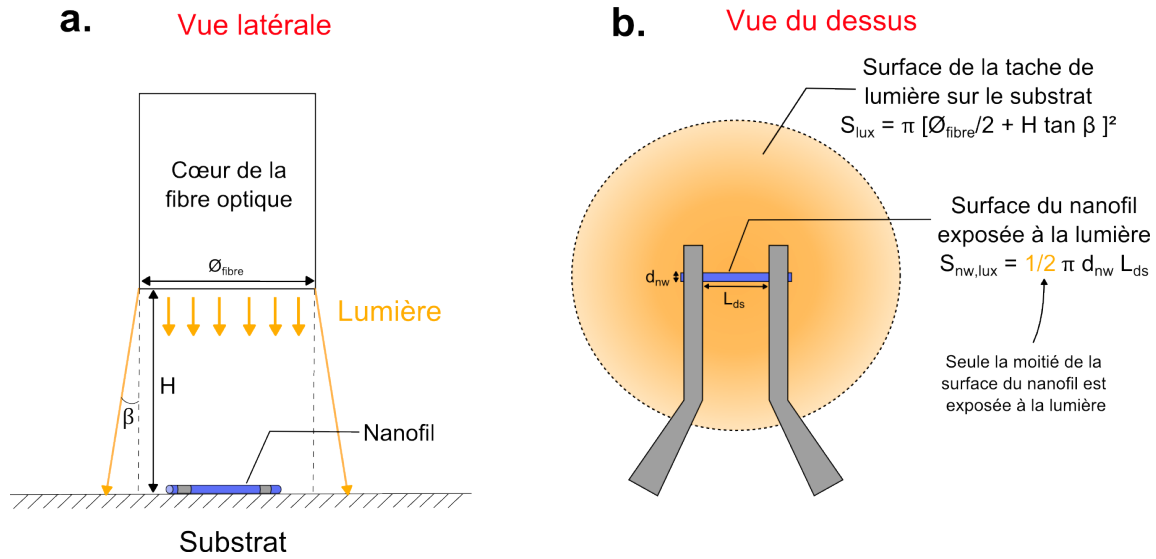


FIGURE 2.15 – **a.** Schéma en vue de côté du dispositif d’éclairage. La lumière est émise par une fibre optique à proximité du nanofil. **b.** Schéma en vue de dessus. La fibre optique projette une tâche de lumière de surface S_{lux} sur le substrat et la surface du nanofil exposée à la lumière est appelée $S_{nw,lux}$.

fibre optique \varnothing_{fibre} , ainsi que de la divergence de la lumière à sa sortie β . La surface du nanofil exposée à la lumière $S_{nw,lux} = 1/2\pi d_{nw} L_{ds}$ dépend, dans l’approximation d’un nanofil cylindrique, de son diamètre d_{nw} et de la longueur du fil entre les électrodes L_{ds} . La facteur 1/2 est là pour rendre compte que puisque l’on éclaire l’échantillon par le dessus, seule la moitié de la surface du nanofil est exposée à la lumière.

La dernière puissance optique que nous allons utiliser est la puissance qui est réellement absorbée par le fil P_{abs} .

$$P_{abs} = \eta P_{i,lux} \quad \text{avec} \quad \eta = (1 - R_{surface}) \times (1 - e^{-\alpha d_{nw}})$$

avec η l’efficacité quantique, qui est le rapport entre le nombre de charges collectées sur le nombre de photons incidents, que l’on va décomposer en deux termes. Le premier $(1 - R_{surface})$ calcule la fraction de lumière réfléchi à la surface (dans notre cas le coefficient de réflexion $R_{surface}$ à l’interface air/ZnO est calculé en incidence normale)

$$R_{surface} = \left(\frac{n_{air} - n_{ZnO}}{n_{air} + n_{ZnO}} \right)^2$$

Le second terme, $(1 - e^{-\alpha D})$ considère la proportion de lumière qui est absorbée par le nanofil en utilisant la loi de Beer-Lambert. α est le coefficient d’absorption du matériau et D l’épaisseur du matériau, qui en première approximation vaut $D = d_{nw}$ (c’est à dire en considérant un fil rectangulaire). Pour l’expression de η nous avons considéré que chaque photon absorbé conduisait au passage d’un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Nous faisons cette approximation car nous sommes dans un semiconducteur à gap direct et qu’on a une faible concentration de porteurs libres (dans le cas contraire on ne pourrait pas négliger la fraction de photons absorbés qui excitent des électrons déjà présents dans la bande de conduction).

Quand on souhaite comparer le photocourant obtenu pour une puissance optique donnée, on utilise la sensibilité (ou réponse) du photodétecteur R , qui peut aussi s’exprimer à partir du gain.

$$R = \frac{I_{ph}}{P_{i,lux}} = G\eta \frac{e}{\hbar\omega} \quad (A.W^{-1})$$

Idéalement un courant ne circule dans un photodétecteur que lorsque des photons sont absorbés. Cependant dans les faits, tous les composants électroniques possèdent des courants parasites, dont il faut évaluer l'importance. Pour se représenter la quantité de perturbation (de bruit) du détecteur, on utilise la puissance équivalente de bruit (NEP, acronyme anglais de noise equivalent power). La NEP, qui s'exprime en $W.Hz^{-1/2}$, représente la puissance optique incidente (W) pour laquelle nous obtenons un rapport signal sur bruit égal à l'unité (pour une bande passante de 1 Hz). Elle s'exprime théoriquement en faisant appel aux différentes densités de courants de bruit

$$NEP = \frac{\sqrt{2}}{R} \sqrt{i_{th}^2 + i_{sh}^2 + i_{GR}^2}$$

Les densités de courants de bruit, qui s'expriment en $A.Hz^{-1/2}$, ont plusieurs provenances :

- Le bruit thermique (ou bruit Johnson), qui est causé par l'agitation thermique des porteurs et qui dépend de la résistance totale du photodétecteur R_{tot}

$$i_{th} = \sqrt{\frac{4k_B T}{R_{tot}} \Delta f}$$

avec Δf la bande passante considérée (en Hz).

- Le bruit en $1/f$ ou bruit de scintillation (Flicker noise) qui est connu pour être le plus important à basse fréquence.
- Le bruit de grenaille (ou shot noise), dont l'origine se trouve dans la discrétisation des charges et la présence d'un nombre limité de canaux de conduction [62].

$$i_{sh} = \sqrt{2e(I_{ph} + I_d)\Delta f}$$

avec I_{ph} la valeur du photocourant, et I_d la valeur du courant d'obscurité.

- Bruit de génération-recombinaison [63] qui traite des fluctuations du nombre de porteurs libres δn .

$$i_{GR} = \sqrt{(I_d + I_{ph}) \frac{\delta n^2}{n} \frac{4\tau_{tot}}{1 + 4\pi^2 f^2 \tau_{tot}^2} \Delta f}$$

Enfin un facteur de mérite très utilisé quand on doit comparer des photodétecteurs de dimension et de bandes passantes différentes, est la détectivité normalisée D^* (en $cm.Hz^{1/2}.W^{-1}$).

$$D^* = \frac{\sqrt{AB}}{NEP}$$

Avec A la surface de détection et B la bande passante du détecteur. Nous aurons l'occasion de revenir sur ces expressions dans le chapitre "Photoconduction", où nous avons déterminé les figures de mérite pour nos photodétecteurs.

Comme déjà décrit un peu plus haut, il existe une seconde manière d'exprimer le gain G . Nous pouvons le présenter comme le rapport entre le temps de recombinaison des porteurs τ_{tot} et le temps de transport nécessaire à une charge pour aller d'une électrode à l'autre τ_{tr} .

$$G = \frac{\tau_{tot}}{\tau_{tr}} \quad \text{avec} \quad \tau_{tr} = \frac{l}{\mu E}$$

Le temps de transport se calcule facilement en connaissant la mobilité des charges μ , le champ électrique en présence E et la distance entre les électrodes l . Il est en revanche plus complexe d'obtenir une valeur du temps de recombinaison des porteurs. C'est ce que nous allons voir maintenant.

2.3.2 Les recombinaisons

Pour déterminer le temps moyen de recombinaison des porteurs τ_{tot} il faut considérer toutes ses contributions.

$$\frac{1}{\tau_{tot}} = \sum_i \frac{1}{\tau_i}$$

Considérons dans un premier temps le mécanisme le plus évident (du moins dans les semiconducteurs à gap direct), à savoir les recombinaisons radiatives directes. Elles correspondent à la recombinaison d'un électron de la bande de conduction avec un trou de la bande de valence. Leur temps de vie se décrit de la façon suivante (Mathieu, p89, [64]) :

$$\tau_{rad} = \frac{1}{K [n_0 + p_0 + \Delta n]}$$

Nous rappelons que n_0 est le dopage du semiconducteur et $n = n_0 + \Delta n$ est la densité totale de porteurs en prenant en compte les porteurs photogénérés. Nous pouvons aussi noter que puisque suite à l'absorption de photons, les électrons et les trous sont générés en paires, alors nous obtenons l'égalité $\Delta n = \Delta p$.

K est le coefficient de recombinaison radiative [65] (en $cm^3.s^{-1}$) et il est donné par

$$K = cst \frac{2\pi}{n_i^2 h^3 c^2} \int_{E_g}^{\infty} E^2 \alpha(E) e^{-\frac{E}{k_B T}} dE$$

avec $\alpha(E)$, le coefficient d'absorption, les autres symboles ont les mêmes définitions que celles que nous leur avons données précédemment.

Certaines recombinaisons de porteurs peuvent être non radiatives comme c'est le cas pour la recombinaison par effet Auger. Lors de la recombinaison d'un électron avec un trou, son énergie est transmise à un autre électron. Ce phénomène faisant intervenir 3 particules ne devient important que dans le cas des semiconducteurs fortement dopés ($> 10^{18} cm^{-3}$). Son temps de vie s'exprime ainsi [65] :

$$\tau_{Aug} = \frac{1}{C_p(p_0^2 + 2p_0\Delta p + \Delta p^2) + C_n(n_0^2 + 2n_0\Delta n + \Delta n^2)}$$

C_p et C_n étant respectivement les coefficients de recombinaison Auger pour les trous et les électrons. Il existe aussi les recombinaisons assistées par des centres de recombinaison qui sont elles aussi non-radiatives. Aussi appelé recombinaison SRH (Shockley-Read-Hall), cet effet utilise des défauts dans la bande interdite pour permettre la recombinaison. L'expression de son temps de vie fait appel à la vitesse des porteurs v_d , à la section efficace de ces pièges σ_{SRH} , ainsi qu'à leur densité N_t [65].

$$\tau_{SRH} = \frac{1}{\sigma_{SRH} v_d N_t}$$

Pour obtenir la valeur du temps de vie total, une mesure optique est possible et elle s'appuie sur la méthode de pompe-sonde (voir Figure 2.16). Le principe est le suivant : avec un laser femtoseconde, on génère des porteurs libres dans le matériau Δn puis avec un faisceau sonde (qui émet dans les terahertz) on va tenter d'exciter ces porteurs libres. Le laser sonde est alors collecté par un détecteur après avoir traversé l'échantillon. En mesurant la variation de la transmission du laser sonde en THz, nous pouvons remonter à l'évolution de la concentration de porteurs libres dans le matériau et par conséquent au temps de vie.

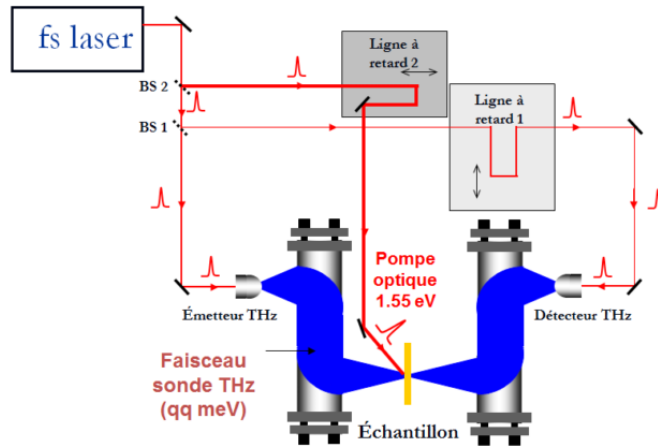


FIGURE 2.16 – Schéma d'une mesure pompe-sonde du temps de vie des porteurs. Pour plus de détails, consulter la thèse de M. Daamoune [66]

Le temps de vie rentre dans le calcul de plusieurs grandeurs intéressantes pour comprendre la photoconduction. Nous le retrouvons pour calculer la densité de photocourant :

$$J_{ph} = \eta \left[\frac{P_{i, lux}}{\hbar\omega} q \right] \frac{\tau_{tot}}{\tau_{tr}}$$

Nous le retrouvons également pour expliquer la dynamique électrique, par exemple par la variation de conductance (en siemens, S) suite à une exposition à la lumière $\Delta G(t) = \frac{A}{l} q(\mu_e + \mu_p) \Delta n(0) e^{-t/\tau_{tot}}$ (voir Figure 2.17). Cette figure présente la variation de la conductance d'un nanofil de ZnO lorsqu'il est exposé à de la lumière UV. L'expérience est réalisée dans deux atmosphères à pression et température identiques : l'une est composée d'un gaz neutre, le diazote (N_2) et la seconde se passe dans l'air ($[O_2] \sim 21\%$). Nous constatons que la réponse dans le N_2 est 4.2 fois plus importante que dans l'air. De plus, suite à l'arrêt de l'illumination, la courbe reste quasiment constante dans le premier cas, alors d'elle décroît significativement en présence d' O_2 .

Par conséquent, il semble que l'atmosphère ait un effet sur les propriétés électriques du nanofil. Nous avons réalisé une étude à ce sujet qui se trouve dans le chapitre "Photoconduction". Mais pour l'heure nous allons commencer par présenter ces effets.

2.3.3 Effets de surface

Les effets de surface sont prépondérants dans les nanofils car le facteur de forme (ratio surface/volume) est très important. Des réactions peuvent se produire à la surface du ZnO : le dioxygène peut se fixer sur la surface par la force de Van der Waals $O_2(\text{gaz}) \rightleftharpoons O_2 \text{ physisorbé}$, ensuite il peut être chimisorbé par la surface en capturant un électron du fil $O_2 \text{ physisorbé} + \bar{e} \rightleftharpoons O_2^- \text{ chimisorbé}$ et enfin il peut être désorbé s'il rencontre un trou $O_2^- \text{ chimisorbé} + h^+ \rightleftharpoons O_2(\text{gaz})$. L'absorption du dioxygène en surface va modifier la structure de bande du matériau (voir Figure 2.18). Ces schémas représentent un nanofil de ZnO dans l'obscurité (a.) et soumis à de la lumière UV (b.). Nous avons représenté l'évolution des bandes de valence et de conduction en fonction de la position dans le fil. Nous remarquons que les bandes sont courbées au niveau de la surface et que cela forme un potentiel électrique V_{s0} par rapport au centre du fil. Cette courbure de bande est causée par l'absorption de dioxygène en surface (et/ou de molécules d'eau) et cette absorption se fait par la capture d'un électron de conduction. Ainsi, nous retrouvons à

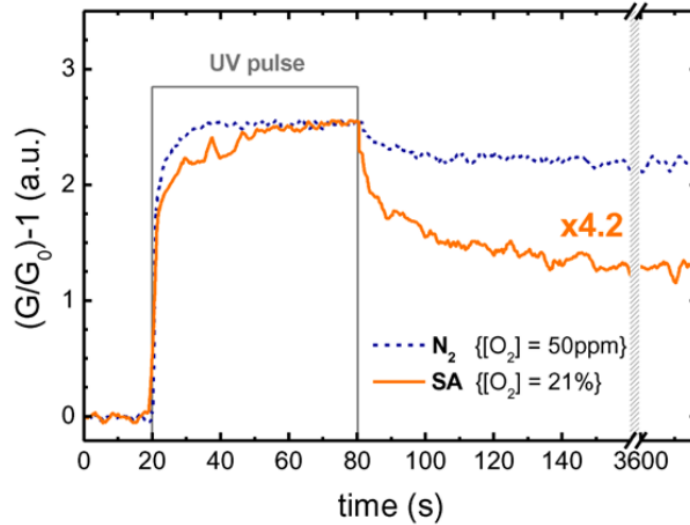


FIGURE 2.17 – Évolution de la conductance relative d’un nanofil de ZnO lors de l’exposition à la lumière UV. Dans une atmosphère d’azote (bleu) et dans l’air (orange). Lorsque l’échantillon est exposé à de la lumière UV sa conductivité augmente jusqu’à atteindre une valeur maximale au bout de quelques dizaines de secondes. Nous remarquons aussi que le courant est plus faible dans l’air que dans l’azote mais il décroît plus rapidement après l’arrêt de la lumière. Donc le retour à l’état initial est facilité par la présence d’air. Image extraite de l’article [27].

la surface une densité de charges négatives qui va créer une zone de charge d’espace (ZCE) à proximité. Par définition il y a dans la ZCE la présence d’un champ électrique qui cause une déplétion des porteurs et donc augmente la résistivité. Dans le cas où le diamètre du nanofil est suffisamment important (c’est notre cas), il demeure au centre du fil une zone non affectée, qui est favorable à la conduction électrique. Nous avons appelé ce rayon R_{c0} , pour "rayon de conduction initial".

Ce mécanisme parasite de réduction du canal de conduction peut être évité en encapsulant le semiconducteur dans une couche d’un autre matériau. C’est le cas des nanoparticules de ZnO dans les crèmes solaires qui sont encapsulées dans du silicium, car elles ne visent qu’à absorber l’UV et non à réagir avec son environnement.

Lorsque l’on illumine l’échantillon, on crée des paires électrons-trous dans le semiconducteur et notamment dans la ZCE. Les trous sont amenés par le champ électrique à rejoindre la surface et à désabsorber le dioxygène chimisorbé en se recombinant avec les électrons piégés à la surface par le dioxygène chimisorbé. Cela conduit naturellement à une diminution de la densité de charge négative en surface, et par conséquent augmente la taille de la zone de conduction (comme nous pouvons le voir sur le second schéma de la Figure 2.18). Ici la taille du rayon de conduction R_c est plus important que sur le schéma précédent. Il y a moins de molécules de dioxygène en surface, donc moins d’électrons de conduction piégés, ce qui conduit à un potentiel en surface V_s plus faible et par conséquent une ZCE plus petite. La résistance du fil est diminuée.

Lorsque l’on regarde plus en détail l’interface air/ZnO, nous remarquons que plusieurs mécanismes peuvent apparaître selon la température. L’absorption du dioxygène est différente selon la température, à basse température c’est l’ion O_2^- qui est l’espèce la plus présente. Mais à mesure que la température augmente ce sont les formes atomiques O^- puis O^{2-} qui deviennent majoritaires [67].

Les effets de surface contribuent en grande partie à l’augmentation de la conductivité dans nos photo-détecteurs, car la présence de charges en surface module la taille du canal de conduction (voir Figure 2.18). La présence d’une grille permet également de moduler la conductivité du fil (voir Figure 2.19).

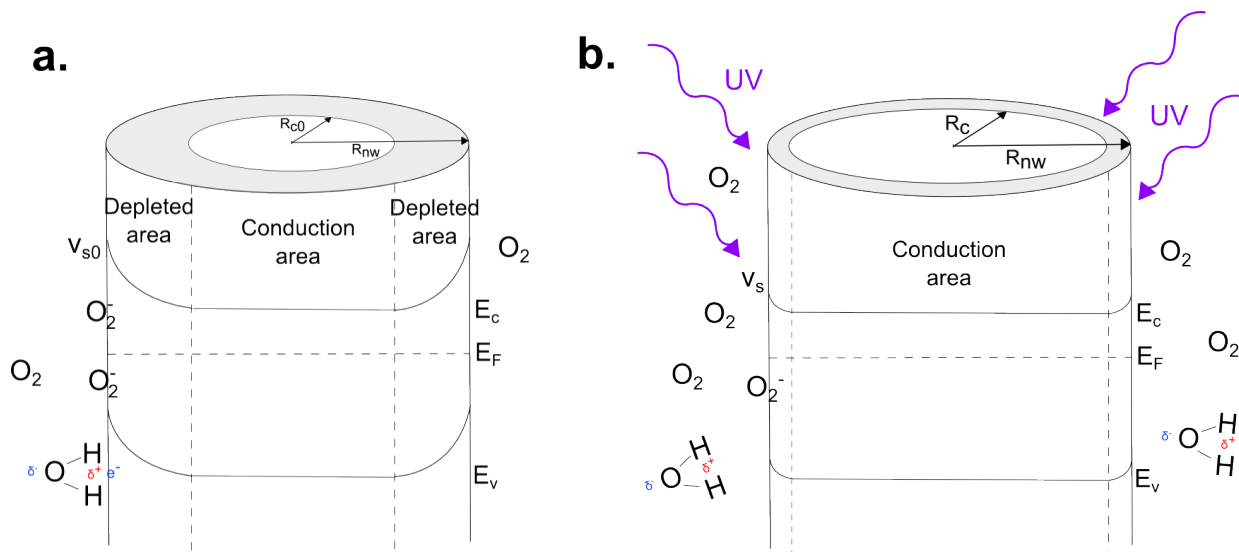


FIGURE 2.18 – Schéma d'un nanofil dont les effets de surface sont causés par une absorption d'ion oxygène ou d'eau à sa surface. **a.** Dans l'obscurité **b** Sous illumination UV, où les trous photogénérés vont à la surface pour désabsorber l'oxygène et ainsi réduire la taille de la zone de déplétion.

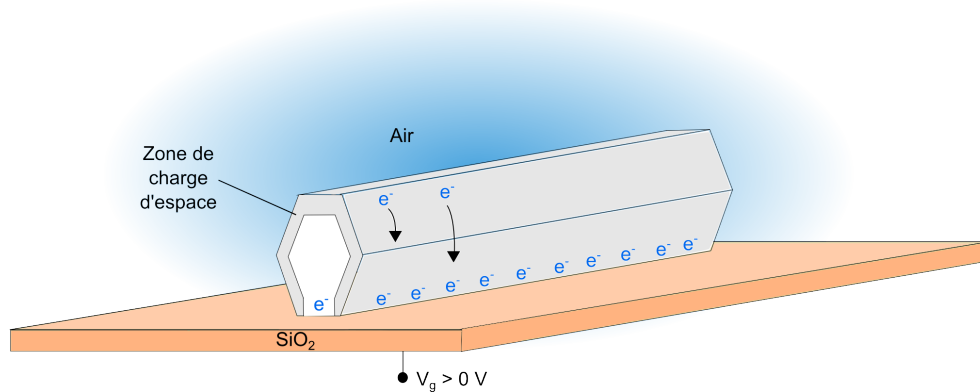


FIGURE 2.19 – Schéma illustrant le mécanisme de conduction dans le nanofil de ZnO lors de l'application d'une tension de grille. Nous pouvons ainsi choisir de favoriser ou limiter la conduction.

Sur ce schéma nous voyons que lorsqu'on applique une tension de grille positive sur le photodétecteur, on attire les électrons à l'interface entre le fil et le substrat et on crée un canal de conduction là où il n'y en avait pas auparavant. À l'inverse en appliquant une tension de grille négative, on repousse les électrons dans une petite zone de conduction, ce qui réduit l'intensité du courant électrique qui le parcourt.

2.3.4 Les contacts métal-semiconducteur

Pour construire un photodétecteur (PD) il faut pouvoir créer un circuit électrique avec le nanofil. Pour cela nous avons dû fabriquer des contacts électriques à ses extrémités, cette étape nécessite de pratiquer de la lithographie électronique et de déposer les métaux par évaporation thermique. Nous sommes parvenu à obtenir des PDs avec des contacts ohmiques entre le métal et le ZnO (voir chapitre 2, "Techniques Expérimentales"). Ceci est généralement difficile à obtenir car le ZnO possède une grande bande interdite.

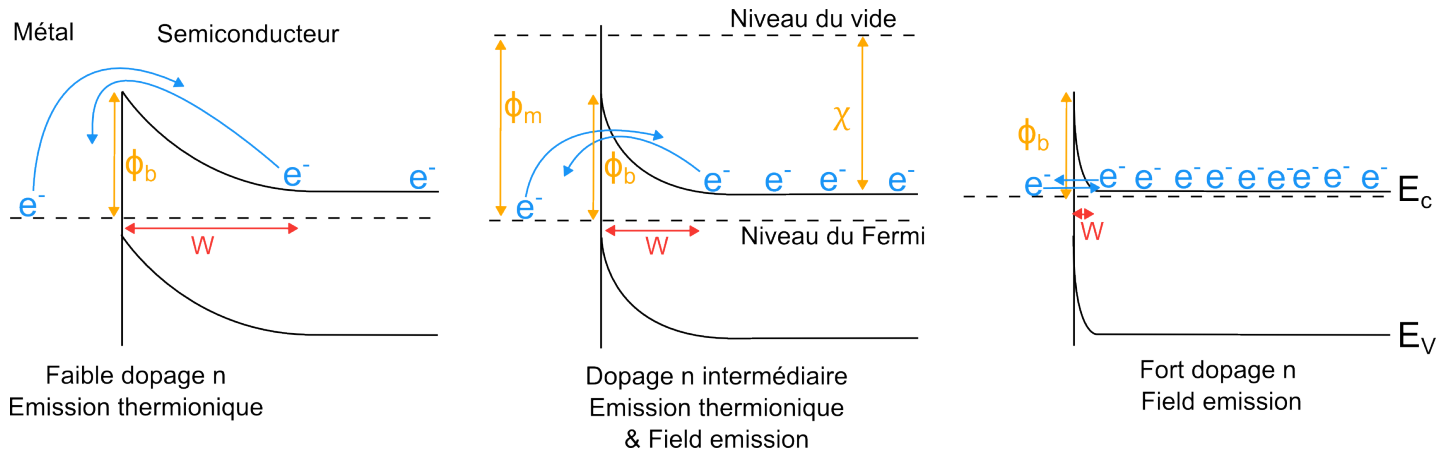


FIGURE 2.20 – Schémas d'un contact avec une barrière de potentiel entre un métal et un semiconducteur dopé n . Il y a trois types de conduction en fonction de la taille de la zone de déplétion W . L'effet tunnel est le mécanisme de conduction préférentiel à fort taux de dopage. Les trois peuvent présenter un comportement ohmique, mais pour les deux premiers cela sera vrai uniquement si la température permet de fournir suffisamment d'énergie aux électrons pour franchir la barrière.

Un contact ohmique signifie que la courbe courant-tension (IV) qui le caractérise sera linéaire. Dans le cas contraire on parle de contact redresseur ou Schottky, et c'est la preuve qu'il existe un sens de passage privilégié pour les électrons dans le composant. Cette dissymétrie s'explique par une barrière de potentiel entre le semiconducteur et le métal.

Lorsque l'on met en contact le métal et le SC, les niveaux de Fermi s'alignent, ce qui va conduire à une déformation de la structure de bande à l'interface. Cette déformation est responsable de l'apparition d'une barrière de potentiel de hauteur $\phi_b = \phi_m - \chi$. Avec ϕ_m le travail de sortie du métal (l'énergie d'ionisation d'un électron) et χ , l'affinité électronique du semiconducteur (différence entre niveau du vide et le bas de la bande de conduction). Il est possible de modifier la forme de la ZCE résultante en changeant le taux de dopage du semiconducteur ; cela ne modifie pas la hauteur de cette barrière d'énergie ϕ_b , mais permet en revanche de réduire la taille de la zone de déplétion W . C'est à dire la taille de la zone dans laquelle la structure de bande du semiconducteur sera modifiée par le contact. Dans le cas où W est suffisamment faible, les électrons pourront passer par effet tunnel à travers la jonction. La circulation du courant serait alors possible dans les deux sens, même si les électrons ne possèdent pas une énergie cinétique supérieure à ϕ_b . Nous pouvons donc considérer trois comportements de conduction possibles (voir Figure 2.20). Soit les électrons ont suffisamment d'énergie thermique pour passer librement du métal au semiconducteur, et on parle alors de d'émission thermoionique. Soit le dopage est suffisamment important pour réduire grandement la largeur de la barrière de potentiel, et la conduction se fait par effet tunnel. On parle alors de "field-emission". Soit, nous nous trouvons dans une situation intermédiaire et c'est une combinaison des deux effets qui garantit la conduction.

Les formules suivantes, qui décrivent l'évolution de la résistivité, sont différentes dans ces trois cas. Dans le cas de la conduction thermoionique, nous avons une résistivité de contact de :

$$\rho_i(T E) = \frac{k_B}{q A^* T} e^{q\phi_b/k_B T}$$

avec $A^* = 4\pi q k_B^2 m^*/h^3$ (en $[A.cm^{-2}.K^{-2}]$) la constante de Richardson. Ensuite pour l'émission de

champ thermique (thermo field emission), elle est définie par :

$$\rho_i(TFE) = C_1 \frac{k_B}{qA^*T} e^{q\phi_b/E_0}$$

avec C_1 une constante. Et dans le cas de émission de champ (field emission), nous avons :

$$\rho_i(FE) = C_2 \frac{k_B}{qA^*T} e^{q\phi_b/E_{00}}$$

Ces équations font intervenir les énergies caractéristiques E_{00} et E_0 (qui dépend de E_{00}), dont nous ne détaillerons pas les expressions ici, mais gardons simplement en tête qu'elles varient avec le taux de dopage. Il est possible de déterminer dans quel scénario on se situe, grâce à des mesures en température. On s'attend que la conduction par émission thermionique soit le mécanisme privilégié, car on travaille avec des nanofils faiblement dopés.

Comme nous venons de le voir, le contact entre un semiconducteur et un métal est susceptible de créer l'apparition d'une résistance supplémentaire dans le composant. Lorsque l'on effectue une mesure à deux pointes nous obtenons la résistance totale du système. Une mesure à deux pointes signifie que l'on applique une tension entre les électrodes à partir de deux points de contact, et que l'on mesure le courant qui circule dans le circuit à partir de ces mêmes points. Cette résistance totale est la somme de trois contributions

$$R_{tot} = R_c + R_{SC} + R_{metal}$$

la résistance du semiconducteur R_{SC} , les deux contacts R_c , et la résistance du métal R_{metal} (qui est généralement négligeable comparée aux deux autres). Afin de distinguer les contributions de chaque terme à la résistance totale, il nous faudra utiliser d'autres types de montages, comme par exemple la mesure "4 pointes", que nous expliquerons dans le chapitre suivant.

Voilà qui conclut la partie théorique très généraliste de comportement des photodétecteurs et à présent nous allons présenter les résultats de simulations que nous avons effectuées en amont des expériences, afin de tenter d'appréhender l'existence de fort gain dans les nanofils de semiconducteurs.

2.4 Simulations

Nous avons effectué des simulations du comportement optique et électrique des nanofils dans le but de pouvoir distinguer les phénomènes physiques qui prédominent dans notre système. Nous avons regardé trois choses : Premièrement l'influence des charges en surface sur la conductivité. Deuxièmement, le taux d'absorption de la lumière dans le nanofil, et troisièmement l'échauffement causé par l'effet Joule suite au passage d'un courant électrique.

2.4.1 Calcul du courant d'obscurité

Comme nous l'avons indiqué précédemment il est nécessaire de prendre en compte les effets de surface pour décrire la photoconduction dans les nanofils. Pour cela, nous avons utilisé le système suivant : Un nanofil cylindrique avec un dopage homogène, dont la surface est couverte avec une densité de charge ρ (qui correspond aux électrons capturés par le dioxygène).

Le potentiel en surface

Ce calcul reprend le cheminement de celui exposé dans l'article de Sorée *et al.* [68], mais il a été adapté à la géométrie de notre système. Pour décrire ce système nous partons de l'équation de Poisson-Boltzmann en coordonnées polaires (r, θ, z) :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial V}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 V}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -\frac{\rho}{\epsilon}$$

Étant donné la symétrie de notre système, le potentiel électrique V n'a pas de dépendance en θ et si l'on fait l'approximation que le nanofil est infini selon z nous pouvons écrire :

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dV}{dr} \right) = -\frac{\rho}{\epsilon}$$

La solution de cette équation est de la forme :

$$V(r) = -\frac{\rho}{4\epsilon} r^2 + cst_1 \ln r + cst_2$$

Maintenant pour trouver la solution particulière il nous faut désigner les conditions limites. On introduit pour cela le R_{c0} que l'on définit comme étant le rayon du cylindre qui n'est pas affecté par la déplétion des charges en surface et définissons ce point comme référence du potentiel ($V(R_{c0}) = 0$). Sur la Figure 2.21a, on retrouve un schéma des courbures de bande dans un nanofil de rayon R_{nw} . Les perturbations induites par l'absorption du dioxygène culminent en surface avec un potentiel de V_{s0} par rapport au centre du fil. La conduction électrique n'est possible que dans un cylindre plus petit et de rayon R_{c0} . Ainsi, dans ce cylindre la densité de porteurs libres n est égale au dopage initial du fil N_d . Nous la désignerons par la suite comme étant la "zone de conduction". La seconde condition limite sera que le champ électrique est nul à la limite de la zone de déplétion $E(R_{c0}) = -\frac{\partial V}{\partial r} \Big|_{R_{c0}} = 0$. Ces conditions nous permettent de déterminer les valeurs de cst_1 et cst_2 .

$$cst_2 = \frac{\rho}{4\epsilon} R_{c0}^2 - cst_1 \ln R_{c0}$$

$$cst_1 = \frac{\rho}{2\epsilon} R_{c0}^2$$

La solution de l'équation est :

$$V(r) = \frac{\rho}{2\epsilon} R_{c0}^2 \left(\ln \left(\frac{r}{R_{c0}} \right) - \frac{r^2}{2R_{c0}^2} + \frac{1}{2} \right)$$

La courbe associée de cette équation est disponible dans la Figure 2.21b. Le graphique présente la valeur du potentiel électrique en surface en fonction de R_{c0} (rayon de la zone de conduction).

Courant d'obscurité

Nous pouvons aussi réécrire l'équation de $V(r)$, en $r = R_{nw}$, de la manière suivante :

$$V(R_{nw}) = -\alpha (R_{nw}^2 - R_{c0}^2) + 2\alpha R_{c0}^2 \ln \frac{R_{nw}}{R_{c0}} \quad \text{avec ici} \quad \alpha = \frac{eN_d}{4\epsilon}$$

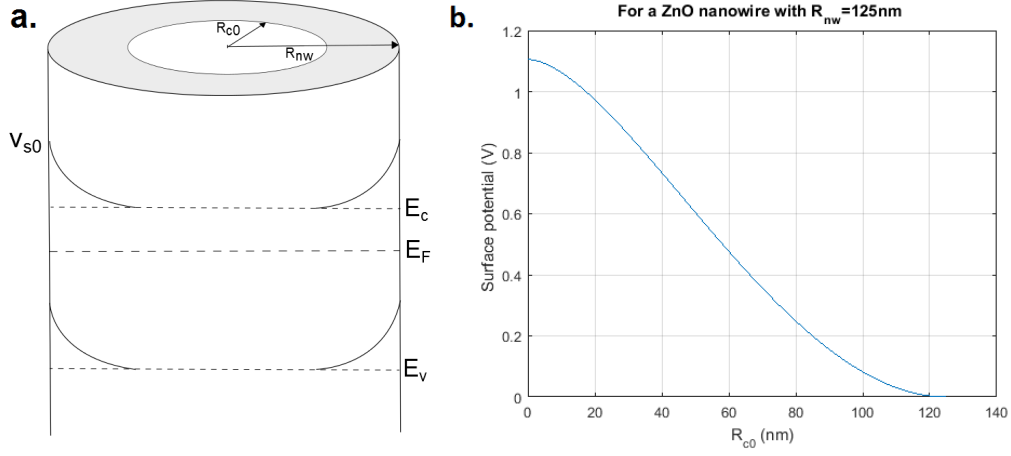


FIGURE 2.21 – **a.** Schéma d'un nanofil et de l'influence des effets de surface. La taille de la zone de conduction R_{c0} , évolue en fonction de la quantité de charges présentes à la surface. **b.** Valeur du potentiel de surface $V(R_{nw})$ en fonction du rayon de la zone de conduction R_{c0} , calculé pour un nanofil de ZnO de rayon $R_{nw} = 125nm$, ce qui correspond au rayon des nanofils que nous avons utilisés dans la partie expérimentale.

On développe l'expression jusqu'à arriver à :

$$\frac{\exp\left(\frac{V(R_{nw}) + \alpha R_{nw}^2}{\alpha R_{c0}^2}\right)}{\exp(1)} - \frac{R_{nw}^2}{R_{c0}^2} = 0$$

Ensuite on utilise les propriétés de la fonction de Lambert W [69].

$$\lambda - B e^{-\lambda x} = 0 \iff \lambda x e^{\lambda x} = x B \iff \frac{1}{\lambda} = \frac{x}{W(xB)}$$

Par identification on trouve que

$$\lambda = -\frac{1}{R_{c0}^2} ; B = \frac{1}{e^1 R_{nw}^2} \text{ et } x = -\frac{V(R_{nw}) + \alpha R_{nw}^2}{\alpha}$$

On arrive par conséquent à l'expression suivante :

$$R_{c0}^2 = \frac{V(R_{nw}) + \alpha R_{nw}^2}{\alpha W\left(-\frac{V(r) + \alpha R_{nw}^2}{\alpha e^1 R_{nw}^2}\right)}$$

Cette équation fait intervenir la fonction de Lambert W, qui est l'inverse de la fonction $x = W(x)e^{W(x)}$. Elle s'exprime aussi de la façon suivante :

$$W(x) = \sum_{n \geq 1} \frac{(-1)^{n-1}}{n!} x^n$$

Elle possède 2 branches réelles pour $x \in \left[-\frac{1}{e^1}; +\infty\right]$, que l'on note respectivement $W_0(x)$ et $W_{-1}(x)$. Voir Figure 2.22.

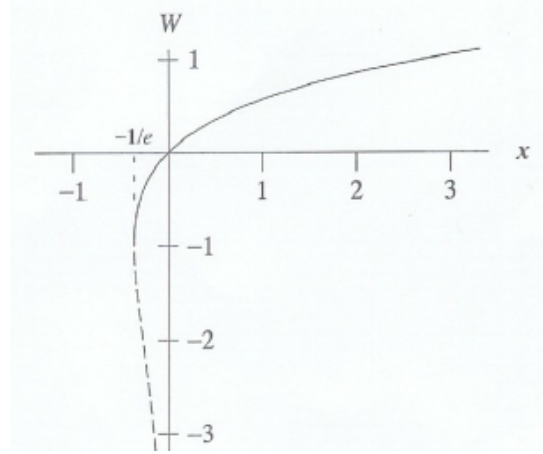


FIGURE 2.22 – Solutions réelles de la fonction de Lambert, $W_0(x)$ est en trait plein et $W_{-1}(x)$ en trait discontinu. Image reproduite de [69].

À partir de l'équation de R_{c0} nous allons revenir à la valeur du courant circulant dans la nanofil. Nous pouvons écrire la résistance d'un tronçon dz de nanofil cylindrique de rayon R_{c0} et de resistivité $\rho = 1/(e\mu_n N_d)$

$$dR(z) = \frac{dz}{e\mu_n N_D \pi R_{c0}^2}$$

Avec $dR(z)$ la résistance électrique rencontrée sur une portion infinitésimale de longueur dz . Ensuite en utilisant la relation de la loi d'Ohm, $dV_{ds}(z) = I_{ds}dR(z)$ on aboutit à la valeur du courant dans le nanofil.

$$I_{ds} = \frac{e\mu_n N_d \pi}{L_{nw}} \left[\frac{V(R_{nw}) + \alpha R_{nw}^2}{\alpha W \left(-\frac{V(R_{nw}) + \alpha R_{nw}^2}{\alpha e^1 R_{nw}^2} \right)} \right] \int_0^{V_{ds}} dV_{ds}$$

Si on trace cette dernière expression on obtient le graphique suivant (voir Figure 2.23a). Nous avons utilisé des conditions similaires à celles de nos expériences, c'est à dire un dopage de $N_d = 2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$, un rayon de 125 nm , et une longueur de fil de $2.5 \mu\text{m}$ entre les électrodes. Au cours de nos expériences (voir chapitre "photoconduction") nous avons pu comparer le courant d'obscurité sous 1bar de O_2 avec celui sous vide. Nous avons obtenu pour une tension drain-source de $V_{ds} = 1 \text{ V}$ (et $V_g = 0 \text{ V}$), un courant $I_d = 2.1 \mu\text{A}$ dans le premier cas, contre $I_d = 5 \mu\text{A}$ dans le vide. Nous allons supposer que lors des mesures sous vide il n'y avait plus de molécules piégées en surface ($R_{c0} = R_{nw}$). Le courant d'obscurité en présence de dioxygène ne vaut plus que 58% de sa valeur maximale sous vide, ce qui d'après la figure 2.23a correspond à un rayon de conduction proche de $R_{c0} = 100 \text{ nm}$. Cela signifie qu'en absence de perturbations extérieures (comme une tension de grille non nulle), notre nanofil n'est jamais totalement déplété de porteurs de charges.

Il est équivalent pour ce problème de considérer le rayon de conduction ou la densité de charges en surface car ces deux valeurs sont liées. Lorsque la concentration de charges en surface augmente, le courant diminue, ce qui peut conduire à une forte concentration à une déplétion complète de porteurs libres dans le nanofil. Sur la figure 2.23b, on a représenté le courant dans le fil en fonction de la densité de charges en surface N_{t0} (en cm^{-2}). Alors que la conductivité change peu pour des densités surfaciques inférieures à 10^{10} cm^{-2} , elle chute rapidement et devient quasi nulle au delà de 10^{12} cm^{-2} . À titre de comparaison la densité d'atomes en surface est de l'ordre de 10^{14} cm^{-2} , ce qui signifie que pour dépléter complètement le nanofil il suffit que seulement un centième de la surface soit recouverte de molécules

de dioxygène.

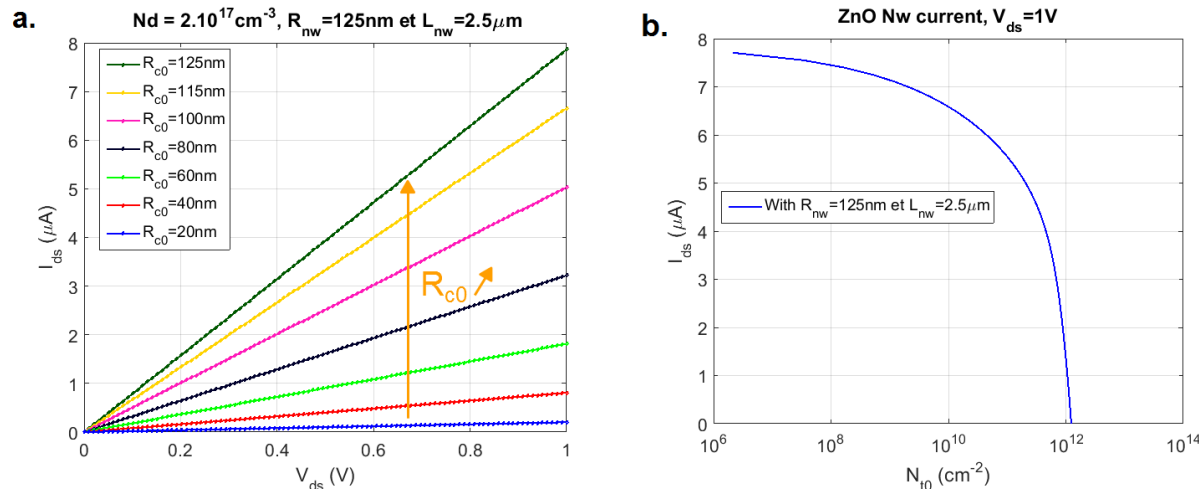


FIGURE 2.23 – **a.** Calcul du courant d’obscurité I_{ds} en fonction de la tension drain source V_{ds} . **b.** Calcul de I_{ds} en fonction de la densité de charges en surface N_{t0} pour une tension de $V_{ds} = 1V$ appliquée sur le nanofil.

Pour aller plus loin dans l’analyse et traiter le comportement sous illumination il faudrait prendre en compte les réactions chimiques en surface. Les équations doivent prendre en compte l’évolution de la population en O_2^- au cours du temps. Pour que la réaction chimique ait lieu il faut dans un premier temps que le dioxygène soit physisorbé, la molécule se lie à la surface via la force de Van der Waals ou des interactions électrostatiques ($O_2 \text{ gaz} + \text{Surface} \rightleftharpoons O_2 \text{ physisorbé}$). Ensuite une liaison plus solide peut s’effectuer suite à un échange d’électron avec la surface, on parle alors de chimisorption ($O_2 \text{ physisorbé} + \bar{e} \rightleftharpoons O_2^- \text{ chimisorbé}$). La densité d’électrons libres dans le nanofil dépend de la quantité de molécules chimisorbées en surface. Par conséquent les dynamiques hors équilibres doivent faire intervenir la vitesse de d’absorption et de désorption de ces molécules.

Cette méthode repose sur la résolution des équations de continuité, mais nécessite en plus de prendre en compte de multiples réactions avec chacune une valeur d’énergie d’activation et une constante de vitesse de la réaction. Cela amène à des systèmes d’équations complexes à résoudre comme ceux que Cyril Tropis a eu à résoudre dans sa thèse [70]. Au cours de ses recherches il s’est penché sur la question de la détection du CO et CO_2 par des nanoparticules de SnO_2 , ce qui impliquait de prendre en considération l’absorption du gaz à la surface du semiconducteur. Il serait intéressant dans l’avenir d’effectuer ce genre de simulation sur les nanofils de ZnO, mais cela présente des difficultés numériques et représente un travail qu’il n’a pas été possible de mener dans le cadre de cette thèse.

2.4.2 Calcul du taux de porteurs photogénérés

Nous avons utilisé un logiciel de simulation FDTD (Finite Difference Time Domain, calcul de différences finies dans le domaine temporel) pour calculer l’absorption d’un faisceau UV par un nanofil (hexagonal) de ZnO. L’objectif étant de voir s’il existe des zones préférentielles à l’absorption de la lumière et donc à la génération de paires électrons-trous. La simulation a été réalisée en considérant la lumière comme une onde plane incidente sur un nanofil dans l’air. C’est une simulation pessimiste sur le taux d’absorption car avec la présence de la couche de SiO_2 au dos du nanofil va réfléchir une partie

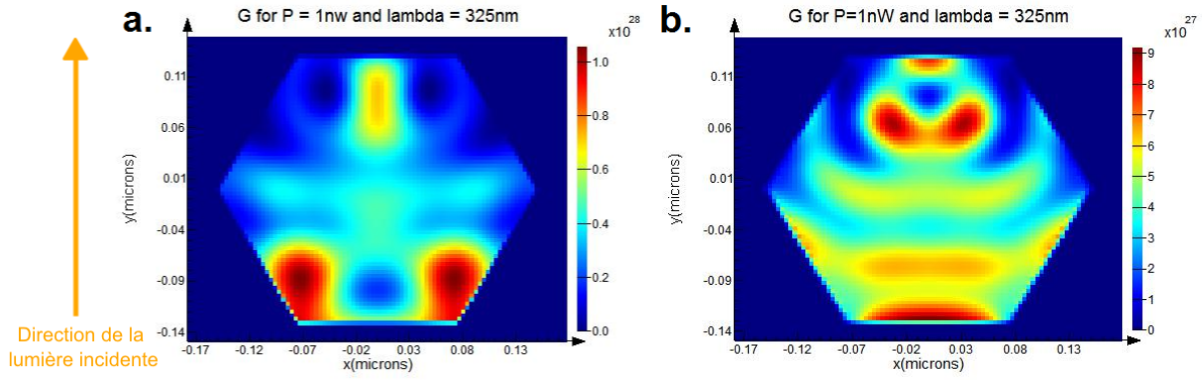


FIGURE 2.24 – Simulation numérique de G_L , la densité de porteurs générés par seconde dans un nanofil de ZnO sous illumination UV (325nm) avec une puissance de $P_{i,nw} = 1 nW$. **a.** Pour une polarisation parallèle à l'axe principal du nanofil **b.** Pour une polarisation perpendiculaire.

de la lumière qui a déjà traversé le fil sans être absorbée. Nous avons considéré une puissance incidente de la lumière sur le nanofil de $P_{i,lux} = 1 nW$.

Grâce à cette simulation, on obtient la densité de porteurs générés par seconde, et le résultat est dépendant de la polarisation de la lumière incidente (voir Figure 2.24). Cette simulation nous indique que pour une lumière non polarisée on doit s'attendre à obtenir une valeur moyenne de taux de génération G_L voisine de $5.10^{27} m^{-3}.s^{-1}$ pour une puissance de $1 nW$ sur la fenêtre de simulation. On remarque des disparités dans la répartition de l'absorption. Celle-ci se situe principalement sur les surfaces qui font face à la lumière.

Lors de la simulation FDTD le logiciel doit déterminer la puissance absorbée en chaque point de l'espace. Pour cela nous utilisons le vecteur de Poynting \vec{S} qui représente le flux d'énergie porté par l'onde électromagnétique. En partant des équations de Maxwell, on peut arriver à cette expression qui lie la densité d'énergie du champ EM (que l'on notera U) au vecteur de Poynting :

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \nabla \cdot \vec{S} = \vec{J} \cdot \vec{E}$$

On peut encore simplifier l'expression s'il n'y a pas de courant électrique $\vec{J} = 0$, ce qui est notre cas ici. En résumé la divergence du vecteur de Poynting représente la puissance absorbée par le matériau par unité de volume. Et $\frac{\partial U}{\partial t}$ est la variation de densité d'énergie du champ en fonction du temps.

On a considéré que le champ EM était une onde plane :

$$\begin{cases} \vec{E} = E_0 e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \vec{u}_1 \\ \vec{H} = H_0 e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \vec{u}_2 \end{cases} \quad (2.2)$$

Avec $\vec{k} = \omega \sqrt{\mu \epsilon}$, le vecteur d'onde. Au final on obtient

$$\begin{cases} \vec{S} = \frac{\vec{k}}{2\omega\mu} |\vec{E}|^2 \\ U = \frac{1}{2}\epsilon |\vec{E}|^2 \end{cases} \quad (2.3)$$

Par ailleurs, comme les vecteurs champs varient très rapidement en fonction du temps (plus vite que ce que peuvent enregistrer les détecteurs $f = c/\lambda \sim 10^6$ GHz), on va considérer la valeur moyennée sur

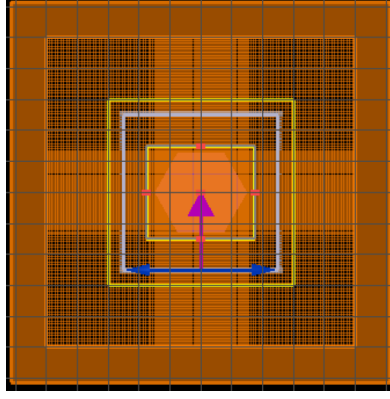


FIGURE 2.25 – Image du maillage utilisé pour les simulations FDTD. Au plus fin, les cellules font 3.75 nm de côté.

le temps de \vec{S} . Il suffit maintenant de calculer la divergence du vecteur de Poynting pour connaître la puissance absorbée.

$$P_{abs} = -\frac{1}{2}\text{Re} [\nabla \cdot \vec{S}] = \frac{1}{2}\text{Re} [i\omega \vec{E} \cdot \vec{D}^*] = -\frac{1}{2}\omega |E|^2 \text{Im}[\epsilon]$$

C'est cette dernière expression que nous avons utilisé dans le code pour obtenir une carte 3D de la puissance absorbée dans le nanofil. Ensuite on part du postulat que le taux de génération des paires électron-trou est égal au taux de photons absorbés. Et on peut alors l'exprimer par la formule :

$$G_L = \frac{P_{abs}}{\hbar\omega}$$

Concernant la simulation à proprement parlé, on a utilisé une source d'onde plane monochromatique à 325 nm avec une puissance de 1 nW . Le maillage a été choisi pour assurer une importante précision au niveau du nanofil puis avec une précision qui décroît à mesure que l'on s'éloigne du fil (voir Figure 2.25). Au final on obtient une carte 3D de G_L , avec une valeur moyenne voisine de $\sim 5 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur est similaire de celle que l'on obtiendrait en cas d'une absorption totale de la lumière par le matériau.

On peut obtenir des valeurs de G_L similaires en utilisant quelques approximations. Le taux de génération s'exprime de la manière suivante :

$$G_L = \eta \frac{P_{i,lux}}{\hbar\omega V_{nw}}$$

avec $P_{i,lux}$ la puissance optique incidente sur le nanofil, $\hbar\omega$ l'énergie des photons, V_{nw} le volume du nanofil et enfin η le rendement quantique que l'on peut approximer comme étant :

$$\eta = (1 - R_{surface})(1 - e^{-\alpha d_{nw}})$$

avec $R_{surface}$ le coefficient de réflexion à l'interface air-semiconducteur, α le coefficient d'absorption du nanofil (cm^{-1}) et d_{nw} le diamètre du nanofil. En se plaçant dans les mêmes conditions que pour la simulation numérique, on obtient un résultat du même ordre de grandeur $G_L = 7.1 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

La connaissance de la valeur de G_L est importante si l'on souhaite effectuer des simulations car elle rentre en jeu dans les équations de continuités.

Nous avons calculé le temps de transit approximatif des électrons dans le fil $\tau_{tr}(e) = 0.3 ns$. Nous avons déterminé expérimentalement que les trous transitent $10^5 - 10^8$ fois plus lentement (voir chapitre "Photoconduction"), leur concentration sous éclairement est $p = G_L * \tau_{tr}(p)$ ce qui après application numérique, pour une puissance optique incidente $P_{i,lux} = 1 nW$, nous donne une concentration p contenue entre $1,5 \cdot 10^{17} cm^{-3}$ et $1,5 \cdot 10^{20} cm^{-3}$, ce qui est considérable compte tenu du diamètre du fil ($250 nm$), la densité de sites de surface nécessaires au piégeage de ces trous est voisine de $N_t \sim (d_{nw}/4)p \sim 10^{10}$ à $10^{13} cm^{-2}$. Ces concentrations sont aussi élevées que les densités de dioxygène en surface, par conséquent toutes les molécules de dioxygène sont susceptibles d'être désorbées sous éclairement.

2.4.3 Calcul de l'échauffement des nanofils

La forme sous laquelle l'oxygène est absorbé en surface du ZnO change en fonction de la température. Il est donc légitime de se demander à quelle température est le nanofil lors du passage du courant (effet Joule).

Pour cela nous avons utilisé un logiciel commercial multiphysique pour effectuer cette simulation. Nous avons considéré un fil de ZnO de $l = 4.5 \mu m$ de long, $250 nm$ de diamètre, avec des contacts de $1 \mu m$ de long, un dopage $n = 3 \cdot 10^{17} cm^{-3}$ et une mobilité de $\mu_n = 200 cm^2.V^{-1}.s^{-1}$. Le système a été choisi axisymétrique afin de réduire la puissance de calcul nécessaire. Pour construire notre simulation nous avons considéré que les contacts électriques étaient toujours à température constante $T_{contact} = 300 K$ (car la masse des électrodes est très grande comparée au nanofil et que la conductivité thermique du métal est importante). Le système prend en compte la dissipation de chaleur par le mécanisme de convection de l'air au niveau de la surface. Dans notre simulation notre nanofil est dans l'air, on considère donc pas la présence de la couche de SiO_2 qui pourrait contribuer plus efficacement à la dissipation thermique. Les températures que nous avons obtenues sont donc surévaluées comparé à la réalité. Sur la figure 2.26 on retrouve un schéma du système ainsi que le résultat de la simulation. Il représente la température au centre du fil en fonction de la position (les électrodes métalliques sont situées entre $[0, 1] \mu m$ et $[3.5, 4.5] \mu m$).

On remarque que l'échauffement est négligeable pour des faibles tensions V_{ds} (seulement $15^\circ C$ supplémentaires pour $V_d = 2 V$) et qu'il ne commence à dépasser $100^\circ C$ qu'à partir de $V_{ds} = 6 V$. Au delà, l'échauffement risque d'endommager le composant. Dans la partie expérimentale nous nous sommes toujours placés à une tension comprise entre $V_{ds} = -1 V$ et $V_{ds} = 1 V$. L'échauffement est par conséquent négligeable. Comme nous l'avons décrit plus tôt dans ce chapitre la forme sous laquelle l'oxygène est absorbé dépend de la température. Avec une tension maximale de $V_{ds} = 1 V$, on restera toujours au niveau de la température ambiante et nous pouvons donc considérer que c'est sous sa forme ionique O_2^- que l'oxygène sera majoritairement absorbé.

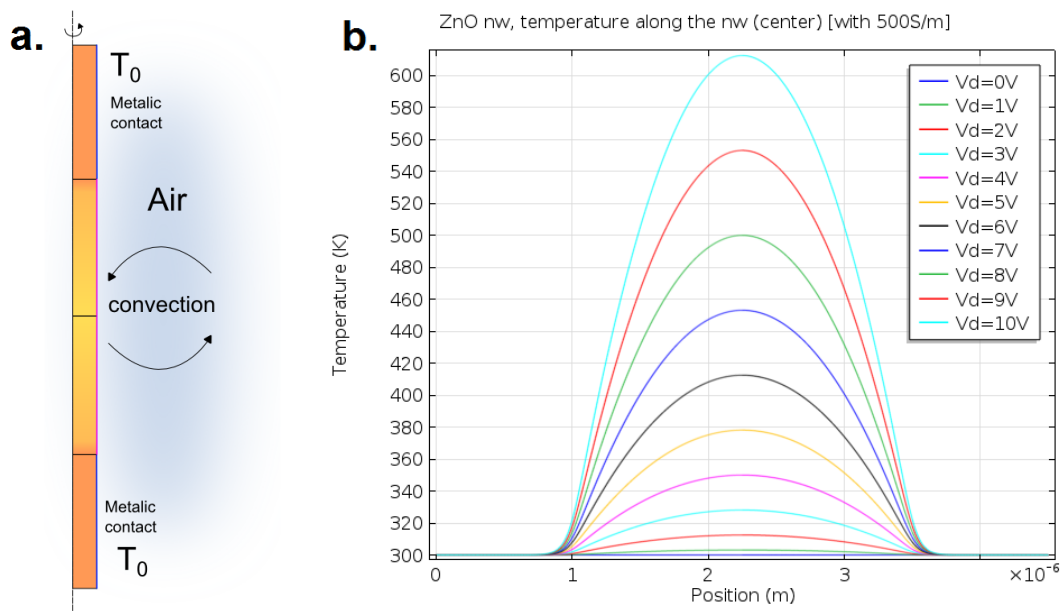


FIGURE 2.26 – **a.** Schéma du nanofil simulé numériquement. La dissipation de chaleur s’effectue par convection thermique de l’air et aussi par conduction thermique au niveau des contacts métalliques qui sont à une température constante $T_0 = 300\text{ K}$ **b.** Courbe qui traduit l’échauffement induit par le courant électrique dans un nanofil de ZnO ($d_{nw} = 250\text{ nm}$ et $l = 4.5\ \mu\text{m}$). L’échauffement ne franchit 100°C qu’à partir d’une tension appliquée de $V_{ds} = 6\text{ V}$. En dessous de cette valeur il est presque négligeable ($< 15^\circ\text{C}$ pour $V_{ds} < 2\text{ V}$).

2.5 Résumé du chapitre

Ce chapitre a abordé les éléments essentiels à la description du fonctionnement de nos photodétecteurs à base de nanofil de semiconducteur.

Dans un premier temps nous avons présenté les propriétés optiques qui découlent de la structure cristallographique du matériau et de sa composition chimique. Cela nous a permis de mettre en avant les informations qui peuvent être extraites d'un spectre de photoluminescence, ainsi que de la mesure du temps de vie.

Par la suite nous avons introduit les propriétés électriques des semiconducteurs. Nous avons pu voir les concepts de taux de dopage, de densité d'états ou bien encore la définition de la conductivité. Nous avons aussi vu les équations de continuités qui régissent le comportement électrique des semiconducteurs.

Nous avons présenté les facteurs de mérite, comme le gain G (sans unité) et la sensibilité R (en $A.W^{-1}$) qui permettent de comparer les performances des photodétecteurs entre eux. Cette partie était aussi l'occasion de décrire les effets physiques pouvant intervenir aux interfaces. La jonction métal-semiconducteur peut s'accompagner d'une barrière de potentiel, qui dépend des matériaux mis en contact et du taux de dopage du semiconducteur. L'interface entre le semiconducteur et l'air est quand à elle sujette à l'apparition d'une zone de déplétion. L'absorption d'atomes en surface peut conduire au piégeage de porteurs de charges et ainsi à la création d'une zone de déplétion dans le matériau. Cet effet est particulièrement puissant sur les nanofils de faible diamètre. Enfin nous avons réalisé des simulations numériques pour tenter de décrire en amont les propriétés de nos photodétecteurs et donner quelques ordres de grandeur utiles à l'analyse des résultats expérimentaux.

Chapitre 3

Techniques expérimentales

Introduction

Au cours de ce chapitre nous allons voir les techniques utilisées pour la fabrication et la caractérisation des photodétecteurs. Dans un premier temps nous aborderons l'élaboration des nanofils de ZnO et de CdSe en présentant leur méthode de croissance. Ensuite nous verrons l'importance que la lithographie électronique a pris dans le processus de création du composant, ainsi que les étapes annexes (recuit, RIE), qui contribuent à l'amélioration des propriétés électriques de l'échantillon. Enfin, nous allons nous pencher sur les systèmes que nous avons mis en oeuvre pour les mesures électriques (boite à gant, KPFM, cryostat à l'azote), ainsi que pour les mesures optiques (micro photoluminescence, temps de vie, cryostat à hélium).

Certains montages ont été mis en place spécialement dans le cadre de cette thèse, c'est pourquoi il semble important de présenter quelques mesures expérimentales dans le but de valider le fonctionnement des montages optiques et électriques.

3.1 Croissance des nanofils

Les nanofils de ZnO utilisés dans cette thèse ont été créés par MOCVD par le GEMac¹ (Groupe d'étude de la matière condensée) de l'Université de Versailles. Les nanofils de CdSe (sélénure de cadmium) ont quand à eux été synthétisés par électrodéposition par le LRN de l'université de Reims.

3.1.1 MOCVD

Le MOCVD (metalorganic chemical vapor deposition) est une technique de croissance Bottom-Up. La croissance par épitaxie s'effectue sur un substrat d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) orienté selon C. La croissance s'effectue à haute température (850°C) dans une chambre à pression réduite (85 Torr). Les atomes d'oxygène et de zinc sont apportés par le biais de gaz porteurs, respectivement le NO_2 et diethyl de zinc (DEZn). Il est possible de favoriser un type de croissance par rapport à l'autre en jouant sur le rapport molaire entre le NO_2 et le DEZn (ici de 350). On peut retrouver sur la Figure 3.1a un schéma d'un montage typique de MOCVD. L'échantillon est placé dans une chambre à pression contrôlée, sur un porte échantillon pouvant être chauffé. Les gaz sont introduits dans les proportions énoncées précédemment à l'intérieur de la chambre à haute température et la réaction de croissance peut se produire à la surface du substrat de saphir.

1. <http://www.gemac.uvsq.fr/>

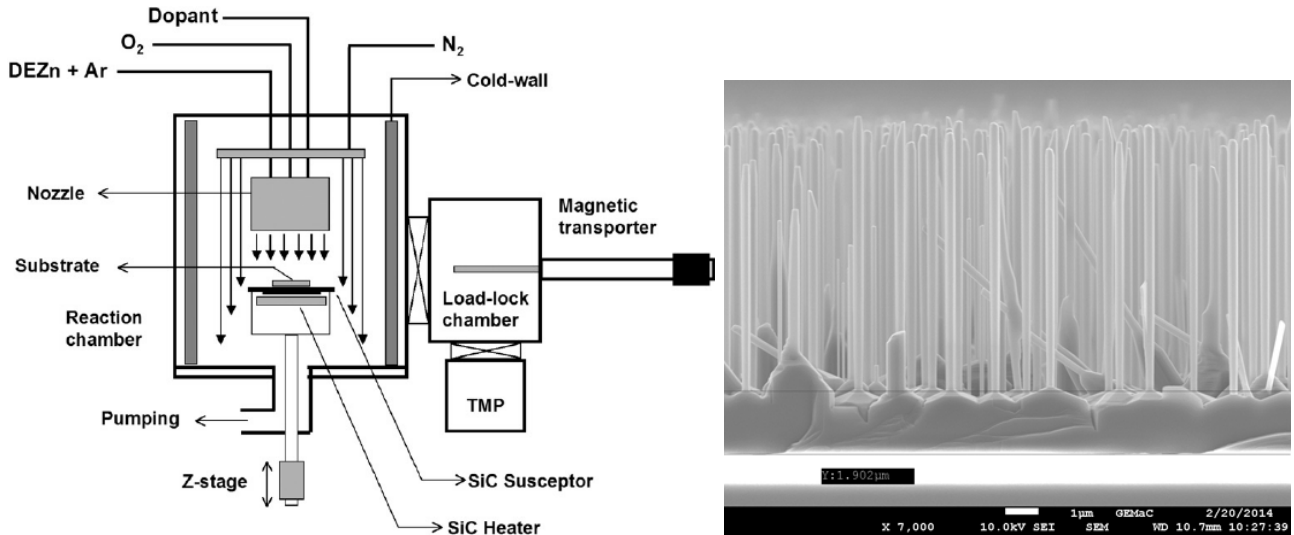


FIGURE 3.1 – a. Schéma d'un montage de MOCVD pour la fabrication de ZnO. (schéma reproduit de [71]) b. Image MEB (Microscopie Électronique à Balayage) des nanofils créés par le GEMac. Ils poussent en forêt sur un substrat de saphir.

Cela permet d'obtenir une structure 1D avec des piliers hexagonaux et un diamètre choisi. Ils présentent une bonne cristallinité et ont grandi selon l'axe C. C'est une technique de croissance complexe qui nécessite un grand contrôle sur les paramètres de la réaction. Il n'est ainsi pas rare d'avoir des disparités de croissance sur le wafer, la faute le plus souvent à de forts gradients de température. À titre indicatif une augmentation du ratio au dessus de 14000 conduit cette fois ci à la création d'une couche 2D. Grâce à cette méthode le GEMac a abouti à la création de nanofil de $8\ \mu\text{m}$ de long et de $250\ \text{nm}$ de diamètre en moyenne (voir Figure 3.1b). Comme on peut le voir sur l'image MEB, on se trouve en présence d'une croissance en forêt avec le substrat de saphir visible en bas de l'image. Les fils ont une longueur et un diamètre relativement homogènes et ils sont disposés avec un espacement moyen de quelques centaines de nanomètres.

3.1.2 Électrodéposition

L'électrodéposition, consiste à faire passer du courant dans une solution ionique. La croissance en forme de pilier est assurée par un masque en polycarbonate (voir Figure 3.2a). Un contrôle précis de la température et de l'acidité (pH) de la solution est aussi nécessaire pour aboutir au CdSe avec une composition stoechiométrique et uniforme tout le long du fil.

Le CdSe est un matériau intéressant pour créer des photodétecteurs dans le visible, du fait de son gap $1.74\ \text{eV}$ ($712\ \text{nm}$) et comme il existe déjà beaucoup de sources de photons uniques dans cette gamme d'énergie, il nous a paru important de nous lancer dans la création de photodétecteurs à base de nanofils de CdSe.

On voit sur les images MEB (voir Figure 3.3) que la surface des fils présente des défauts. Mais dans l'ensemble, ces fils présentent une composition 50% Cd / 50% Se, une forme de nanofil bien définie et ont une préférence pour s'orienter selon la direction $\langle 111 \rangle$. De fait, au vu de ces informations préliminaires encourageantes, nous avons décidé d'effectuer des mesures optiques et électriques sur ces fils. Cependant à température ambiante aucune photoluminescence n'a pu être observée. L'absence de luminescence n'est pas surprenante au vue de la faible qualité cristallographique du matériau. Cela ne signifie pas pour autant que le matériau n'absorbe pas de photons ou ne crée pas d'augmentation de

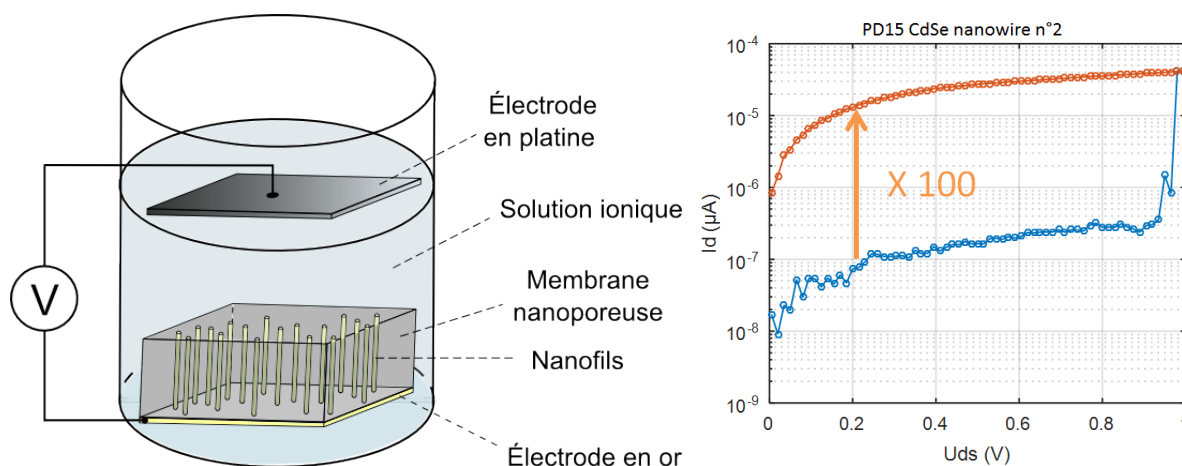


FIGURE 3.2 – a. Schéma d'un montage typique d'électrodéposition b. Courbe IV sur un nanofil de CdSe (PD15), dans l'obscurité et sous illumination.

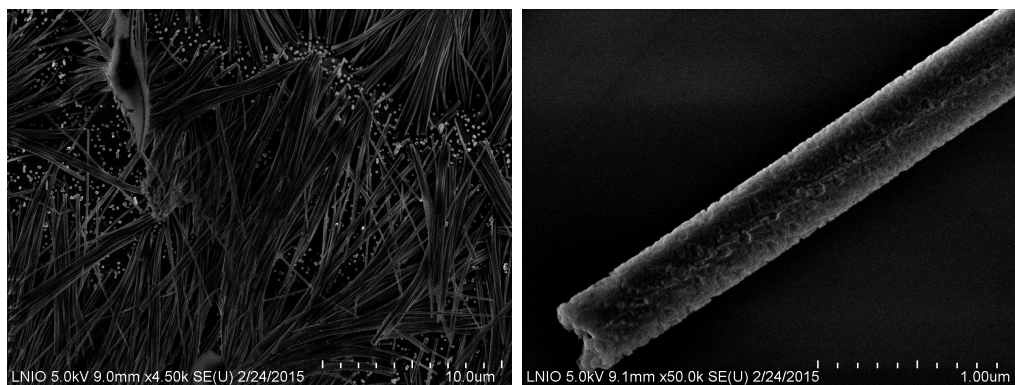


FIGURE 3.3 – a. Image MEB de nanofils de CdSe après avoir enlevé la membrane de polycarbonate. b. Image MEB d'un nanofil de CdSe isolé. On remarque la présence de défauts de structure (surface poreuse) et une forme cylindrique et non hexagonale comme attendu.

la conductivité. En effet, de la photoconduction a bien pu être observée (voir Figure 3.2b), il y a une augmentation du courant d'un facteur 100 entre les mesures dans l'obscurité et sous illumination (UV à 365 nm).

3.2 Nanofabrication

3.2.1 Lithographie électronique

Tous les échantillons que j'ai fabriqués possèdent la dénomination PD (pour photodétecteur) et ils consistent en deux ou quatre contacts métalliques de part et d'autre d'un nanofil unique. Cette tâche s'accomplit en pratiquant une lithographie électronique. Cette méthode lente et onéreuse n'est pertinente que pour la fabrication d'échantillons de petite taille et en faible nombre. Elle est en revanche parfaitement adaptée à nos besoins car elle offre une précision et une résolution très importantes. Le schéma qui répertorie toutes les étapes de la lithographie est disponible sur la Figure 3.4.

Comme souligné précédemment, les nanofils que l'on utilise ont crû sous forme de forêt sur un sub-

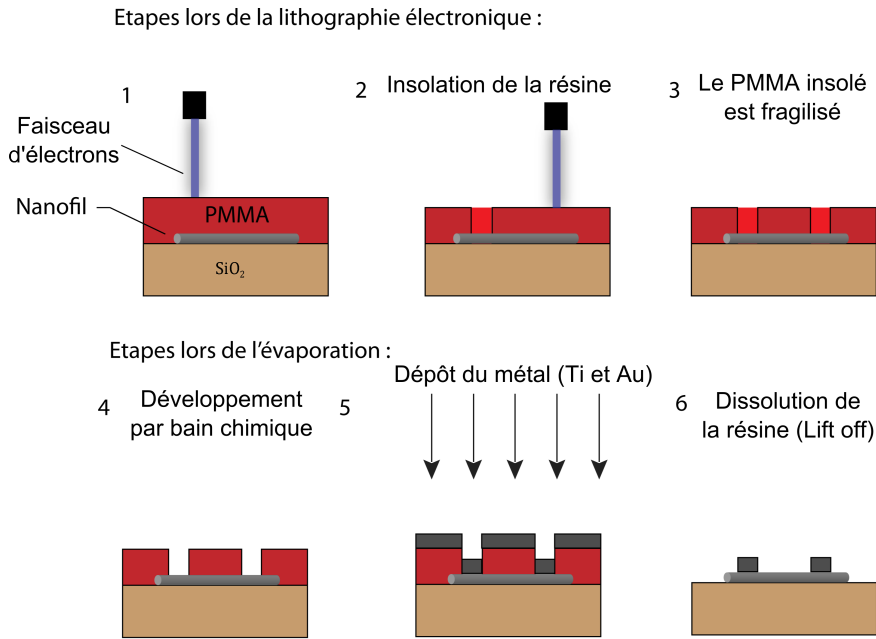


FIGURE 3.4 – Schéma des différentes étapes de la lithographie électronique. (1-3) L’insolation de la résine avec le faisceau d’électrons fragilise le PMMA (Polyméthacrylate de méthyle, résine électrosensible). (4) Un bain chimique permet d’enlever les zones insolées. (5-6) Évaporation du métal, et dissolution de la résine pour éliminer le métal sauf dans les trous.

strat de saphir. En premier lieu, on va transférer les nanofils sur un substrat de silicium avec une couche de 300 nm de SiO₂ à la surface. Les nanofils sont détachés de leur substrat de saphir avec de l’éthanol et un bain d’ultrasons puis déposés sur notre substrat. Une fois que l’éthanol s’est évaporé, les nanofils adhèrent à la surface à l’aide des forces de Van der Waals. La principale difficulté de la lithographie provient du fait qu’il nous est impossible de regarder au MEB l’endroit où l’on va insoler la structure ce qui aurait pour effet d’insoler le PMMA. Afin de contourner cette difficulté, il nous faut enregistrer au préalable la position des nanofils que l’on souhaite contacter par rapport à d’autres éléments sur le substrat. Dans notre cas, ce sont des points d’indentation à la surface du substrat qui font office de points de repère. Ces marques sont créées par la pression d’une pointe métallique sur le substrat, ce qui laisse une déformation de 10 μm de diamètre visible au MEB (voir Figure 3.5).

Avant l’insolation des plots de contact du photodétecteur, une couche de 500-600 nm de PMMA (polyméthacrylate de méthyle), une résine électrosensible, est déposée, à la suite de quoi on peut débiter la lithographie. Par la suite on enlève la résine insolée par un bain d’IPA/MIBK (développeur de PMMA), et on passe à une étape de RIE (acronyme anglais de reactive ion etching, gravure ionique réactive) avec du dioxygène ou de l’argon selon les échantillons pour garantir des bonnes propriétés électriques au niveau des contacts. Et enfin, on dépose les métaux (30 nm de titane puis 300 nm d’or) par évaporation et on enlève la résine restante dans un bain d’acétone pendant 3h. La nanofabrication des photodétecteurs bien que nécessitant de nombreuses étapes présente un taux de succès très important. On ne compte généralement pas plus de 1 ou 2 photodétecteurs défectueux pour 20 photodétecteurs.

3.2.2 RIE et recuit des contacts

Juste avant le dépôt de métal, les multiples fabrications ont montré qu’il est possible d’améliorer les caractéristiques électriques du contact entre le ZnO et le métal. En effet, sans traitement particulier, le

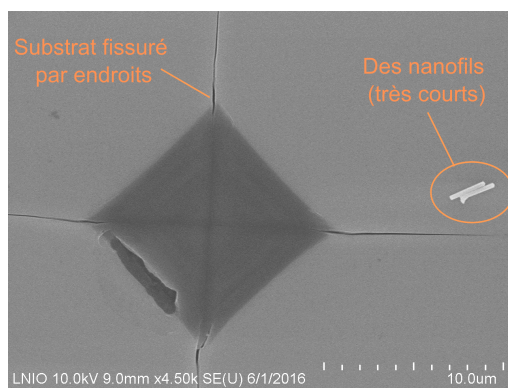


FIGURE 3.5 – Image d’une marque d’indentation réalisée à partir d’un micro-indenteur. La marque fracture légèrement la surface du substrat, mais ce n’est pas gênant car les nanofils à contacts sont situés beaucoup plus loin. On observe aussi un couple de nanofil à proximité.

contact présente un comportement redresseur (non linéaire).

On utilise un bombardement d’ions azote qui crée des défauts à la surface du semiconducteur (en arrachant des atomes d’oxygène) [72]. Ceci aboutit à la création d’une zone fortement dopée n à la jonction, ce qui va ensuite favoriser l’effet tunnel des porteurs de charge au niveau de la jonction. Les données relatives à la fabrication sont répertoriées dans le tableau 3.1.

De manière générale, la RIE est une technique de gravure qui permet d’enlever du matériau selon une direction choisie (gravure anisotrope). L’opération se passe dans une chambre sous vide, où l’on crée un plasma à partir d’un gaz (ici l’argon) qui va attaquer la surface de l’échantillon. Cette méthode est couramment utilisée pour éliminer une couche de matériau lors des étapes de nanofabrication, ou encore de nettoyer la surface de toutes contaminations organiques. Dans notre cas, le but est la création par bombardement ionique d’imperfections à la surface du semiconducteur et ainsi modifier les propriétés électriques du matériau.

Il existe de multiples paramètres sur lesquels il est possible de jouer afin d’aboutir à une gravure uniforme et conforme aux attentes de l’utilisateur. On retrouve notamment le contrôle de la densité d’ion (à travers la puissance RF utilisée et la pression du gaz), le temps de la gravure, ainsi que le type de gaz utilisé (l’oxygène et le CF_4 étant parmi les plus courants). Vous pouvez retrouver un schéma de principe de l’appareil sur la Figure 3.6.

Une fois l’échantillon terminé, on peut passer à la caractérisation électrique. Dans le cas où celle-ci ne révèle pas de comportements ohmiques satisfaisants, il est possible de pratiquer un recuit des contacts. Cette opération permet, grâce à l’énergie thermique, une réorganisation des atomes au niveau de la jonction. La migration des atomes permet généralement d’améliorer le contact entre les matériaux et de réduire leur résistance électrique. Nous avons effectué des recuits sous atmosphère d’azote (car nous souhaitons éviter qu’apparaissent des réactions chimiques parasites entre la surface et son environnement) durant quelques dizaines de minutes à des températures contenues entre 150 et 200°C. On a pu constater pour certains fils une diminution significative de la résistance électrique, ainsi qu’une amélioration du contact ohmique (voir Tableau 3.2).

Les trois recuits :

Paramètres de la fabrication			
Indentation	Micro indenteur	Masse	100 g
Dépôt des fils	Bain d'ultrasons	Temps	5 s
Résine	PMMA 30g.L ⁻¹ dans la tournette	Vitesse	2500 rpm
		accélération	3000 rpm.s ⁻¹
		temps	30 s
	Four	recuit	3h à 160°C
Insolation	e-beam lithography (Raith e-line)	Aperture	30µm
		Voltage	20 kV
		Dose	250 µC.cm ⁻²
		Step size	6.8nm
Développement	MIBK/IPA	Temps	2 min
RIE	Plasma d'argon	Temps	1min20s
		Puissance	50 W
		Pression	5 mTorr
Métallisation	Titane	épaisseur	30 nm
	Or	épaisseur	300 nm
Lift off	Bain d'acétone	Temps	3h
Recuit	Atmosphère d'azote	Paramètre	10min à 200°C

TABLE 3.1 – Récapitulatif des paramètres de fabrication des photodétecteurs en ZnO

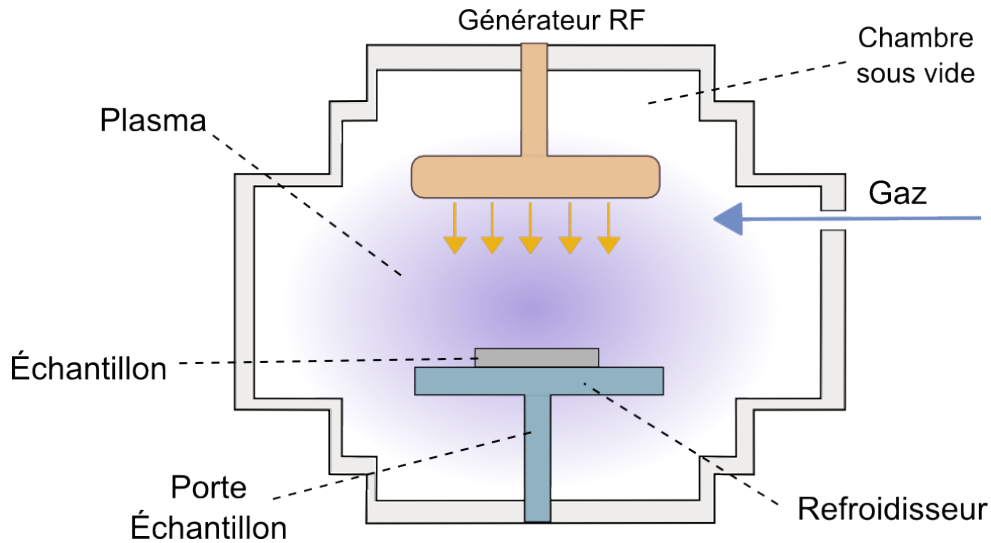


FIGURE 3.6 – Schéma de principe d'une machine RIE.

- Dans un premier temps, le recuit a été effectué à 150°C pendant 10 min dans la boîte à gants (atmosphère d'azote pur, sans H_2O ni O_2 , $<1\text{ppm}$).
- Puis un autre à 150°C pendant 40 min
- Et enfin le dernier à 200°C pendant 10 min .

Résistance totale mesurée (en $k\Omega$)			
	Nanofil 1	Nanofil 2	Nanofil 10
Avant recuit	154	71	111
Après 1 ^{er} recuit	166	24	121
Après 2 ^{ème} recuit	132	30	100
Après 3 ^{ème} recuit	160	32	116

TABLE 3.2 – Récapitulatif de l'évolution des résistances de l'échantillon PD10 pour les fils déjà ohmiques.

Afin de réduire la résistance des contacts, nous avons fait un recuit pendant 10 min à 150°C pour tous les échantillons que nous avons fabriqué par la suite.

3.3 Montages optiques

3.3.1 Photoluminescence

Les mesures de photoluminescence (PL) offrent des informations sur le matériau, comme la présence de défauts et l'énergie du gap du semiconducteur. Une bonne luminescence est souvent signe d'une bonne cristallinité de l'échantillon, et on se sert de ce critère pour sélectionner les nanofils que nous allons utiliser pour faire des photodétecteurs. Il n'est pas évident de dire qu'une bonne luminescence implique nécessairement de bonnes propriétés électriques, vu que la présence de défauts dans la structure peut doper le matériau et augmenter sa conductivité. A contrario, plus il y a de défauts dans le semiconducteur, plus il y aura de centres de recombinaison, ce qui pourrait impacter les performances du détecteur. Nous avons donc choisi *a priori* de prendre la luminescence des fils comme indicateur de leurs qualités opto-électroniques.

Les mesures de photoluminescence ont été effectuées à l'aide de différents lasers. Selon le semiconducteur considéré, les contraintes sur la longueur d'onde et l'environnement souhaité (atmosphère, température) ne sont pas les mêmes.

Cependant malgré la pluralité des montages utilisés le principe reste identique, et peut être résumé par le schéma de la Figure 3.7. En premier lieu il y a un laser qui est filtré pour ne conserver qu'une seule longueur d'onde (et non les seconds ordres ou pics d'émissions secondaires). Ensuite ce faisceau est focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide d'un objectif. Le faisceau ré-émis est filtré pour éliminer toute trace du laser originel (miroir dichroïque, filtre, fibre optique). Par la suite le spectre de cette lumière est analysé dans un spectromètre.

Le spectromètre décompose les différentes longueurs d'onde de la lumière et permet d'obtenir le graphique de l'intensité de la lumière en fonction de la fréquence. De manière schématique voici comment fonctionne un spectromètre (voir Figure 3.8) : La lumière est décomposée par un réseau de diffraction (le grating) et envoyé sur le détecteur. Il y a toujours un compromis à faire entre la taille du spectre à analyser et la résolution en nm. Généralement le spectromètre est équipé de plusieurs réseaux (gratings en anglais), il est ainsi possible de sélectionner le plus adapté à la situation. Le détecteur se doit

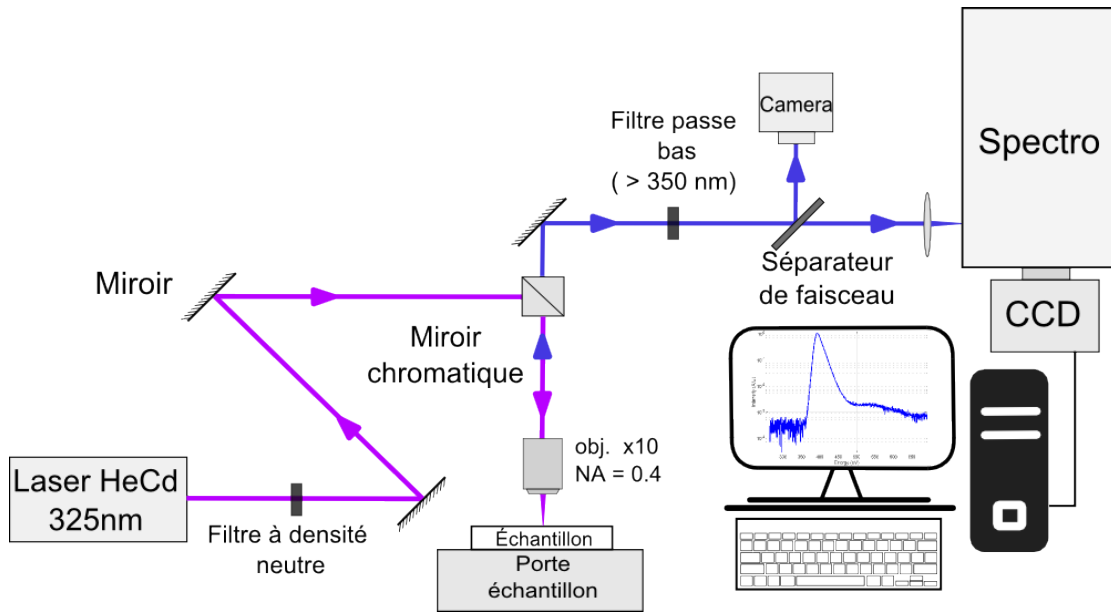


FIGURE 3.7 – Schéma du montage de photoluminescence. La caméra permet de sélectionner individuellement les fils, le spectromètre décompose le spectre lumineux, le capteur CCD le détecte, et l'ordinateur interprète les données. Ici les données de mesures sont représentées sur un graph intensité en fonction de la longueur d'onde, et l'axe des ordonnées est en échelle log.

d'opérer dans une gamme de longueurs d'ondes la plus grande possible. Dans notre cas, son domaine de fonctionnement va de l'ultraviolet ($\sim 185\text{ nm}$) jusqu'au proche infrarouge (1100 nm). Nous avons utilisé le modèle "QE Pro", qui est compact tout en gardant une résolution importante (0.14 nm pour le meilleur réseau). Afin d'ajuster la quantité de lumière collectée il est possible de modifier le temps d'intégration (de 8 ms jusqu'à 60 min).

3.3.2 Mesure du temps de vie

La mesure du temps de vie de fluorescence donne des informations complémentaires aux mesures de PL. Elle permet de présenter les aspects dynamiques qui composent le spectre de photoluminescence.

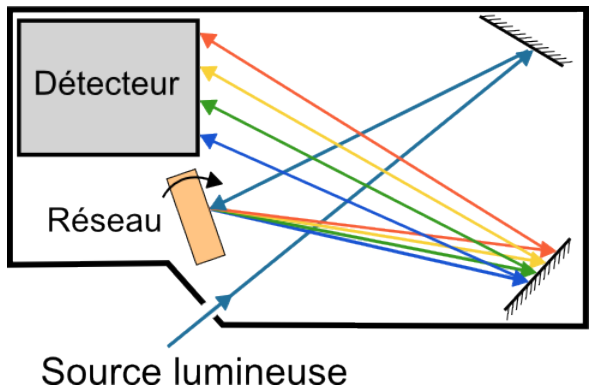


FIGURE 3.8 – Schéma du fonctionnement d'un spectromètre électromagnétique. La lumière en entrée est décomposée puis collectée sur le détecteur.

Cette mesure nous informe sur les mécanismes impliquant les recombinaisons.

Le montage que nous avons utilisé (voir Figure 3.9) est constitué d'un laser titane-saphir dont la fréquence d'émission peut être modifiée, puis d'un cristal doubleur qui permet de convertir le laser précédent en une source UV (350 nm). Ce laser est impulsif avec une fréquence de répétition de 80 MHz. La lumière ré-émise par l'échantillon est ensuite collectée par un détecteur de photon unique (dans notre cas, d'un photomultiplicateur). La détection utilise l'effet photoélectrique. La lumière arrache des électrons à la cathode, ce qui crée un faible courant électrique qui est par la suite amplifié par des dynodes jusqu'à former un signal électrique mesurable.

Dans une situation idéale, l'excitation envoyée par le laser serait une impulsion infiniment fine dans le temps. Cependant dans la réalité, la largeur temporelle de l'excitation envoyée par le laser (~ 50 ps) n'est pas négligeable comparée au temps de vie du ZnO (~ 100 ps) et beaucoup de choses dans le montage tendent à l'augmenter. On retrouve notamment les composants optique par lesquels va passer le faisceau, le temps de réaction du circuit électronique, ainsi que la rapidité de la photodiode qui déclenche le déclencheur (trigger) du laser. Sur le montage à l'UTT, la largeur à mi hauteur de l'impulsion émise par le laser est proche de 80 ps et le PM avait un temps de réponse d'environ 300 ps. En conséquence, l'excitation du semiconducteur se poursuit durant quelques centaines de pico-secondes pendant que la luminescence commence, ce qui pose problème lorsque l'on mesure un temps de vie d'une durée similaire. Dans un cas comme celui là, la courbe de temps de vie n'est plus seulement une exponentielle décroissante, mais une convolution de celle ci avec l'impulsion laser. Les données recueillies nécessitent d'être traitées afin d'obtenir le signal provenant exclusivement de l'échantillon. Pour la courbe de tendance (fit), on a utilisé une fonction qui est le produit de convolution d'une gaussienne ($G(x) = a \exp \left[- \left(\frac{t-t_0}{\sqrt{2}\sigma} \right)^2 \right]$) par une exponentielle ($E(x) = \exp[-\lambda t]$). Grâce à cette méthode il est possible d'extraire un temps de vie qui est jusqu'à 10 fois inférieur au temps de réponse de l'instrumentation (en acceptant une plus grande incertitude). En revanche, sur les mesures avec le montage d'Oxford, la réponse de l'instrumentation a été mesurée et elle fit bien avec une Gaussienne qui ne fait que 50 ps de large. Cela nous a permis d'effectuer des mesures de temps de vie sur le ZnO (réputé pour avoir un temps de vie court [73]).

3.3.3 Cryostat

Les mesures à basses températures permettent de s'affranchir du bruit thermique et ainsi d'obtenir des informations qui seraient invisibles à température ambiante. Pour exemple on peut regarder les très nombreuses différences que l'on observe dans le spectre PL entre 5K et 200K (voir Figure 3.11). À 5K il est possible de voir de multiples pics de PL qu'il convient ensuite d'interpréter (excitons libres, excitons liés à des défauts, interaction phonons-excitons, etc). Alors qu'à 200K le spectre est beaucoup plus uniforme et plus pauvre en information. La basse température permet également d'obtenir un signal de PL de plus grande intensité, car à plus haute température d'autres canaux de désexcitation sont possibles, ce qui réduit la probabilité des recombinaisons radiatives bande à bande.

Nous avons utilisé le cryostat Attocube Dry 1000 (de la compagnie Attocube), dont le refroidissement fonctionne à l'hélium gazeux. Il fonctionne en circuit fermé, qui une fois en fonctionnement ne nécessite pas d'ajouter d'hélium. Le refroidissement est rapide (300K à 4K en 2h) et nous a permis d'effectuer des mesures sur une large gamme de température (4K- 240K). Il est équipé d'aimants supraconducteurs qui peuvent générer un champ magnétique de 9T. Le porte échantillon est disposé sur une cale piézo-

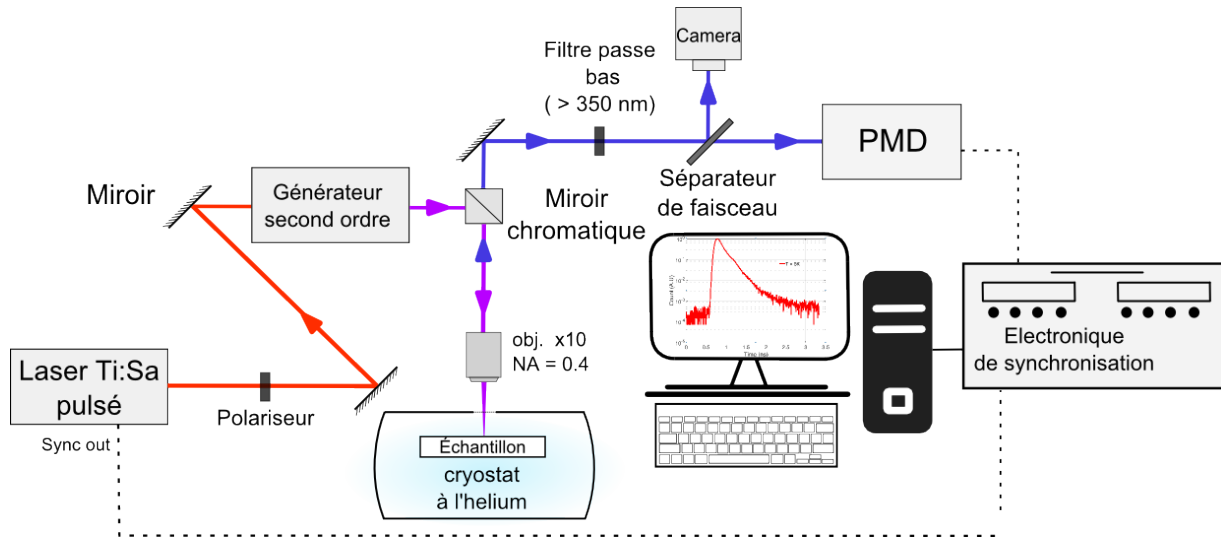


FIGURE 3.9 – Schéma du montage pour la mesure du temps de vie. Les mesures sont effectuées dans un cryostat ce qui permet d’obtenir l’évolution du temps de vie en fonction de la température. En échelle lin-log, la décroissance prend un aspect linéaire.

électrique ce qui permet d’avoir un contrôle fin sur la position dans les 3 directions de l’espace. La colonne de microscope est située au sommet du cryostat (voir Figure 3.10), le laser est injecté par une fibre optique puis descend au fond du cryostat où il est focalisé sur l’échantillon. La photoluminescence est collectée par une autre sortie fibrée et envoyée sur un spectromètre.

3.3.4 Validation du montage optique

Afin de nous assurer du bon fonctionnement du matériel nous avons effectué des mesures sur un échantillon en couche mince de GaAs dopé p+. L’échantillon a été placé dans le cryostat à 4K puis éclairé à l’aide d’un laser He-Ne à 632 nm. Nous avons ensuite augmenté la température de quelques degrés et recommencé les mesures. Il a fallu refocaliser le faisceau laser incident sur la surface à chaque élévation de température pour compenser la dilatation thermique, qui déplace la surface de l’échantillon du plan focal image. Nous avons aussi effectué des mesures du spectre de PL à basses températures pour plusieurs valeurs de puissances incidentes.

Ces mesures nous ont permis en premier lieu de confirmer que l’intensité de la photoémission évolue linéairement avec la puissance du laser (voir Figure 3.12). Ensuite, on constate que le spectre de PL est beaucoup plus fin (et riche en détails) à basse température.

Du fait du fort dopage p du GaAs, la position du maximum d’émission est décalée vers le rouge par rapport à la normale. On remarque également que le spectre de PL inclut un épaulement à plus haute énergie (autour de 820 nm), ce comportement a déjà été observé pour le GaAs et son apparition dépend de du taux de concentration de trous dans le matériau [74].

L’élévation de température conduit lui aussi à un décalage vers le rouge de l’émission (voir Figure 3.13). Le graphique présentant le maximum de la PL en fonction de la température est surprenant car entre 4K à 60K la courbe se décale vers le bleu. En revanche de 60K-200K, la courbe est bien en accord avec l’équation de Varshni [75].

$$E_g(T) = E_g(T = 0) - \frac{\alpha T^2}{\beta - T}$$

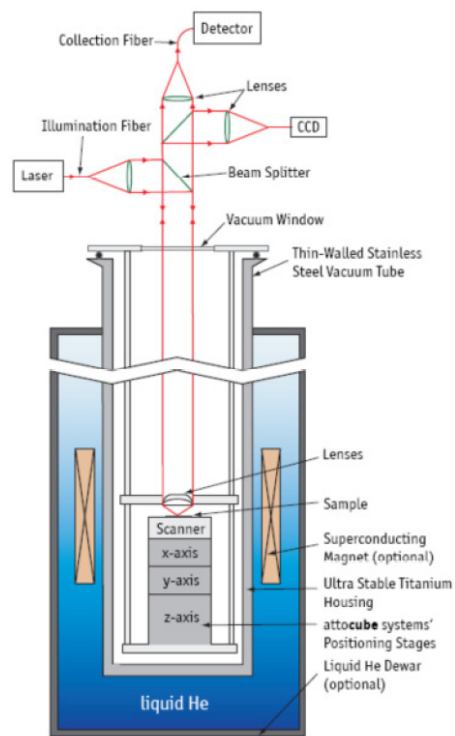


FIGURE 3.10 – Schéma du cryostat Attocube avec la colonne de mesure optique à son sommet. (Image reproduite depuis le manuel d'utilisation)

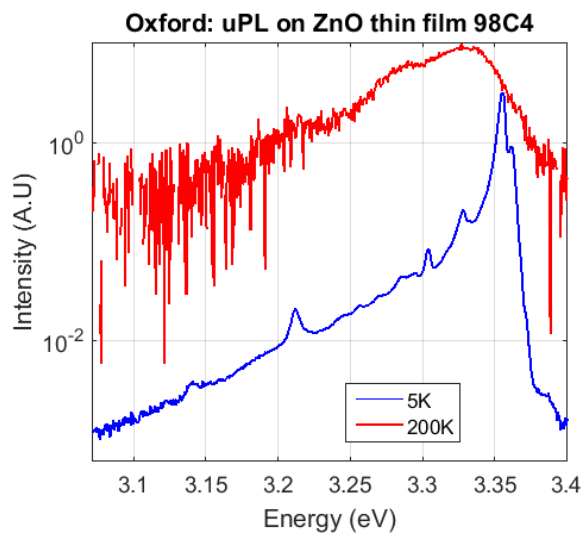


FIGURE 3.11 – Spectre de PL en échelle log d'un échantillon de ZnO en couche mince à 5K et 200K. Alors qu'à basse température on aperçoit de nombreux pics de luminescence bien distincts, les mesures à 200K font disparaître ces détails et laissent un spectre plus uniforme, en forme de gaussienne.

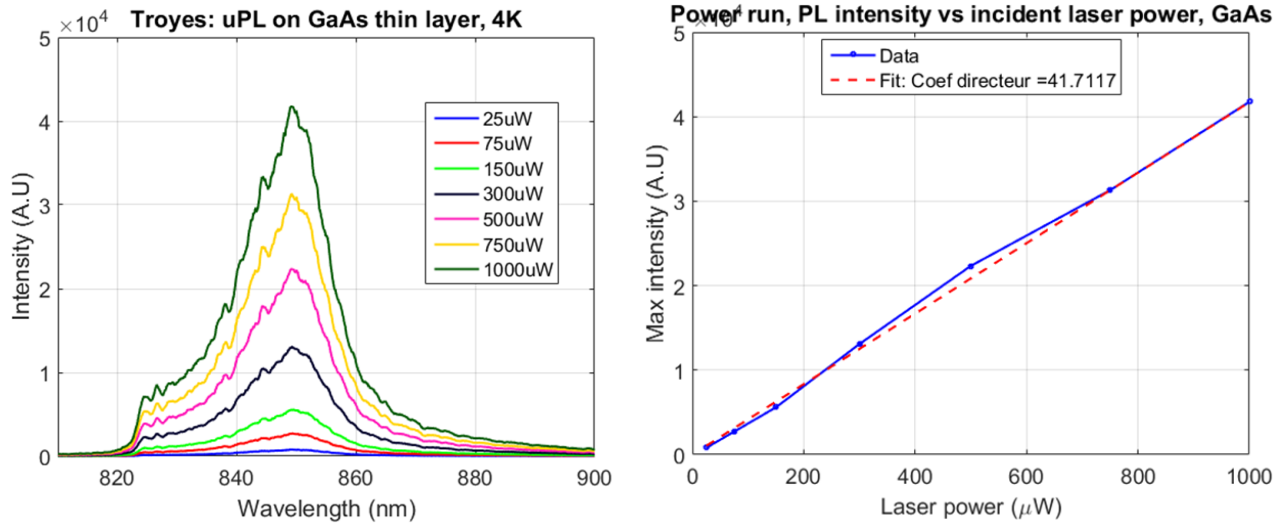


FIGURE 3.12 – PL en fonction de la température. La photoluminescence évolue linéairement avec la puissance incidente.

C'est une équation empirique qui décrit l'évolution du gap du semiconducteur en fonction de la température. Elle utilise deux paramètres (variables selon les matériaux) α en $J.K^{-1}$ et β en K (qui est souvent mis en lien avec la température de Debye [76]). Pour expliquer cette déviation sur le modèle théorique nous avons voulu savoir si celle ci ne venait pas d'une puissance de laser insuffisante. En effet cet article de Lourenço *et al.* [77] met en avant l'existence d'un décalage vers le bleu de la PL dans les cas de faible intensité lumineuse. La puissance du laser était réglée sur $75 \mu W$, nous avons testé cette hypothèse en renouvelant nos mesures à $500 \mu W$ et $1 mW$, mais sans qu'on puisse voir de changement. Il est possible que le dopage p+ du GaAs soit à l'origine de cette modification, mais nous ne pouvons pas en apporter de preuve.

Nous avons aussi effectué des mesures de temps de vie de photoluminescence, mais en utilisant cette fois-ci un laser impulsionnel à $532 nm$. Nous avons fait là aussi des mesures à différentes températures (voir Figure 3.14). Intuitivement on s'attend à ce que le temps de vie diminue lorsque l'on augmente la température, car l'apparition de phonons offre plus de mécanismes de désexcitation. On note aussi que l'intensité de la PL diminue avec l'augmentation de la température, pour la même raison que précédemment (elle n'est pas visible sur la figure précédente car toutes les courbes ont été normalisées). L'épaule que l'on observe sur ces courbes est un bruit dû à une réflexion du signal dans le montage et n'est pas à prendre en compte dans la mesure du temps de vie.

Ces expériences sur un échantillon test de GaAs valident le montage de photoluminescence résolue en temps à basse température.

3.4 Montages électriques

3.4.1 Mesures KPFM

Le KPFM (acronyme anglais de Kelvin probe force microscope) est une variante de l'AFM (microscope à force atomique) qui en plus d'enregistrer la topographie d'un échantillon peut effectuer des mesures électriques. Plus particulièrement, la pointe permet de déterminer la différence de travail de sor-

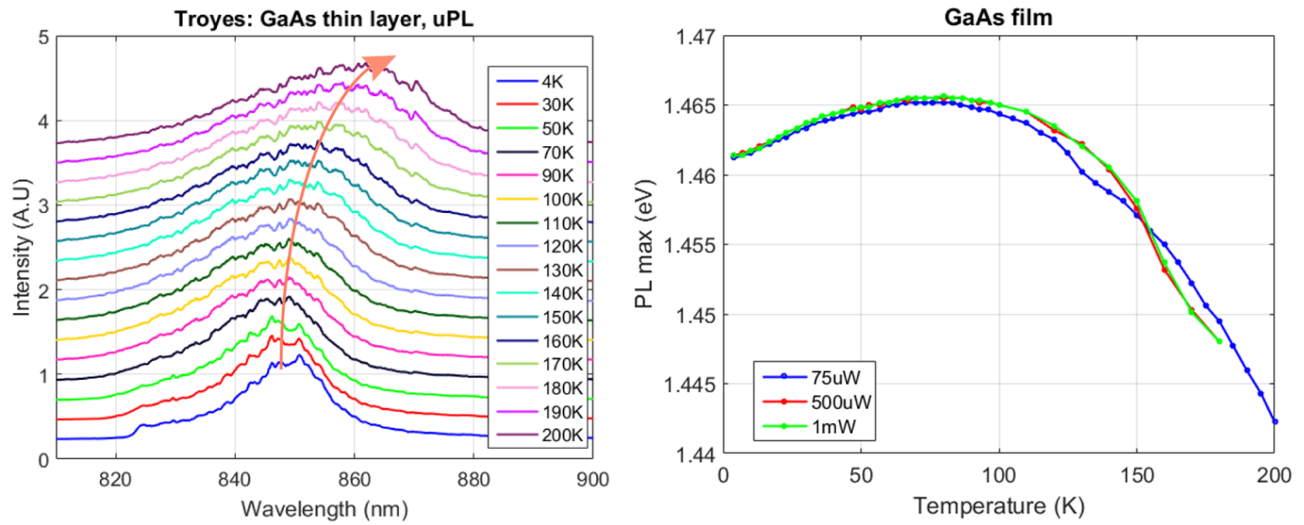


FIGURE 3.13 – **a.** Spectre de PL du GaAs à différentes valeurs de température. **b.** Plot de la position du maximum de luminescence en fonction de la température.

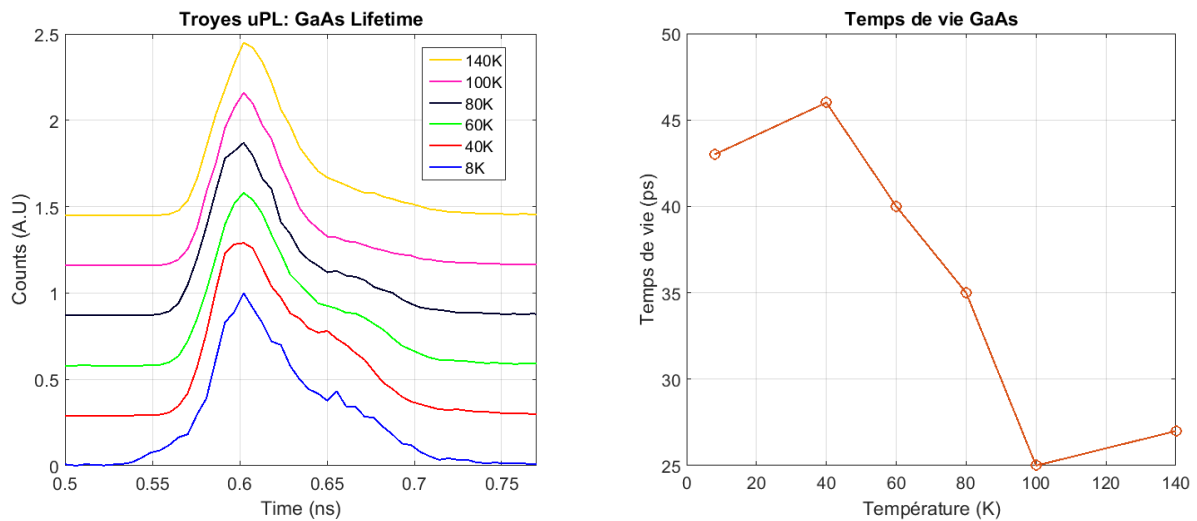


FIGURE 3.14 – Temps de vie de luminescence du GaAs à différentes températures. Il diminue lorsque la température augmente.

tie entre les métaux. Si la pointe et la surface sont au même potentiel alors la force exercée sur la pointe est nulle. Cette force est mesurée à l'aide d'un levier qui sera attiré ou repoussé par la surface, cependant la déviation est faible et la détection directe offre un rapport signal sur bruit moins bon que lorsque l'on travaille en régime dynamique. C'est pourquoi la pointe est placée dans un mode d'oscillation forcée, où la fréquence de résonance du levier va être impactée par l'intensité de la force d'interaction entre la surface et la pointe (voir Figure 3.15). Cette variation peut être détectée en analysant l'amplitude des oscillations (en fonction de la fréquence), ou encore par le biais du déphasage (qui est plus sensible aux variations).

La mesure s'effectue en deux temps. Lors du premier passage de la pointe, elle enregistre la topographie de la surface dans un mode de contact intermittent (à la manière d'un AFM). Puis lors du second passage la pointe se place à hauteur constante de l'échantillon (en utilisant les informations topographiques) et enregistre cette fois-ci les forces électrostatiques.

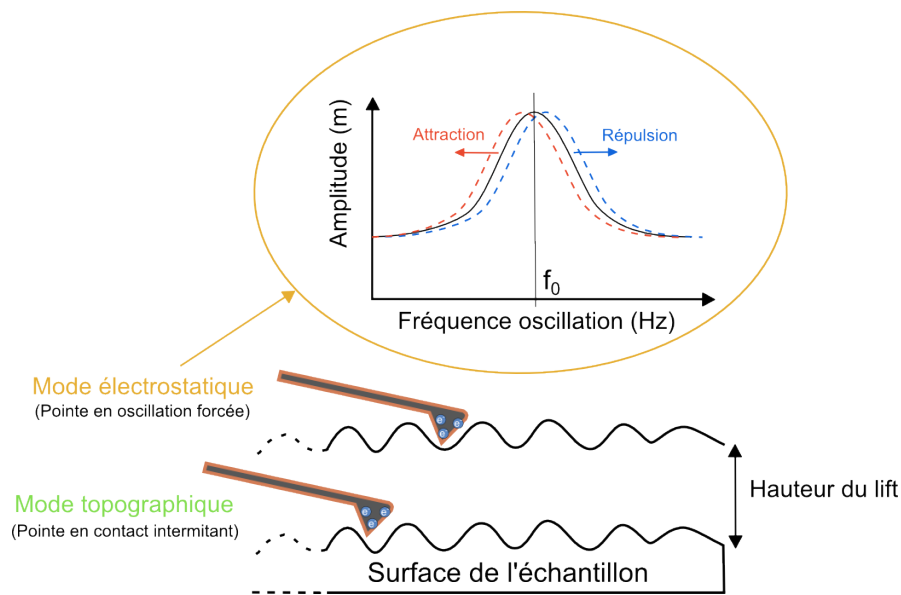


FIGURE 3.15 – Schéma des modes de fonctionnement du KPFM. On commence par effectuer une mesure topographique de la surface et lors du second passage on effectue une mesure des variations électrostatiques, lors d'un balayage à une hauteur plus importante. La variation de la fréquence d'oscillation de la pointe renseigne sur les charges en surfaces.

Lors du mode électrostatique, la pointe est mise en oscillations forcées. C'est la variation de la fréquence de résonance qui nous renseigne sur les charges présentes en surface. Cette méthode de mesure utilise le principe de la détection synchrone : elle permet d'extraire un signal de faible amplitude qui serait autrement noyé dans le bruit. C'est la raison pour laquelle la pointe est mise en oscillation. La déflexion du levier est détectée par un laser qui se réfléchit sur le levier et est détectée par une photodiode. Dans le cas où le laser ne serait pas centré sur la photodiode, une boucle de rétroaction effectue une correction de la position du levier (voir Figure 3.16). Sur la Figure 3.17, on peut voir un exemple de mesure KPFM que nous verrons plus en détail dans le chapitre "Photoconduction". L'appareil nous donne une carte en 2D de l'échantillon où le code couleur nous renseigne sur les variations du potentiel électrique. À partir de ces mesures il est possible d'observer la chute de potentiel à travers le fil (qui est ohmique).

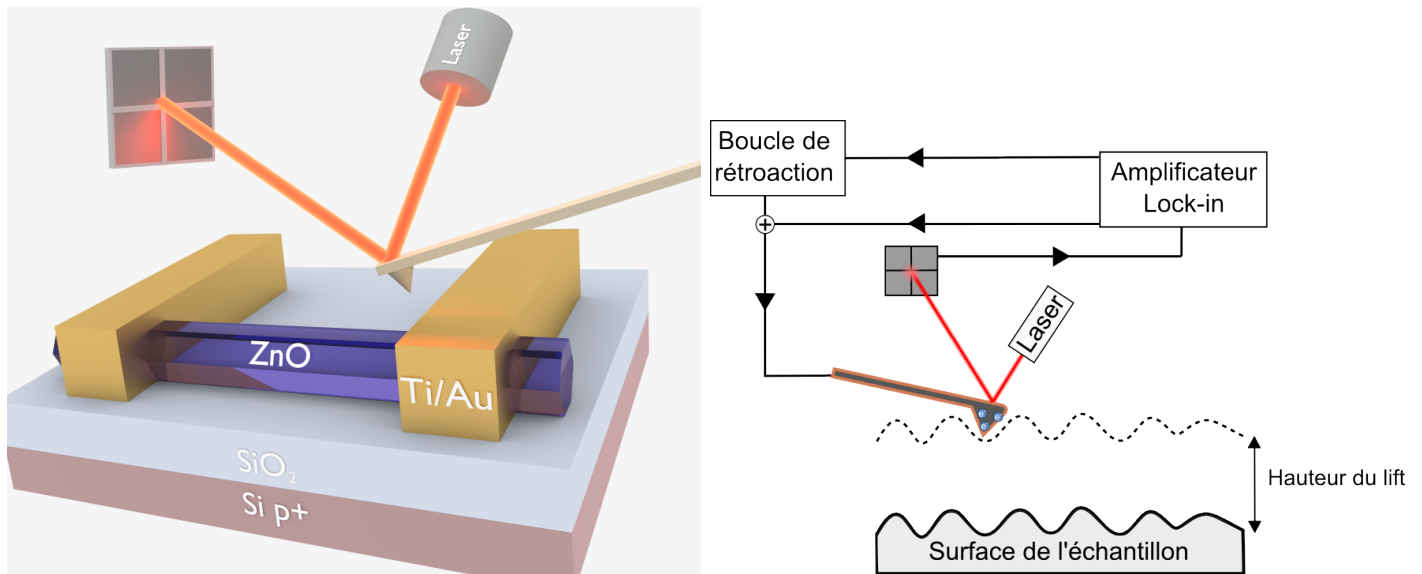


FIGURE 3.16 – **a.** Schéma du KPFM. Les mouvements verticaux de la tige sont mesurés à l'aide de la réflexion d'un laser sur le levier. **b.** Une photodiode détecte le laser et demande dans une boucle d'asservissement une modification de la position du levier, afin que le faisceau soit toujours centré sur la cellule.

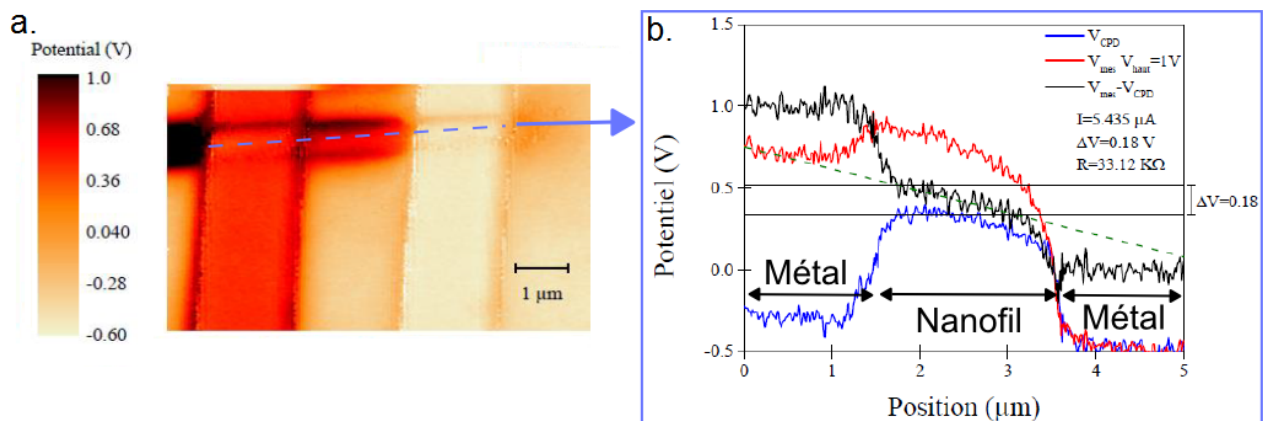


FIGURE 3.17 – **a.** Image KPFM d'un nanofil de ZnO entre deux électrodes métalliques. L'électrode de gauche est polarisée à 1V et celle de droite à 0V. **b.** Potentiel mesuré en fonction de la position, le long de la ligne pointillée bleu. La chute de potentiel observée le long du fil permet d'en déduire sa résistance électrique.

3.4.2 Dans la boîte à gants

Afin de s'affranchir de l'influence de l'atmosphère, nous avons effectué les mesures électriques dans une boîte à gants, sous azote purifié. L'azote étant un gaz relativement inerte, il nous permet de servir de référence lors des mesures que nous avons effectuées dans différentes atmosphères (voir chapitre "Photoconduction").

On peut retrouver un schéma du montage des mesures électriques dans la boîte à gants sur la Figure 3.18. La polarisation des pointes et les mesures sont assurées par le SMU Agilent E5270B. C'est un instrument de haute précision, capable d'enregistrer des courants inférieurs au pico-ampère. Le

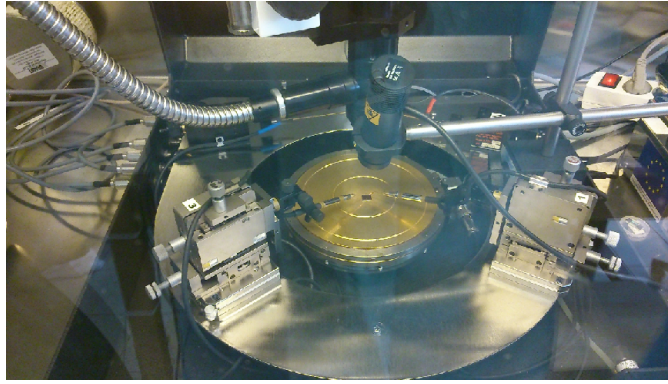


FIGURE 3.18 – Photo du montage dans la boîte à gants pour la mesures des caractéristiques électriques des échantillons.

temps minimal entre chaque mesure est déterminé en partie par l'utilisateur (en choisissant le niveau de précision) et en partie par la machine elle même qui ne retourne une mesure qu'après être sûr du résultat. En conséquence l'intervalle de temps minimum entre deux mesures (de l'ordre du μA) est de 4 ms . Cette valeur augmente d'autant plus que l'on augmente le niveau de précision demandé. Le temps nécessaire pour une mesure est la somme de plusieurs contributions : le temps de communication GPIB (ms), l'application de la tension (ms), ainsi que la mesure du courant. Cette dernière dépend en partie du choix de l'utilisateur. Il est possible de choisir le niveau de résolution, Low (le plus rapide) jusqu'à High (le plus précis). À cela s'ajoute la gamme de courant dans laquelle s'effectue la mesure ("range"), et qui va induire que la mesure d'un courant faible sera lent alors que celle d'un courant fort sera rapide. Lorsque ce n'est pas précisé les mesures courant-tension (IV) sont effectuées avec une tension de substrat de $V_G = 0\text{ V}$. Selon les échantillons nous avons effectué des mesures avec deux ou quatre contacts. Cette dernière rend possible de s'affranchir de la résistance des contacts pour obtenir uniquement la résistance du fil entre les deux électrodes intérieures (voir Figure 3.19). Ce qui nous donne une information précieuse pour estimer la conductivité électrique du matériau.

3.4.3 Montage de photoconduction

Le laboratoire ne possédant pas de montage pour effectuer ce type de mesure, il a fallu en créer un. J'ai opté pour créer un logiciel sous Matlab pour permettre à la fois le contrôle des instruments, l'enregistrement des données et leur traitement. Des photos du montage sont disponibles dans la Figure 3.20.

Pour la partie électrique, le montage est identique à celui de la boîte à gants. L'échantillon se trouve dans un cryostat que l'on peut refroidir avec de l'azote liquide ou bien choisir de remplir avec un gaz de notre choix. La partie optique est assurée par une source de lumière blanche (185-2000 nm) avec sortie fibrée, c'est le modèle "High-Power Xenon 2000 Light Source" de chez OceanOptics. L'intensité de la lumière émise dépend fortement de la longueur d'onde (voir Figure 3.21). Le shutter de sortie peut opérer jusqu'à une fréquence de 5 Hz. Cette contrainte nous empêche de mesurer des régimes transitoires d'une durée inférieure à 0.2 s.

La lumière est ensuite filtrée par un monochromateur (300-700 nm) avant d'être injectée dans le cryostat à travers une fibre optique qui s'approche à proximité du photodétecteur. L'intensité de la lumière recueillie en sortie de fibre n'est pas constante avec la longueur d'onde, il a donc fallu le prendre en compte dans nos mesures de photoconduction. Nous avons effectué le calibrage à l'aide d'un spectromètre de Ocean Optics et d'un puissance-mètre.

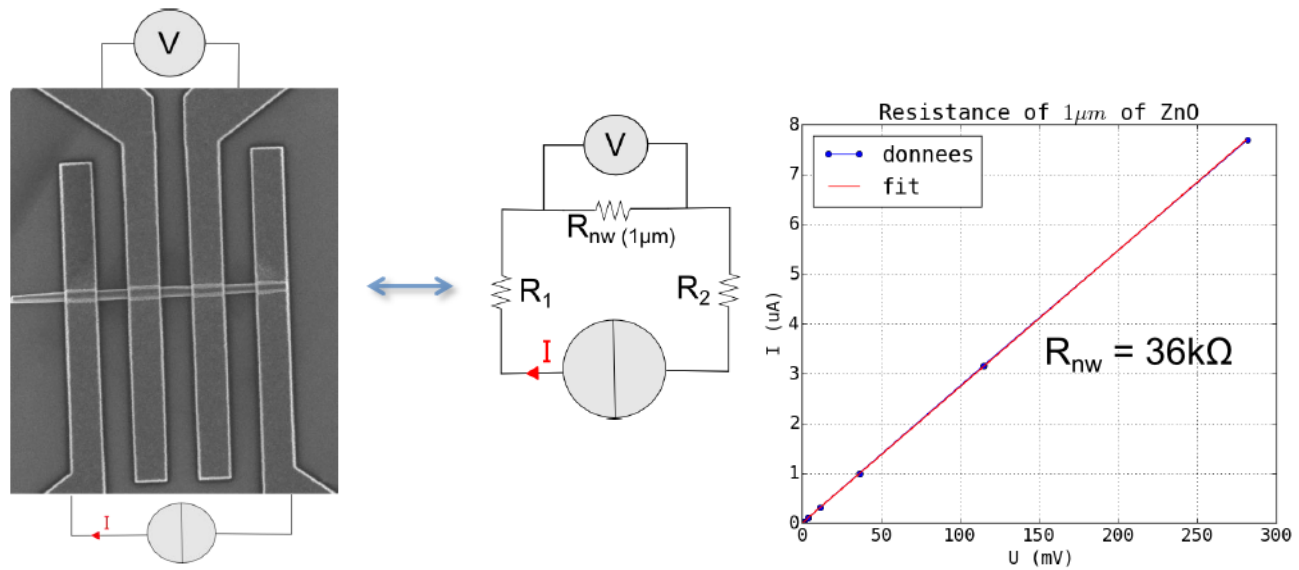


FIGURE 3.19 – a. Image MEB d'un photodétecteur à 4 contacts et son circuit équivalent sur la droite. Les résistances de contact entre le nanofil et le métal sont représentées par R_1 et R_2 . b. Mesure de la résistance du nanofil seul R_{nw} de ZnO à partir de ce montage (inverse de la pente de la droite).

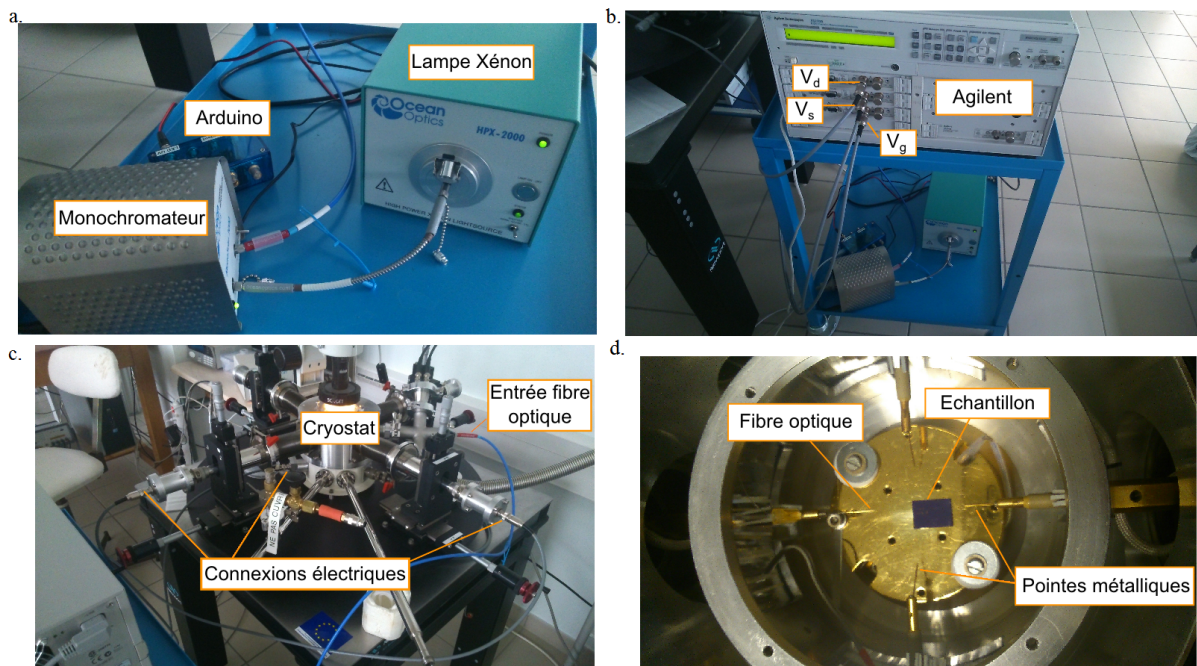


FIGURE 3.20 – Photos du montage de photoluminescence. La fibre optique tenue dans la direction de l'échantillon à l'aide d'un porte pointe et les vis micrométriques permettent d'en contrôler la position.

Lorsque l'on souhaite faire une mesure, le logiciel demande au SMU Agilent de polariser en avance l'échantillon avec les tensions V_g et V_{ds} choisies. Il demande ensuite au monochromateur de se placer à la bonne longueur d'onde. Un signal est envoyé ensuite à un Arduino pour qu'il commande l'ouverture au shutter de la lampe Xénon (par le biais d'un signal TTL de 5 V). Les mesures sont effectuées au choix par l'oscilloscope (pour les transitoires rapides) ou l'Agilent (s'il y a besoin d'une grande sensibilité).

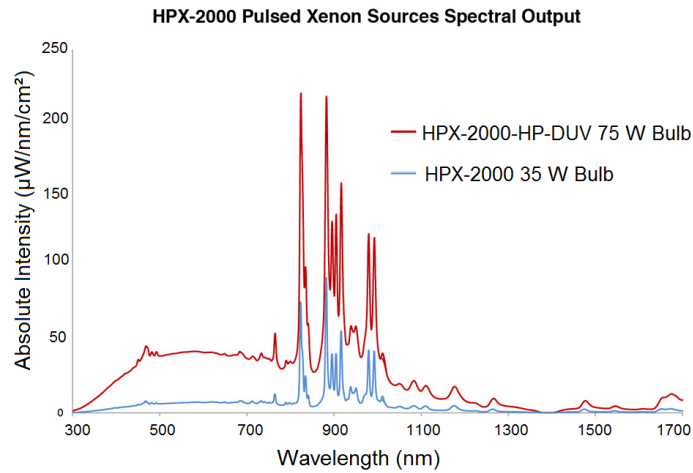


FIGURE 3.21 – Intensité du spectre d’émission de la lampe xénon en fonction de la longueur d’onde (données du constructeur). Nous avons utilisé la lampe "HPX-2000 35W Bulb".

Au cours des expériences, nous avons pu nous apercevoir qu’entre l’intensité délivrée par la lampe à Xénon et l’intensité récoltée en sortie de fibre dans le cryostat, beaucoup de puissance est perdue (variable selon la longueur d’onde mais en moyenne $P_{out}/P_{in} = 0.1\%$). C’est pourquoi il nous a fallu modifier notre montage pour effectuer des mesures à plus haute intensité lumineuse. Nous avons remplacé la lampe Xénon par des diodes à différentes longueurs d’ondes (voir Figure 3.22). De plus, n’étant plus dépendant de l’ouverture du shutter, il est désormais possible de mesurer des transitoires plus rapides (l’allumage de la diode ne prenant pas plus qu’une dizaine de ns).

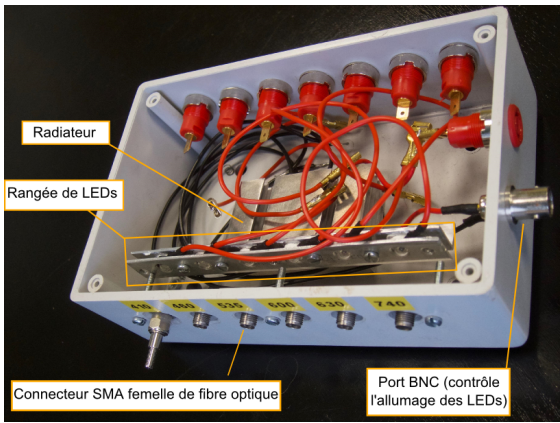


FIGURE 3.22 – Photo de la boîte à diodes que nous avons utilisé pour avoir une source de lumière monochromatique fibrée.

3.4.4 Validation du montage électrique

Afin de calibrer notre montage nous avons effectué des mesures de photoconduction sur une diode en silicium (voir Figure 3.24) ainsi que sur un transistor organique (voir Figure 3.25). Le graphique de la figure 3.24 représente la réponse du détecteur en fonction du temps. Une seconde après le début de la mesure l’échantillon est illuminé durant 10 s, puis la mesure se poursuit dans l’obscurité. En ordonnée on a utilisé l’efficacité quantique pour donner une idée plus juste de la réponse du détecteur aux différentes

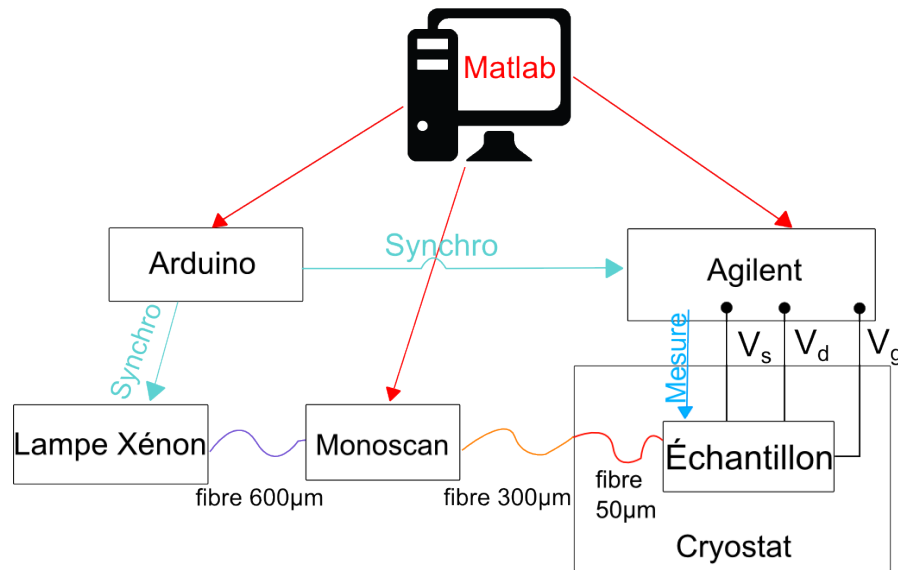
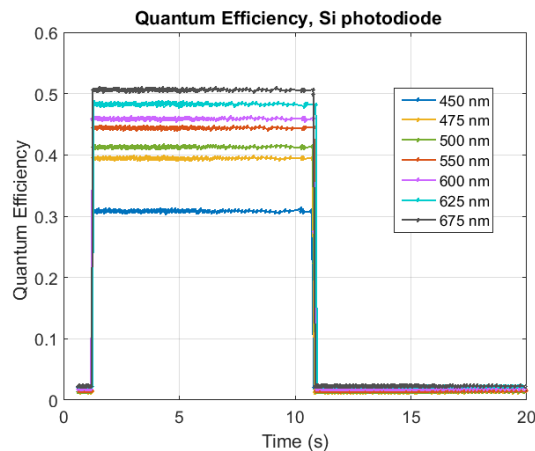


FIGURE 3.23 – Schéma du montage pour la mesure de la photoconduction.

longueurs d'ondes. On remarque aussi qu'il y a une réponse rapide de la photodiode (inférieure au temps d'ouverture du shutter de la lampe), elle semble instantanée au vue de l'échelle de temps du graphique. Dans le second cas, (figure 3.25) nous avons effectué des mesures sur un transistor organique selon le même principe. Mais cette fois ci les dynamiques d'évolution du courant suite à une exposition à la lumière sont très lentes (2 min ne suffisent pas à atteindre le photocourant maximal). Nous allons aborder plus en détail ce point dans la suite.

FIGURE 3.24 – Évolution de l'efficacité quantique de la diode de silicium en fonction de la longueur d'onde incidente. Le facteur est maximale à 675 nm (d'après la documentation il doit continuer d'augmenter jusqu'à $\eta = 0.88$ à $\lambda = 870 \text{ nm}$). Le temps de montée et de descente suite à l'illumination est très court.

Comme nous avons vu avec notre montage il est possible de mesurer le courant à l'aide de l'oscilloscope ou de l'Agilent. En revanche, étant donné que les nos photodétecteurs ont un faible courant d'obscurité et un temps de retour à l'état initial qui peut durer plus d'une heure, nous avons choisi d'utiliser principalement le SMU Agilent. Nous avons effectué des mesures sur un transistor organique. Le P3HT est la molécule organique qui fait office de semiconducteur, l'échantillon est composé de deux électrodes d'or disposées en cercles concentriques, l'une étant la source et l'autre le drain. La tension de

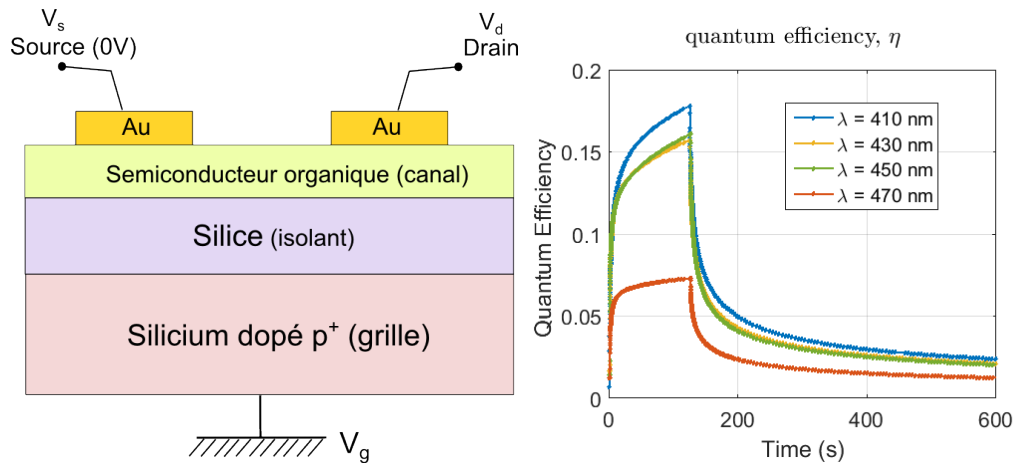


FIGURE 3.25 – **a.** Schéma en tranche d'un transistor organique. La SiO_2 isole la grille du reste de l'échantillon. Les électrodes sont disposées à la surface du semiconducteur. **b.** Réponses temporelles à différentes longueurs d'onde. Le maximum de réponse est obtenu à 450 nm .

grille est appliquée à travers un substrat de silicium dopé p+ et le P3HT est séparé de la grille par un isolant : une couche de SiO_2 avec un film fin d'alumine au dessus (voir Figure 3.25).

Les mesures de photoconduction ont été réalisées sous une tension $V_{ds} = -1\text{ V}$ et $V_g = 1\text{ V}$. Les résultats indiquent que la réponse la plus importante est obtenue sous une illumination à 450 nm .

Ces mesures nous ont permis de valider le montage électrique. Dans le chapitre "Photoconduction", nous effectuerons ce type de mesures sur des photodétecteurs à base de nanofil de ZnO et de CdSe. Voilà qui clôture le chapitre sur la nanofabrication et les systèmes de mesure. Dans les prochains chapitres nous allons étudier les résultats expérimentaux obtenus à partir de ces montages.

3.5 Résumé du chapitre

Dans ce chapitre nous avons présenté les étapes de la réalisation des photodétecteurs. Nous avons vu les montages expérimentaux qui nous seront utiles pour les caractérisations optiques et électriques. La croissance des nanofils a été réalisée par MOCVD et par électrodéposition. Ces fils ont été contactés par des électrodes métalliques réalisées par lithographie électronique. C'est une méthode de fabrication en plusieurs étapes, qui nécessite d'utiliser une résine électrosensible (du PMMA dans notre cas) et de l'insoler avec un faisceau d'électrons. La résine insolée est ensuite enlevée et on dépose à la place du titane et de l'or qui forment les électrodes métalliques. Nous avons aussi effectué de la RIE et des recuits sur des contacts. Ces étapes sont cruciales pour obtenir des contacts ohmiques peu résistifs, et ainsi contribuer à améliorer les caractéristiques du photodétecteur.

Pour caractériser nos photodétecteurs nous avons utilisé des montages optiques (photoluminescence et temps de vie à basse température). Pour tester le matériel, nous avons réalisé des mesures sur un échantillon en couche mince de GaAs.

De la même manière nous avons présenté l'équipement nous servant à réaliser les mesures de photoconduction et pour nous assurer de la bonne calibration du montage nous avons réalisé des mesures sur des échantillons test (diode de silicium et transistor à base de semiconducteur organique en couche mince).

Chapitre 4

Spectroscopie du ZnO

Introduction

Au cours de ce chapitre nous allons aborder les mesures optiques. Elles nous offrent des informations complémentaires sur les propriétés du ZnO. Dans un premier temps nous avons réalisé nos mesures sur des couches minces de différentes épaisseurs. En faisant les mesures, nous avons observé des différences de comportement en fonction du substrat utilisé pour la croissance des échantillons. Les pics de photoluminescence et les temps de vie ont mis en avant des disparités que l'on peut relier à l'orientation cristallographique du substrat de saphir utilisé. Par la suite, nous avons réalisé les mêmes mesures sur des nanofils de ZnO. Elles nous montrent un spectre de photoluminescence riche et assez proche de ce que nous avons obtenu pour les couches minces. Enfin, dans l'objectif d'enquêter sur la nature des impuretés présentes dans la structure du ZnO nous avons réalisé des mesures par résonance paramagnétique électronique. Ces mesures nous permettent de mieux connaître notre matériau. Nous avons également regardé d'autres semiconducteurs, mais le ZnO s'est révélé être le meilleur lors de la photoconduction (voir le chapitre "Photoconduction").

4.1 Photoluminescence

4.1.1 Couches minces ZnO

Une mesure de photoluminescence (PL) est une analyse spectrale de la lumière ré-émise suite à l'absorption d'une lumière incidente. En ce sens, les caractéristiques de la lumière incidente (et donc de celles du laser) ont une importance sur le résultat. On pense en premier lieu à l'énergie du photon incident, qui, si elle est inférieure à l'énergie de la bande interdite, ne permettra pas d'exciter des transitions bandes à bandes et donc le spectre de PL sera amputé de sa partie la plus énergétique. Dans le cas d'un laser pulsé, la fréquence de répétition des impulsions laser est aussi un paramètre important. Même si la puissance de deux lasers sont identiques, la manière dont elle est délivrée dans le temps joue un rôle important. Contrairement aux laser continue, l'énergie crête des lasers impulsionnel est très importante. Un laser impulsionnel va privilégier les recombinaisons bande à bande au détriment de celles faisant intervenir les défauts, car dans une très courte période de temps l'échantillon est soumis à une puissante impulsion de lumière et les défauts seront saturés (car disponible en quantités finies). En revanche un laser continu, car sa puissance est moyennée sur le temps, sera plus adapté pour voir ces défauts. Nous avons effectué la majorité de nos mesures à basse température car à température ambiante beaucoup d'informations sont perdues (voir Figure 4.1a) et ce à cause de l'agitation thermique qui est supérieure aux énergies de liaisons de certaines quasi-particules. Sur cette figure qui représente

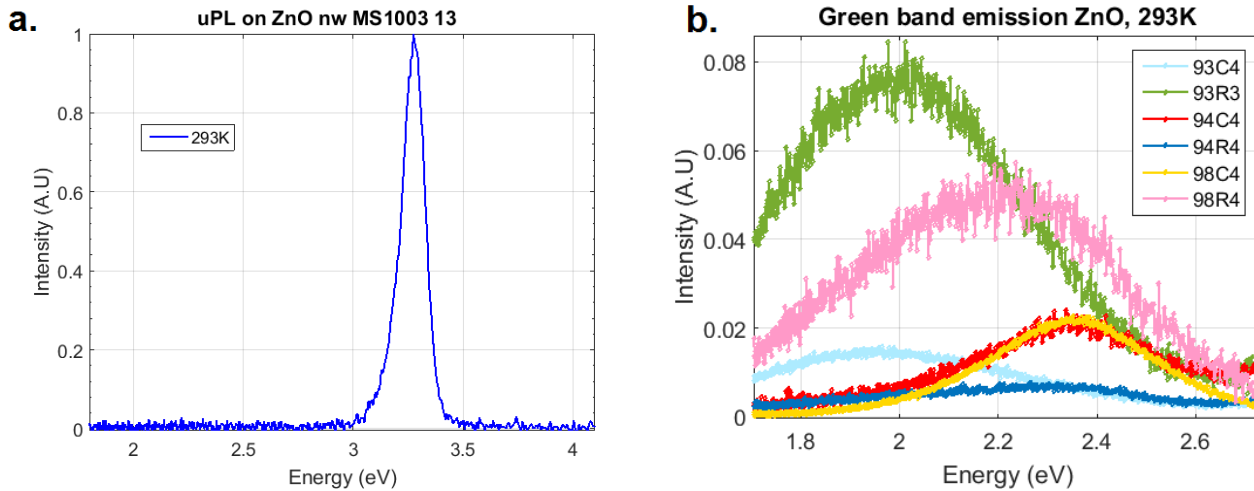


FIGURE 4.1 – **a.** Spectre de PL d'un échantillon de ZnO à température ambiante, laser impulsionnel (Troyes). Le spectre de luminescence a une largeur à mi hauteur assez importante ($FWHM = 125\text{ meV}$), à cette température on n'observe qu'un seul pic de luminescence. **b.** PL des échantillons de ZnO en couche mince à température ambiante (laser impulsionnel à 350 nm , Troyes). Zoom sur la bande "verte" de défauts. Les maximums de luminescence sont contenus entre 1.95 eV (636 nm) et 2.36 eV (525 nm).

l'intensité de la luminescence aux différentes longueurs d'onde (ici affichée en eV) suite à l'excitation d'un laser impulsionnel, on observe un seul pic de luminescence centré sur 3.274 eV (379 nm). De plus, sur ce spectre, on ne distingue pas la bande de luminescence dans le vert [78] que l'on rencontre habituellement dans le ZnO. Cela ne signifie pas qu'elle n'existe pas, mais plutôt que la puissance du laser était trop importante, ce qui fait que l'émission était saturée et négligeable comparée à l'émission de recombinaison bande à bande. De plus l'intensité de la PL diminue lorsque l'on augmente la température, ce qui nous oblige soit à augmenter la puissance du laser soit à augmenter le temps d'intégration du détecteur. Ce graphique est donc un exemple de mesure qui nous donne peu d'informations sur notre matériau, hormis que son énergie de gap correspond à celle du ZnO et la présence de luminescence qui tend à indiquer une bonne structure cristallographique.

La croissance du ZnO est généralement effectuée sur un substrat de saphir (Al_2O_3). Le saphir forme une structure hexagonale avec des atomes d'aluminium (Al) et des atomes d'oxygène (O). L'organisation de ces atomes à la surface dépend du plan de coupe qui a été choisi (voir Figure 4.2). Le plus courant est d'effectuer la croissance sur un substrat de saphir C. C'est sur ce type d'échantillon que la spectroscopie du ZnO en couche mince a été explorée [79, 80]. Or le choix du substrat de croissance n'est pas anodin et la structure du ZnO qui en découle peut être différente. Pour les substrats de saphir orientés selon R, il n'existe (à ma connaissance) que deux articles, le premier [51] est une étude détaillée de la PL, cependant le ZnO qu'ils ont étudié a été fabriqué par la méthode sol-gel alors que les nôtres l'ont été par MOCVD. Le second [82], étudie quant à lui des échantillons fabriqués par MOCVD, mais il réalise les mesures uniquement sur des échantillons ayant la même épaisseur (360 nm). Cette différence de méthodes de croissance et d'épaisseur de semiconducteur peut avoir un impact sur la PL, et c'est pourquoi nous avons procédé à une étude comparative entre deux types d'échantillons :

Les premiers sont des couches de ZnO sur un substrat de saphir orienté selon C. Ils portent les noms 93C4, 94C4 et 98C4, et le ZnO a respectivement une épaisseur de 168 nm , 662 nm et 700 nm .

Les seconds sont des couches de ZnO sur un substrat de saphir orienté selon R. Ils portent les noms 93R3, 98R4 et 94R4, et le ZnO a respectivement une épaisseur de 150 nm , 475 nm et 546 nm .

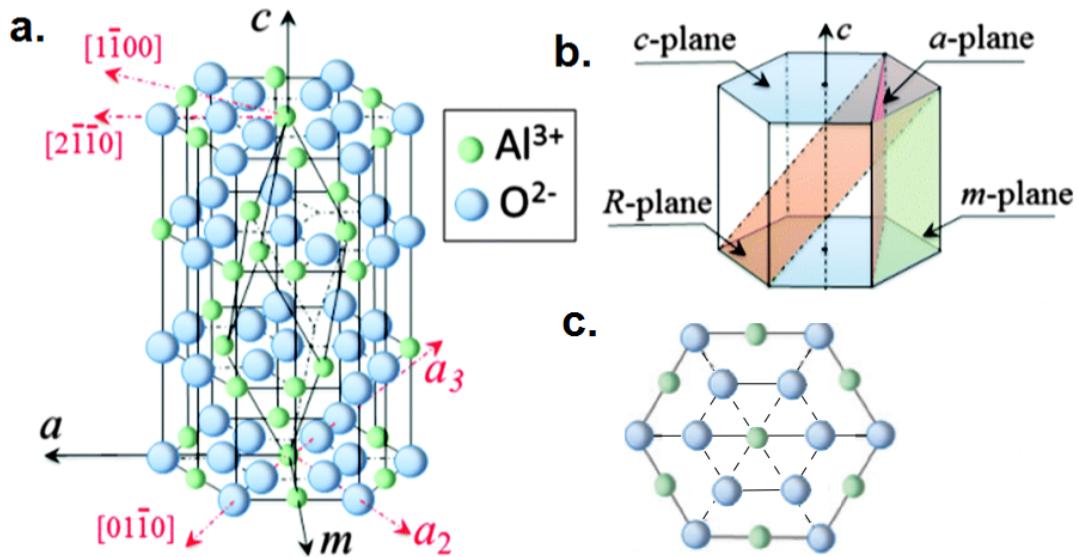


FIGURE 4.2 – **a.** Représentation 3D de la positions des atomes d’aluminium et d’oxygène dans le saphir. **b.** Selon le plan de coupe cristallographique, l’organisation des atomes à la surface sera différente. Notre étude va se focaliser sur le saphir R et C. **c.** Vue du dessus de l’agencement des atomes dans une structure hexagonale. (schéma reproduit de [81])

Nous nous sommes concentrés sur l’étude de la PL de ces échantillons, et comme précisé précédemment, nous nous sommes placés pour cela à basse température. Nous avons utilisé un montage avec cryostat possédant un système de refroidissement à l’hélium liquide, que nous avons déjà décrit dans le chapitre "Techniques expérimentales".

Sur la figure 4.3 (a et b), nous pouvons voir le spectre de PL pour tous les échantillons à 5K. L’intensité de la PL est affichée en échelle log pour mettre en évidence les pics de luminescence secondaire. Nous regarderons en détail chacun de ces spectres dans la suite du chapitre, mais pour le moment nous allons nous atteler à décrire quelles sont les principales tendances. Lorsque l’on compare la PL du laser impulsionnel à celle du laser continu, on remarque que les pics de luminescence secondaires sont proportionnellement plus intenses dans le premier cas (notamment pour l’échantillon 93C4). À l’inverse pour certains échantillons (notamment 98R4) on observe clairement deux pics de luminescence autour de 3.36 eV sur la PL du laser continu alors qu’ils sont presque indistinguables sur celle du laser impulsionnel. Les deux spectres sont en accord pour désigner le pic principal de luminescence et on a pu compiler ces résultats dans la figure 4.3c. On constate dans ce tableau que de manière générale, le maximum de PL se situe à plus haute énergie avec les échantillons sur saphir R (3.371 eV) qu’avec ceux sur substrat saphir C (3.360 eV).

À présent nous allons regarder en détail les disparités de luminescence pour les échantillons type C (93C4, 94C4, 98C4) et aussi l’évolution du spectre avec la température.

L’échantillon 93C4 présente un spectre de PL assez pauvre (voir Figure 4.4a), dans les deux mesures on n’arrive à distinguer que trois pics de luminescence (plus évident à voir sur celui du laser continu). En mesurant la différence d’énergie entre les trois pics, on s’est aperçu qu’ils étaient espacés de 72 meV . Cette valeur d’énergie est particulière car c’est l’énergie d’un phonon optique longitudinal (LO) dans le ZnO. Ce qui signifie que les pics 2 et 3 (se reporter au graphique pour savoir auxquels ils font référence)

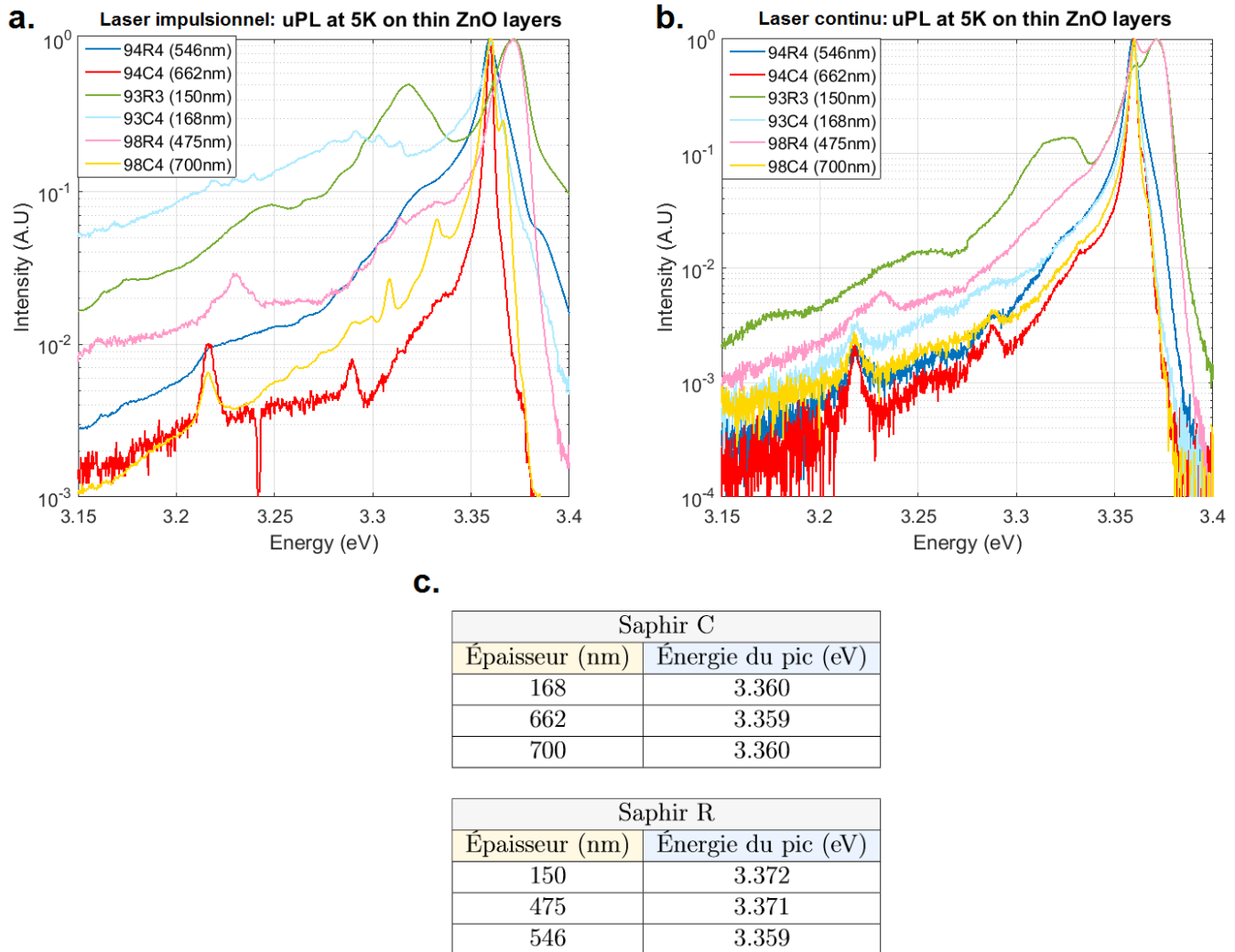


FIGURE 4.3 – Spectres de PL à 5K des échantillons de ZnO en couche mince lorsqu'ils sont excités **a.** par un laser impulsionnel **b.** par un laser continu. **c.** Tableau de l'énergie du maximum de luminescence pour chaque échantillon.

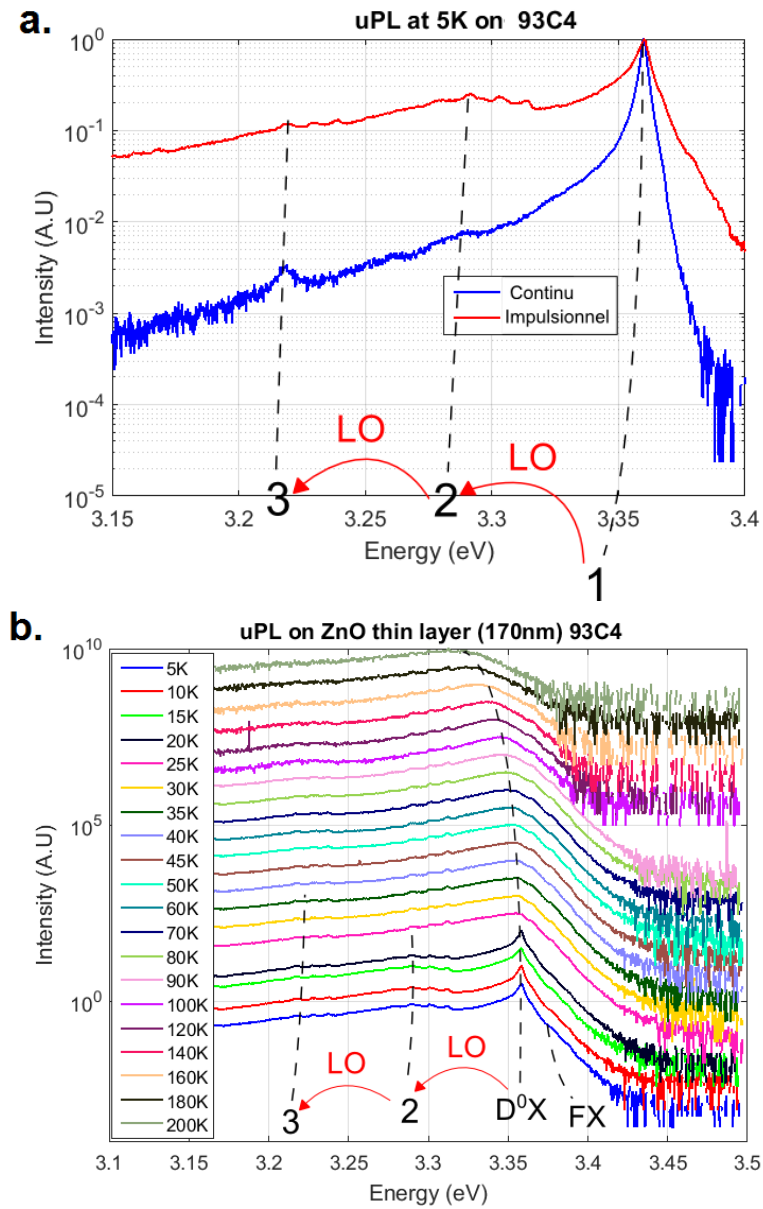


FIGURE 4.4 – **a.** Spectre de PL à 5K de l'échantillon 93C4 de ZnO lorsqu'il est excité par un laser impulsionnel ou un laser continu. **b.** Spectre de PL en fonction de la température (laser impulsionnel).

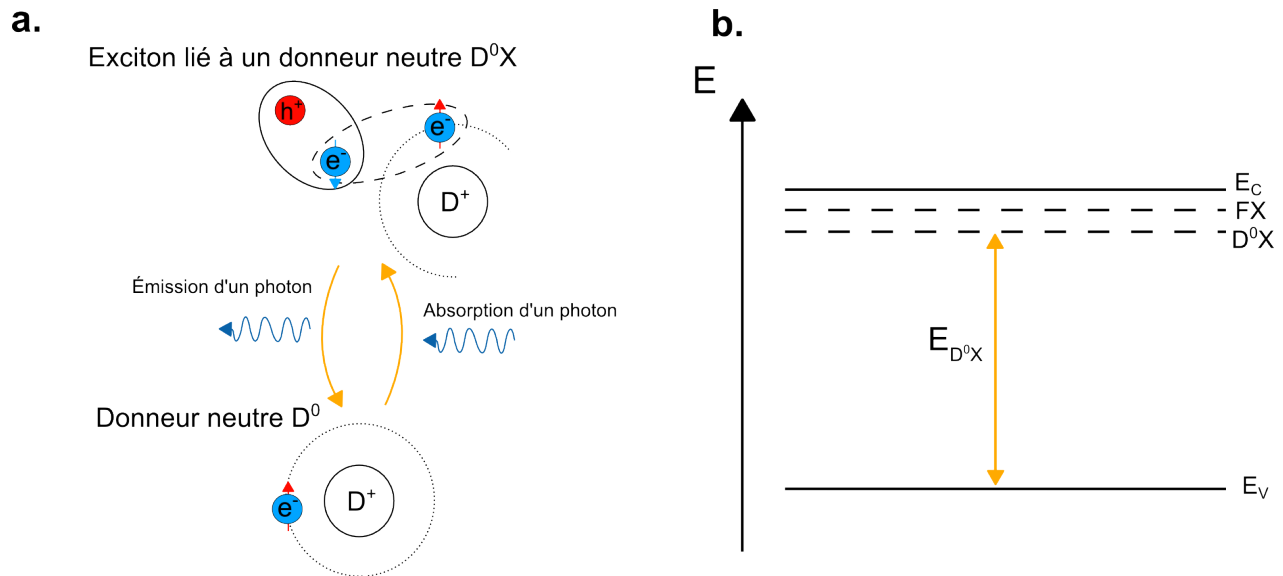


FIGURE 4.5 – **a.** Schéma de l'association d'un donneur en électron D^0 avec un exciton. Lors de la recombinaison, un photon d'énergie E_{D^0X} est émis. **b.** Il a une énergie inférieure à celle d'un exciton libre E_{FX} .

sont des répliques du premier pic qui font intervenir des phonons. Les pics 2 et 3 présentent des oscillations qui ne sont pas physiques, cette perturbation provient du spectromètre et apparaît uniquement lorsque l'intensité de la PL est très faible. Cet échantillon était le moins luminescent de ceux que nous avons étudié. Nous ne ferons cependant pas de comparaison d'intensité de PL entre les échantillons, car l'intensité varie en fonction de la position. Pour avoir des informations pertinentes, il faudrait effectuer de multiples mesures à différents endroits de l'échantillon. C'est pourquoi toutes nos courbes sont normalisées par le pic avec le maximum de luminescence.

Nous avons effectué des mesures du spectre en fonction de la température $T = [5, 200K]$ (voir Figure 4.4b), sur ce graphique les courbes ont été décalées en ordonnée pour permettre une lecture plus aisée. En conséquence, le graphique permet de comparer l'intensité relative des pics entre eux, mais ne donne pas d'information sur l'évolution de l'intensité de la PL avec la température. Pour information nous avons noté que l'intensité de la PL était toujours maximale à basse température, puis diminuait progressivement au fur et à mesure que l'on réchauffait le cryostat.

Pour identifier l'origine de ces pics de PL, nous allons devoir comparer nos résultats avec des études précédentes sur le ZnO.

Dans la littérature on trouve couramment des excitons associés à des donneurs neutres (D^0X) ou ionisés (D^+X). Ce sont des excitons qui ont une énergie réduite suite à leur association avec un électron (ou trou) d'un donneur (ou un accepteur) (voir Figure 4.5). Dans le cas présent l'énergie du pic ($3.360 eV$) et sa forte intensité sont plus en accord avec l'hypothèse d'une émission D^0X . Pour nous permettre d'interpréter plus facilement l'origine des pics de PL, nous avons compilé dans le tableau 4.1, les résultats d'une précédente étude sur le ZnO. Par exemple dans le cas présent au vu de la position du pic 1, on peut en déduire qu'il provient des excitons liés à des impuretés d'aluminium (D^0X). Il n'est pas très surprenant de trouver cet élément chimique dans notre couche de ZnO étant donné que le substrat de saphir (Al_2O_3) en possède en grande quantité. Il est très probable que lors de la croissance, des atomes d'aluminium aient migré dans le ZnO.

On peut noter également la présence d'un pic très discret à droite du pic 1, il se trouve à une énergie de $3.377 eV$, ce qui correspond à un exciton libre (FX). Il sera plus visible sur les autres échantillons.

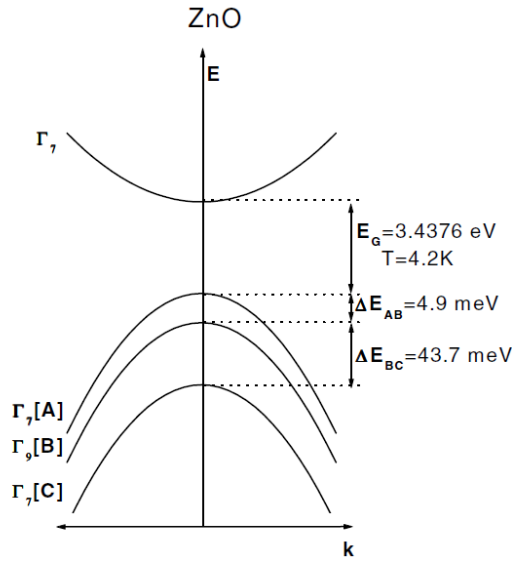


FIGURE 4.6 – Structure de la bande de valence du ZnO sous forme hexagonal. Elle se divise en trois bande (A,B et C). Suivant de quelle bande proviennent les excitons, la position de la raie de PL peut être décalée (de 4.9 meV ou de 48.6 meV). (image extraite de [42])

Dans le ZnO on trouve généralement des pics de luminescence associés avec un exciton libre (FX) [83] qui peuvent être de trois sortes FX_A , FX_B et FX_C . À cause du couplage spin-orbite, le ZnO hexagonal possède une bande de valence qui est divisée en 3, elles sont nommées A, B et C (voir Figure 4.6). Ce schéma de la structure de bande du ZnO indique qu'en plus d'une énergie de bande interdite de E_g vient s'ajouter une petite quantité d'énergie en fonction de la bande de valence considérée. Les bandes de valence A-B sont espacées de 4.9 meV et les bandes B-C de 43.7 meV . Ainsi lorsque l'on parle d'exciton il faut aussi définir la bande de valence dont elle provient. Dans notre cas nous n'avons observé que les pics de PL en provenance de la bande de valence A, donc nous simplifierons l'écriture en omettant d'indiquer la bande de valence lors de la description de l'origine des pics.

Origine des pics de PL (énergie en eV)					
	D^+X	D^0X	TES	$D^0X - LO$	TES-LO
Al	3.3726	3.3608	3.322	3.2888	3.25
Ga	3.3718	3.3598	3.3177	3.2878	3.2457
In	3.3674	3.3567	3.3061	3.2847	3.2341
FX	3.376		FX-LO	3.304	

TABLE 4.1 – Tableau récapitulatif des énergies de luminescence du ZnO avec leur origine. Ce tableau a été fabriqué à partir des données de l'article de Meyer *et al.* [42].

Pour l'échantillon 94C4 (voir Figure 4.7a), on observe cette fois ci jusqu'à 6 pics de luminescence. De la même manière qu'auparavant, certains d'entre eux (pic 5 et 6) peuvent être associés à des répliques phonons du pic principal (pic 3 dans ce cas) à cause de l'énergie qui les sépare. À la différence de précédemment on observe trois pics à une énergie proche de celle du gap (1, 2 et 3). Il est probable que ces pics soient en réalité causés par des recombinaisons d'excitons libres (pour le pic 1) et des recombinaisons d'excitons liées à des donneurs ionisés (pic 2) et neutres (pic 3). Quant à l'évolution du

spectre en fonction de la température (voir Figure 4.7) on observe deux tendances contraires. Dans le premier cas (représenté par les flèches rouges), la luminescence décroît avec la température, après 80K les répliques phonons ne se distinguent plus de l'émission environnante. À l'inverse pour le second cas (flèches bleues), avec l'augmentation de la température nous sommes en mesure d'observer deux autres pics (7 et 8) à partir de $T = 70 K$ et ce jusqu'à $120 K$, température à partir de laquelle les pics de luminescence deviennent très larges et où il est difficile de distinguer l'origine des contributions. Ces pics ont des énergies qui font penser qu'ils proviennent de répliques phonons LO de l'exciton libre FX. Par exemple à $T = 100 K$ nous avons $E_{FX} = 3.367 eV$, $E_7 = 3.305 eV$ et $E_8 = 3.228 eV$, ce qui nous donne une différence d'énergie de $E_7 - E_{FX} = 62 meV$ et $E_8 - E_{FX} = 139 meV$. Comme nous l'avons vu dans le chapitre "Considérations théoriques", la différence d'énergie entre un pic et sa $n^{ième}$ réplique phonon varie avec la température selon la formule :

$$\Delta E_n = E_n - E_0 = -n\hbar\omega_{ph} + \left(L_n + \frac{1}{2}\right) k_B T$$

avec L_n des constantes déterminées théoriquement ($L_1 = 1$ et $L_2 = 0$) et $\hbar\omega_{ph} = 72 meV$ pour le ZnO. Théoriquement, en se plaçant à une température de $T = 100 K$, les répliques phonons devraient être espacées de $E_{FX-LO} - E_{FX} = 61.1 meV$ et $E_{FX-2LO} - E_{FX} = 138 meV$. Ces différences d'énergies sont très proches de celles trouvées expérimentalement donc on peut en déduire que ces pics sont bien des répliques phonons de FX.

L'échantillon 98C4, qui est aussi le plus épais des 3 avec une épaisseur de $700 nm$, présente le spectre de luminescence le plus complet (voir Figure 4.8). En observant un échantillon avec plus de matière (plus épais) on s'attend à ce qu'il y ait une plus grande quantité de défauts qui puissent luminescer et donc que la PL soit plus détaillée. Le spectre possède 8 pics de luminescence à 5K, dont deux d'entre eux sont seulement visibles avec le laser impulsif. Comme précédemment, les trois pics à plus haute énergie peuvent être assimilés aux excitons libre FX (pic 1), aux excitons liés à des donneurs ionisés D^+X (pic 2) et à des donneurs neutres D^0X (pic 3). Le pic D^0X est suffisamment intense pour qu'on puisse observer un pic de luminescence à une énergie de $E_{D^0X} - 3E_{LO}$. Avec l'augmentation de la température, l'intensité relative du pic FX augmente au détriment des excitons liés. Cela peut être interprété par le fait que l'élévation de la température favorise la dissociation des liaisons (à partir de 120K, l'intensité de FX devient alors égale à celle de D^0X). De la même manière que pour l'échantillon 94C4 on voit que des répliques phonons de FX apparaissent avec la température dans la gamme $T = [60 K, 160 K]$.

Maintenant nous allons regarder les spectres de PL des échantillons sur substrat saphir type R. De manière générale ils ne possèdent pas le niveau de complexité de ceux que nous avons vu précédemment, mais l'interprétation de l'origine des pics n'en est pas moins difficile. Par exemple pour l'échantillon 93R3 (voir Figure 4.9a), les pics d'émission sont bien plus larges que précédemment (FWHM $\sim 13 meV$). Le premier pic a une énergie de $3.37 eV$ ce qui semble indiquer qu'il provient d'un exciton lié à un donneur ionisé, qui peut soit être du gallium soit de l'aluminium, mais comme le Ga n'est pas utilisé au cours de la fabrication, il est plus probable que ce soit des atomes d'aluminium qui en soient responsables. Le second pic est bien plus visible sur les mesures avec le laser continu, et a une énergie de $3.359 eV$, ce qui correspond à un exciton associé à un donneur neutre (D^0X). Quant au troisième pic, il est très large (FWHM = $19 meV$) et est localisé à $3.317 meV$. L'article [51] qui traite lui aussi de la PL sur du ZnO sur substrat de saphir R, possède un spectre très similaire au notre. Cependant dans notre cas les pics 2 et 3 sont trop proches ($43 meV$) pour faire penser à une réplique phonon TO ($47 meV$). Nous pensons plutôt que le pic 3 provient des TES (acronyme de Two Electron Satellite) correspondant à la raie $D^0X(Al)$. Les TES sont des événements à corps multiples associés à l'effet Auger. La recombinaison radiative fait alors intervenir un second électron qui est transféré dans un état excité. Cela va donc réduire l'énergie

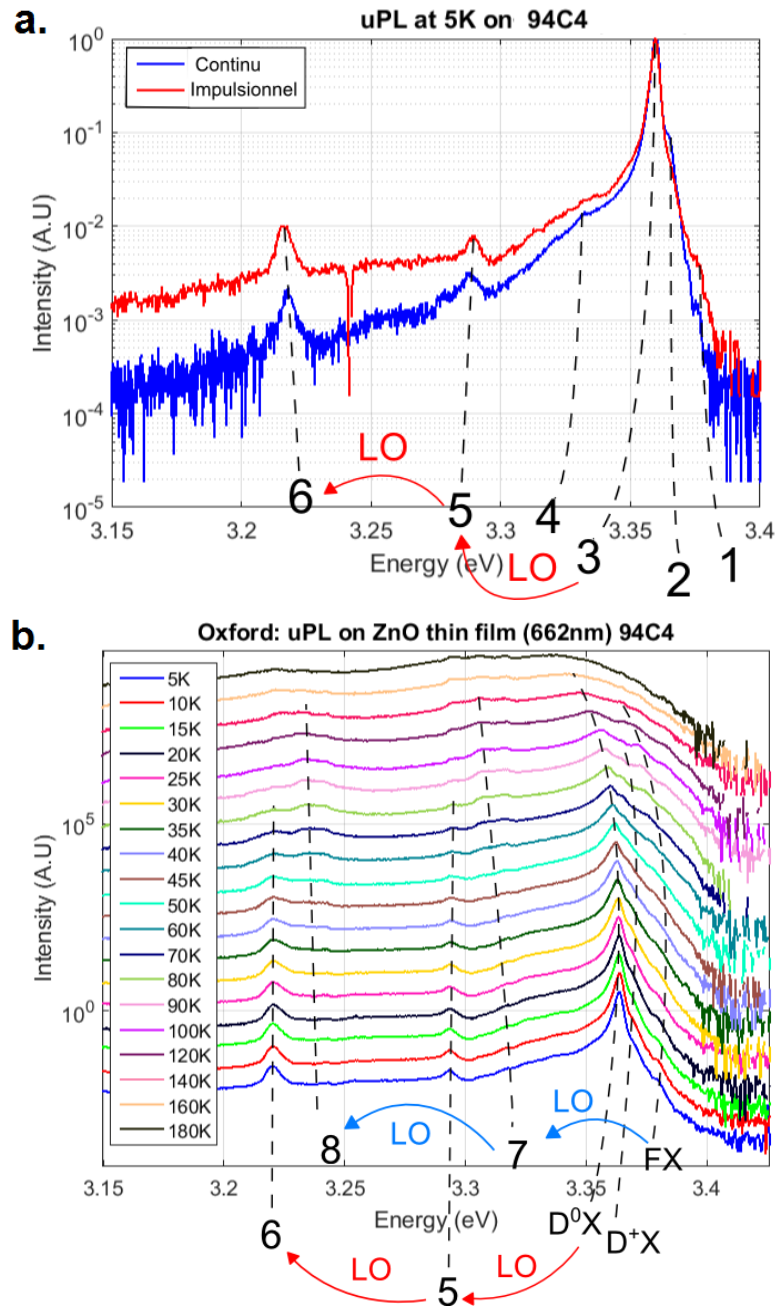


FIGURE 4.7 – **a.** Spectre de PL à 5K de l'échantillon 94C4 de ZnO lorsqu'il est excité par un laser impulsionnel ou un laser continu. **b.** Spectre de PL en fonction de la température (laser impulsionnel).

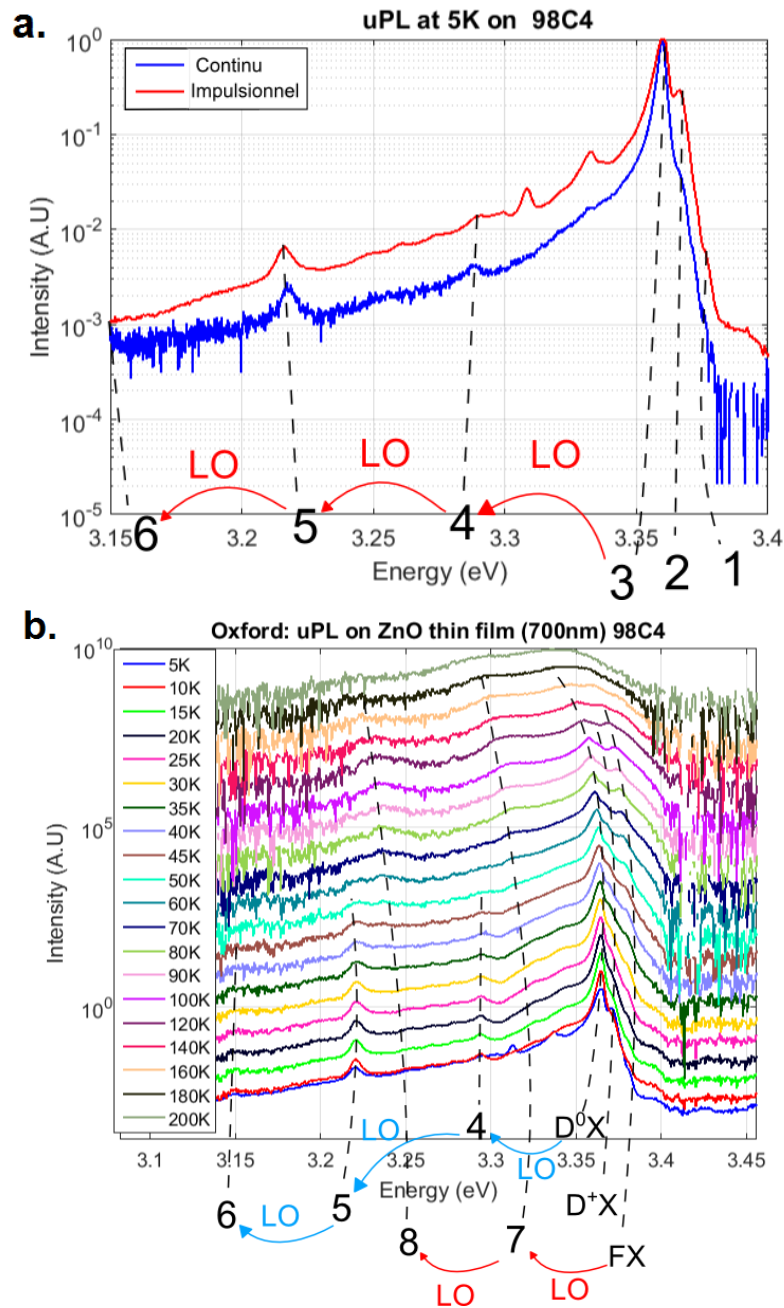


FIGURE 4.8 – **a.** Spectre de PL à 5K de l'échantillon 98C4 de ZnO lorsqu'il est excité par un laser impulsionnel ou un laser continu . **b.** Spectre de PL en fonction de la température (laser impulsionnel).

du photon émis suite à la recombinaison, les TES sont connus pour occuper une place importante dans les voies de désexcitation des D^0X [84]. On peut observer d'ailleurs sur la 4.9b, des répliques phonons de ce TES. Enfin autour de 3.40 eV on distingue un faible pic de PL, et au vu de l'énergie de celui-ci, cela semble correspondre à une recombinaison bande à bande de porteurs (c'est à dire d'énergie E_g). Ce spectre et son évolution avec la température est similaire à ce qui a été trouvé par Kim *et al.* [85]. À basse température, le pic D^0X est le plus intense et on observe de nombreuses répliques phonons de celui-ci. En revanche dans notre cas nous avons pu remarquer uniquement la présence de phonons LO. Ensuite en augmentant la température, les pics d'émissions s'élargissent et l'ensemble de la PL redshift, ce qui est également ce que nous constatons avec nos échantillons.

Pour l'échantillon 94R4 (voir Figure 4.10) nous observons un spectre assez semblable, avec les mêmes pics que précédemment. À la différence près que les répliques phonons sont associées à D^0X au lieu de TES. L'intensité des TES est d'ailleurs bien moins marquée sur cet échantillon.

L'échantillon 98R4 (voir Figure 4.11) est en revanche assez différent des deux précédents. Premièrement on n'observe pas d'exciton libre FX, ensuite la raie D^+X est présente et en plus c'est la plus intense du spectre. Le pic 3 possède une énergie de $\sim 3.332\text{ eV}$, ce qui ne correspond à aucun des cas mentionnés dans la tableau 4.1. Il est peu marqué avec les mesures avec un laser continu et avec un laser impulsionnel, il semble qu'il comporte des perturbations (oscillations) liées à l'instrumentation ce qui complique d'autant plus l'interprétation des données. Quant aux pics 4 et 5 ils sont séparés d'une énergie de 72 meV , ce qui indique la présence de phonons LO, mais la position du pic 4 (3.232 eV) est étonnante. D'après le tableau cela correspondrait à un TES-LO lié à des atomes d'indium (In), mais nous n'observons pas le TES (In) ni de D^0X ou de D^+X d'indium, ce qui rend cette hypothèse peu probable.

Pour résumer les résultats, un tableau récapitulation de la position des différentes raies d'émission dont nous avons déterminé l'origine est disponible (voir tableau 4.2).

Enfin, pour chacun des échantillons précédemment étudiés, nous avons tracé la position du maximum de PL en fonction de la température (voir Figure 4.12). Le graphique inclut pour chaque courbe une courbe de tendance de Varshni qui a été obtenu à partir de cette équation :

$$E_g(T) = E_g(T = 0K) - \frac{\alpha T^2}{\beta - T}$$

Avec α et β deux constantes dont les valeurs sont déterminées lors du fit. Cette équation est communément employée pour modéliser les variations du gap du semiconducteur en fonction de la température [75].

Un tableau récapitulatif des valeurs utilisées pour le fit est disponible sur la Figure 4.12b. On constate que β se situe entre 200K et 1000K. Les valeurs trouvées dans la littérature sont assez disparates, pour certains la valeur β est en réalité la température de Debye θ_D [86] [87], ce qui équivaut à dire que $\beta \sim \theta_D = 399.5K$ [88]. Pour d'autres les valeurs obtenues pour les fit sont beaucoup plus élevées ; 1050K pour [89], 2350K pour [90] ou encore 4900K (pour le saphir orienté selon R) [51]. Nos valeurs de β et α sont par conséquent cohérentes avec les valeurs de la littérature.

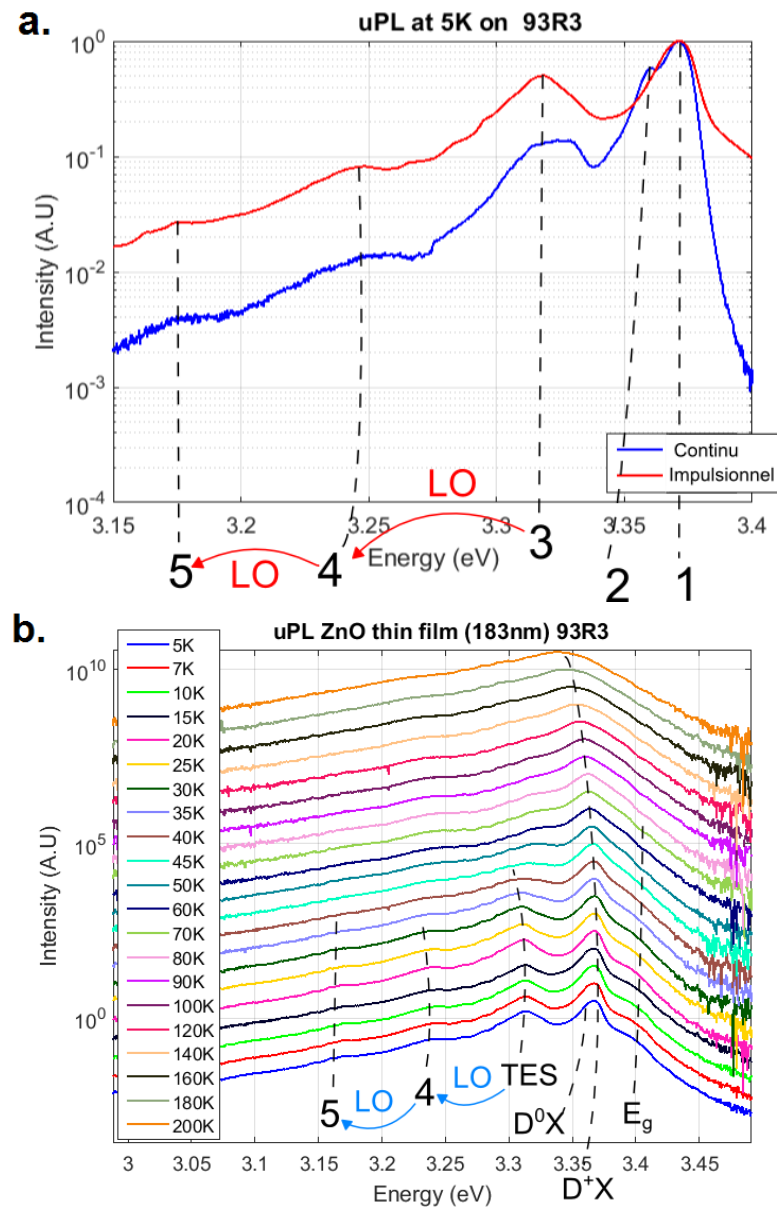


FIGURE 4.9 – **a.** Spectre de PL à 5K de l'échantillon 93R3 de ZnO lorsqu'il est excité par un laser impulsionnel ou un laser continu. **b.** Spectre de PL en fonction de la température (laser impulsionnel).

	Saphir R			Saphir C		
	93R3	94R4	98R4	93C4	94C4	98C4
FX	/	/	/	/	3.375 eV	3.376 eV
D^+X	3.372 eV	/	3.372eV	/	3.371 eV et 3.365 eV	3.366 eV
D^0X	3.359 eV	3.359 eV	3.361 eV	3.360 eV	3.359 eV	3.360 eV
$D^0X - LO$	/	3.289 eV	/	3.29 eV	3.289 eV	3.29 eV
$D^0X - 2LO$	/	3.216 eV	/	3.218 eV	3.217 eV	3.216 eV
$D^0X - 3LO$	/	/	/	/	/	3.144 eV

TABLE 4.2 – Tableau de la position en énergie des différentes raies de photoluminescence à 5K.

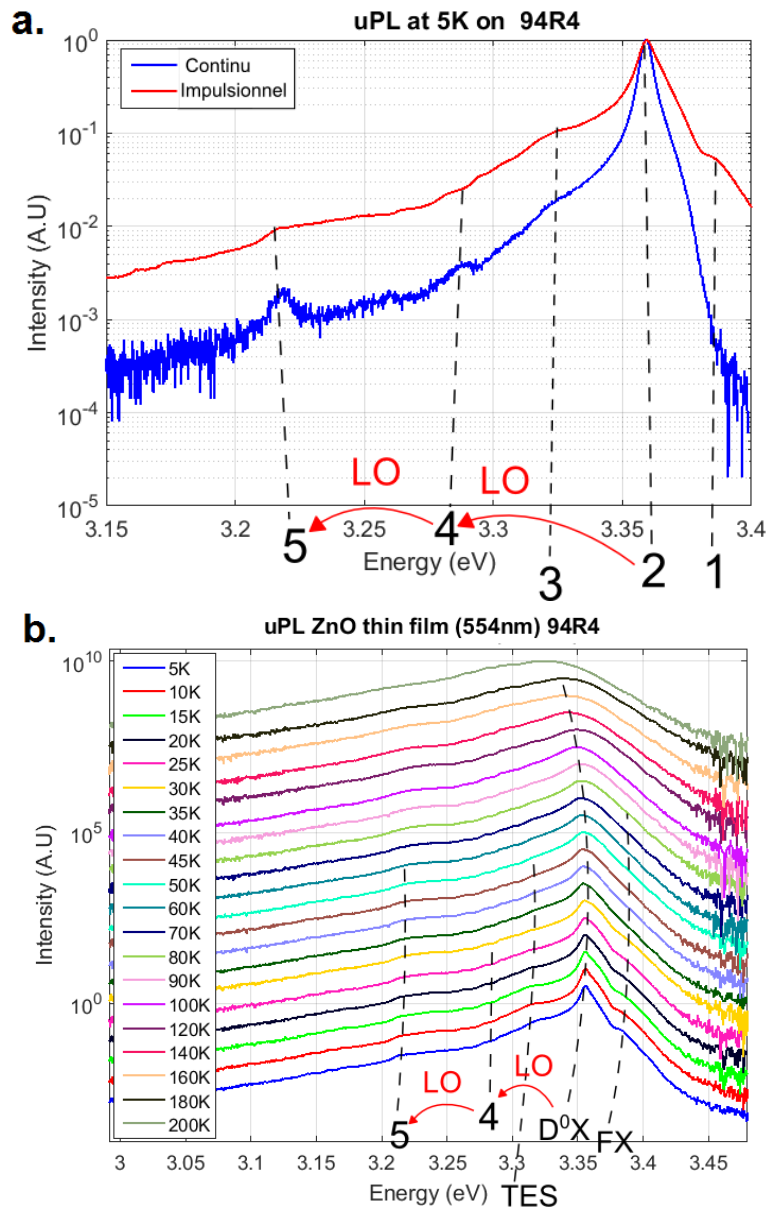


FIGURE 4.10 – **a.** Spectre de PL à 5K de l'échantillon 94R4 de ZnO lorsqu'il est excité par un laser impulsionnel ou un laser continu. **b.** Spectre de PL en fonction de la température (laser impulsionnel).

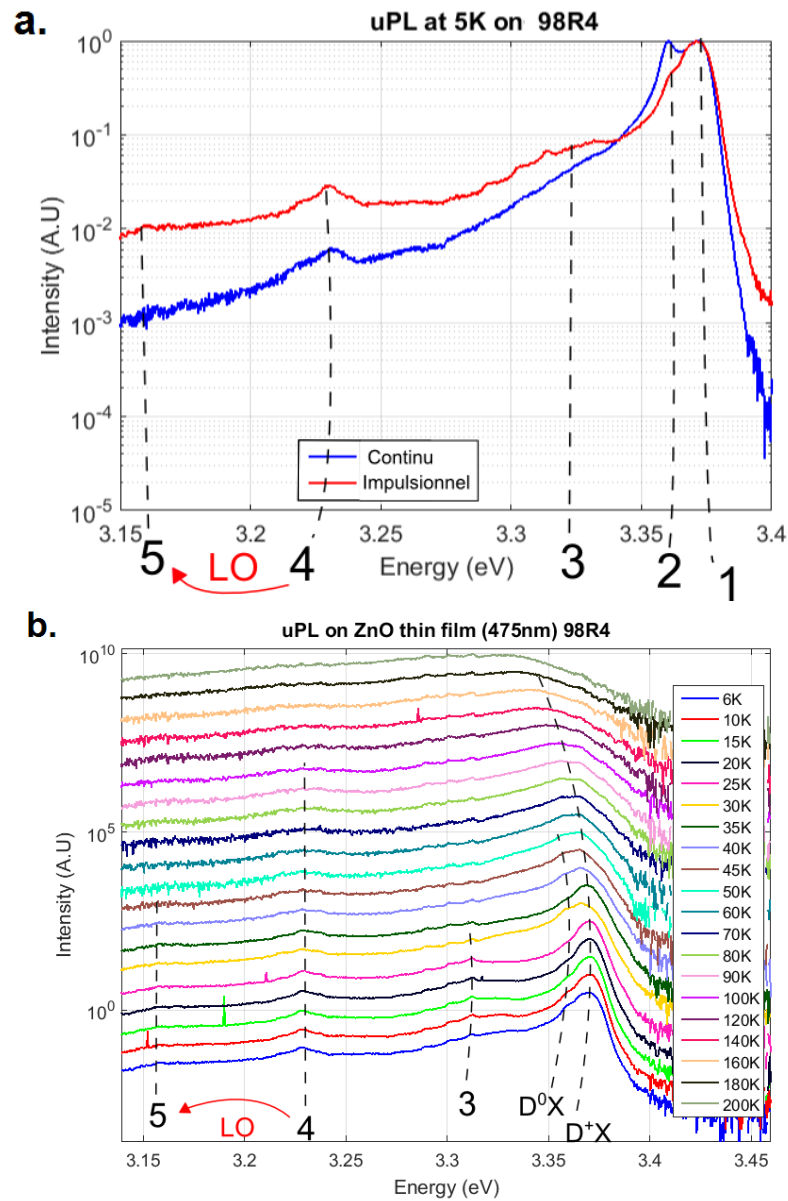
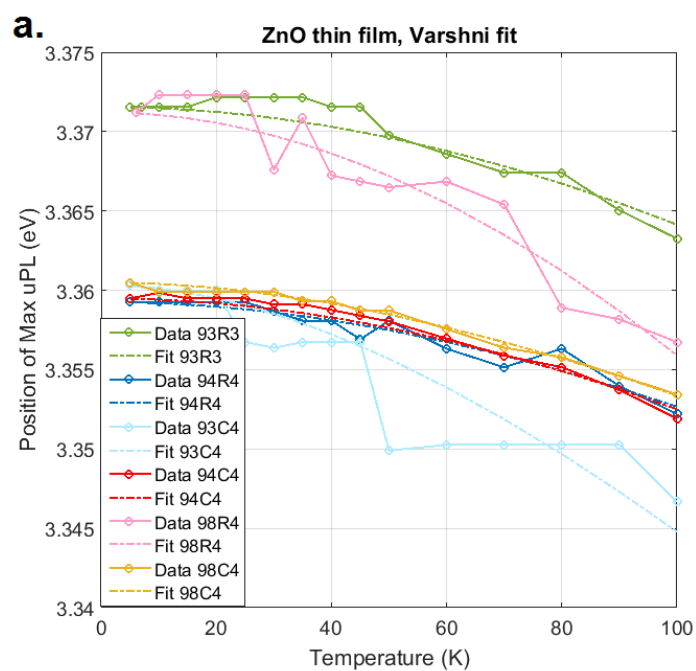


FIGURE 4.11 – **a.** Spectre de PL à 5K de l'échantillon 98R4 de ZnO lorsqu'il est excité par un laser impulsionnel ou un laser continu. **b.** Spectre de PL en fonction de la température (laser impulsionnel).



b.

	Fit de Varshni					
	Substrat C			Substrat R		
Constantes	93C4	94C4	98C4	93R3	94R4	98R4
α (meV/K)	0.47	0.6	0.3	0.8	0.47	1.59
β (K)	211	814	321	987	592	942

FIGURE 4.12 – **a.** Position du maximum de PL (en eV) en fonction de la température pour tous les échantillons en ZnO en couche mince. Avec le fit de Varshni correspondant pour chaque. **b.** Tableau récapitulatif des valeurs obtenues suite aux fits de Varshni.

4.1.2 Nanofils de ZnO

À présent, nous allons nous intéresser aux nanofils de ZnO. C'est avec ces nanofils que nous avons fabriqué nos photodétecteurs, alors leur caractérisation peut nous donner des informations précieuses sur leurs propriétés. Dans un premier temps nous avons effectué des mesures à température ambiante dans l'air et dans le vide. Dans la littérature il est fortement mis en avant que l'interaction entre la surface du nanofil et son environnement occupe une place prépondérante dans son comportement électrique. Nous avons voulu déterminer si cela en était de même en ce qui concerne les propriétés optiques. La figure 4.13a présente le spectre de PL des nanofils de ZnO dans le vide et sous une atmosphère d'air. On constate que les deux courbes ont une forme très semblable avec chacun un pic principal à 378nm (3.28 eV) un épaulement à 384nm (3.228 eV), les intensités relatives de ces deux pics sont similaires. La seule différence notable est que l'intensité de la PL qui est plus faible dans l'air de 30%. Nous avons refait ces mesures à plusieurs valeurs de puissance optique incidente (voir figure 4.13) et nous avons représenté l'intensité du pic de luminescence principal en fonction de la puissance optique. Nous constatons que les points forment des courbes quasiment linéaires. Pour nous en assurer nous avons réalisé une courbe de tendance en utilisant l'équation :

$$I_{PL} = aP_{exc}^b + c$$

Avec a , b et c des constantes. La courbe est de moins en moins linéaire, à mesure que le coefficient b s'éloigne de 1. Dans le cas de la mesure dans le vide on obtient $b = 1.15$ et dans l'air on obtient $b = 1.25$. Ceci tend à penser que dans l'air il y a plus d'effets non linéaires, c'est à dire que d'autres voies de désexcitations sont possibles que celle du pic principal de PL. Et que l'intensité relative de ces pics de luminescence varie en fonction de la puissance optique. Leurs origines peuvent être multiples, mais ils peuvent provenir de recombinaisons faisant intervenir des bi-excitons.

Ensuite, de la même manière que pour les mesures sur le ZnO en couche mince, nous avons réalisé des mesures en fonction de la température (laser impulsif uniquement). Les figures 4.14a et b présente une structure très semblable à celle que nous avons rencontré pour l'échantillon 94C4, ce qui peut s'expliquer par le fait que les nanofils ont eux aussi été fabriqué sur un substrat de saphir orienté selon C [91]. On retrouve des excitons liés à des donneurs, ainsi que des répliques phonons (flèches bleues). En mesurant l'intensité relative de ces pics on est en mesure d'obtenir la valeur du paramètre de Huang-Rhys S (que nous avons déjà vu dans le chapitre "Considérations théoriques")

$$I_n \propto e^{-S} \frac{S^n}{n!}$$

avec n le nombre de phonons impliqués. Nous obtenons des valeurs de S de 0.005, 0.08 et 0.17 pour respectivement $n = 1$, $n = 2$ et $n = 3$. Bien que ces valeurs diffèrent selon la réplique phonon et en moyenne on obtient une valeur de $\langle S \rangle = 0.085$. Cette valeur est proche de celle trouvée pour du ZnO massif de $S = 0.058$ dans l'article [48]. Nous avons effectué le même type de calcul pour les autres échantillons disposant de répliques phonons LO (voir Tableau 4.3). Nous constatons que les valeurs sont très proches pour tous les échantillons, hormis pour l'échantillon 93C3, le moins épais, qui possède un paramètre S plus grand. Ce qui semble indiquer que le couplage exciton-phonon est plus important dans cet échantillon.

Comme pour les échantillons précédents, on observe des répliques phonons (LO) de l'exciton libre FX. On observe sur le spectre un pic à 3.366 eV ce qui pourrait correspondre à la présence de $D^+X(In)$, ce qui tend à penser qu'il y a bien des atomes d'indium dans notre matériau. Cependant après consultation de l'équipe ayant réalisé les nanofils, aucun produit chimique contenant de l'indium est utilisé dans la croissance. Cette contamination est donc peu probable. La courbe de l'évolution avec la température

Échantillon	$\langle S \rangle$
93C4	0.500
94C4	0.079
98C4	0.065
94R4	0.081
Nanofils	0.085

TABLE 4.3 – Tableau de la valeur moyenne du paramètre de Huang-Rhys $\langle S \rangle$ pour les échantillons où les répliques phonons LO du pic D^0X sont visibles. Hormis pour l'échantillon 93C4 qui présente une valeur sensiblement supérieure, toutes les autres valeurs sont proches de 0.08.

(voir Figure 4.15), est elle aussi très semblable. Le fit de Varshni donne les valeurs $\alpha = 0.39 \text{ meV.K}^{-1}$ et $\beta = 874 \text{ K}$ ce qui reste dans la gamme de ce que nous avons trouvé précédemment. β qui nous sert de paramètre est sensé, selon certain article [87], être proportionnel à la température de Debye du matériau. Dans ce cas l'échantillon qui présente les meilleures caractéristique serait 98C4 (avec $\beta = 321 \text{ K}$) car il s'approche le plus de la valeur de la température de Debye ($\Theta_D = 399.5 \text{ K}$). En revanche il semble qu'aucune tendance particulière ne se dégage de l'évolution de α et β en fonction de l'épaisseur du ZnO ou de l'orientation du substrat.

Ces différentes mesures de photoluminescence ont permis de confirmer que nos échantillons sont dopés n . Nous avons pu également constater que les nanofils présentent une bonne qualité cristallographique (à cause de la présence des interactions entre les excitons et de multiples phonons). Cette interaction est plus nette pour les échantillons sur substrat C et on constate également que l'épaisseur du film de ZnO est un paramètre important pour les voir apparaître. Plus le film est épais plus le spectre d'émission est détaillé et nous a permis de mettre en évidence la présence de dopants. Cela peut s'expliquer intuitivement par le fait d'une quantité plus importante de matériau permet d'avoir un signal plus important et donc de distinguer plus aisément les raies d'émissions de faibles intensité. De manière générale la photoluminescence de nos échantillons est riche en raies d'émission. Il est revanche difficile de statuer si cela aura un impact positif ou négatif sur les propriétés électriques de nos nanofils. Cette question devra être élucidé par des opto-électroniques que nous verront par la suite.

4.2 Temps de vie

4.2.1 Couches minces de ZnO

Nous avons réalisé des mesures de temps de vie sur les échantillons précédents pour en apprendre plus sur la dynamique des porteurs. Nous avons débuté les mesures à basses températures (5K) pour maximiser l'intensité du signal reçu, puis nous avons recommencé les mesures à plus haute température (jusqu'à 90 K), température après laquelle le signal est trop faible pour se détacher du bruit et ce malgré des temps d'intégration de plusieurs minutes. Sur la figure 4.16, on voit la dynamique temporelle de désexcitation des échantillons à 5K. On peut noter tout d'abord que les deux échantillons ayant les couches de ZnO les plus fines 93C4 (168nm) et 93R3 (150nm) ont les temps de vie les plus courts (environ 50 ps). Et inversement pour les couches les plus épaisses 98C4 (700nm) et 98R4 (475nm) les temps de vie sont de l'ordre de la centaine de ps. Pour réaliser des courbes de tendance nous avons utilisé l'équation d'une gaussienne (celle du laser) convoluée avec une exponentielle décroissante (qui

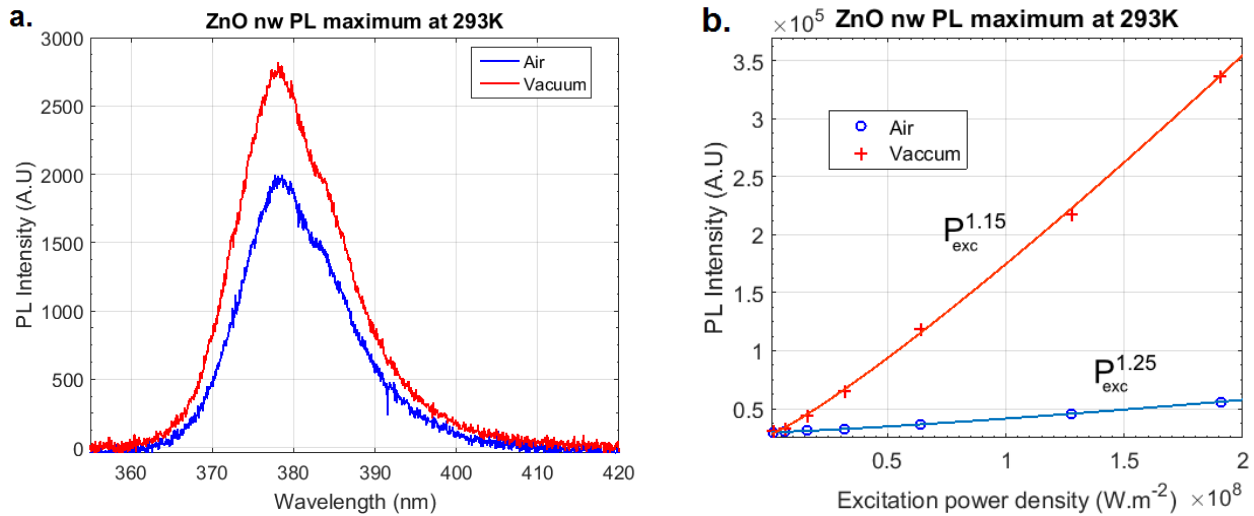
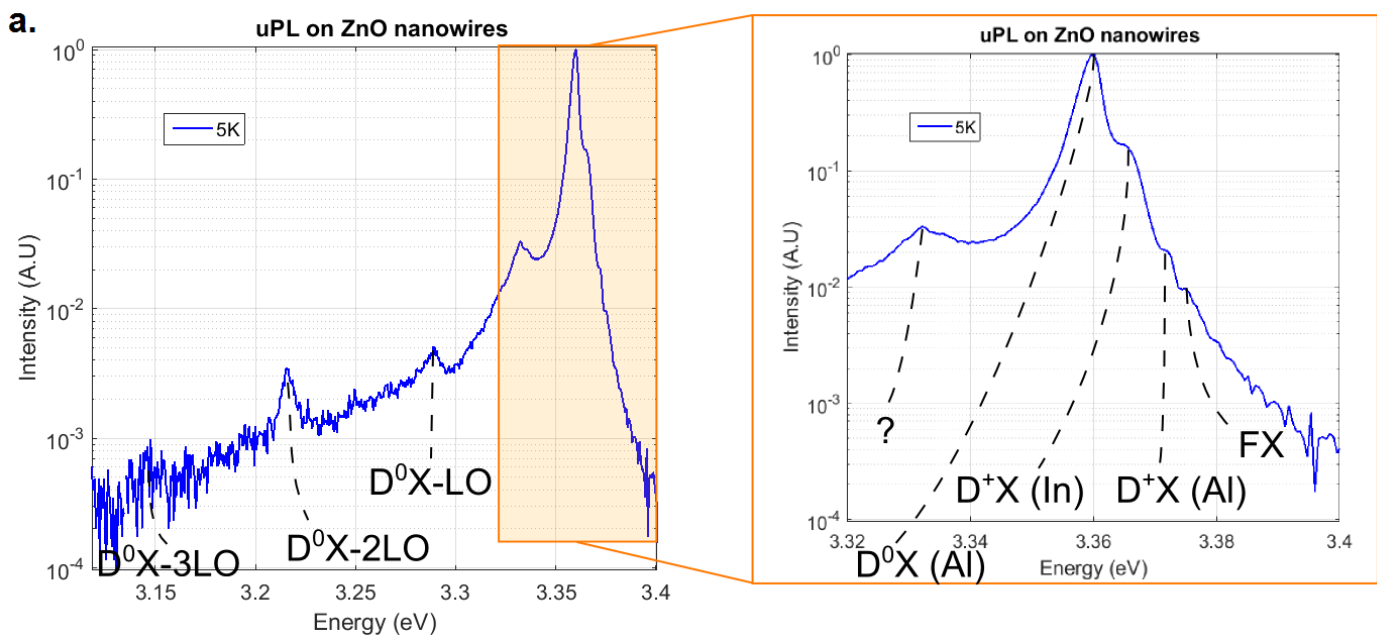


FIGURE 4.13 – **a.** Spectre de PL de nanofils de ZnO dans le vide et sous atmosphère ambiante. **b.** Variation de l'intensité maximale de la PL de nanofil en fonction de la densité de puissance optique incidente P_{exc} , dans l'air et dans le vide. Le fit l'utilise l'équation $I_{PL} = aP_{exc}^b + c$.



b.

Énergie du pic (eV)	Origine
3.375	FX
3.372	$D^+X(Al)$
3.366	$D^+X(In)$
3.36	$D^0X(Al)$
3.332	?
3.289	$D^0X(Al) - LO$
3.216	$D^0X(Al) - 2LO$
3.146	$D^0X(Al) - 3LO$

FIGURE 4.14 – **a.** Spectre de PL de nanofils de ZnO dans le vide à $T = 5 K$. Il présente de nombreux pics de luminescence **b.** Tableau de la position des pics et de leur origine supposée.

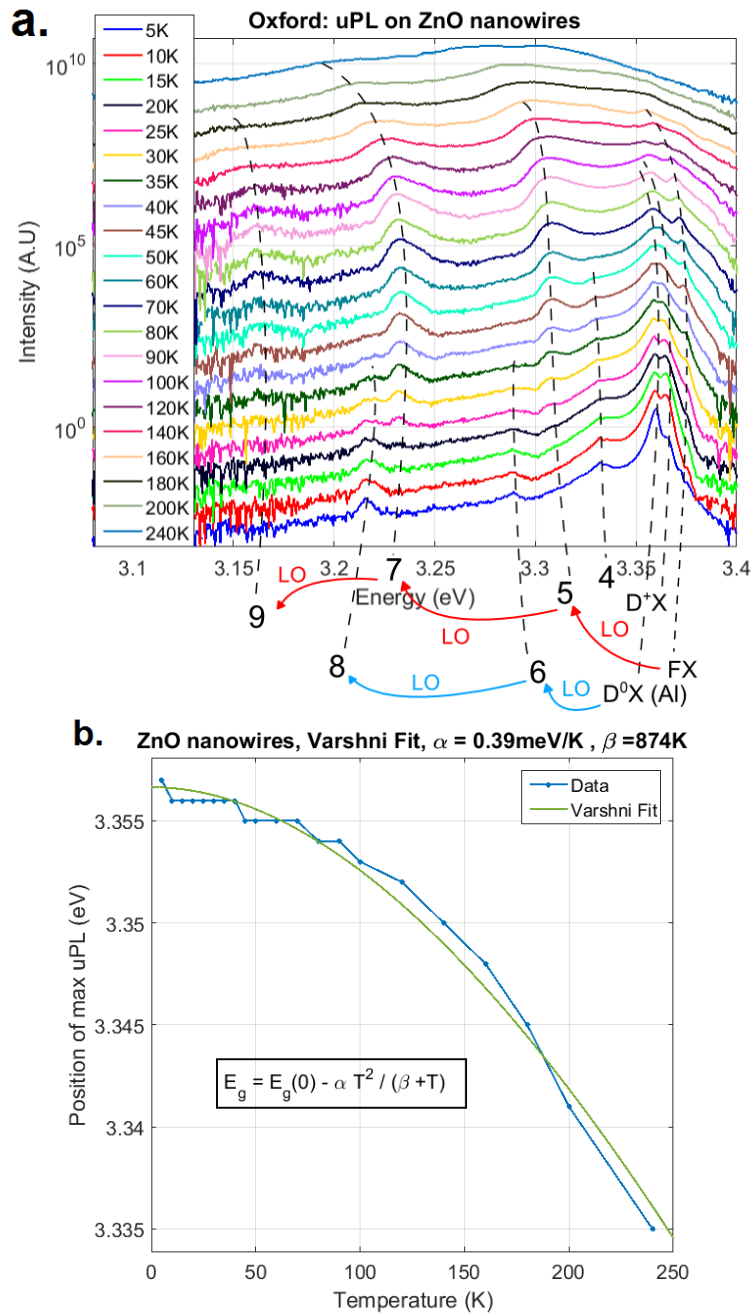


FIGURE 4.15 – **a.** Évolution du spectre de luminescence des nanofils en fonction de la température (laser impulsionnel). Nombre de ces pics [6,9] sont causés par des répliques phonons optiques longitudinaux (LO). **b.** Fit de Varshni pour les nanofils de ZnO.

Température	Temps de vie (ps)					
	Substrat C			Substrat R		
	93C4	94C4	98C4	93R3	94R4	98R4
5K	58	155	194	51	77	184
30K	48	188	197	45	/	134
60K	49	190	136	36	54	88
90K	47	160	133	41	34	97

TABLE 4.4 – Tableau de l'évolution du temps de vie en fonction de la température pour chaque échantillon.

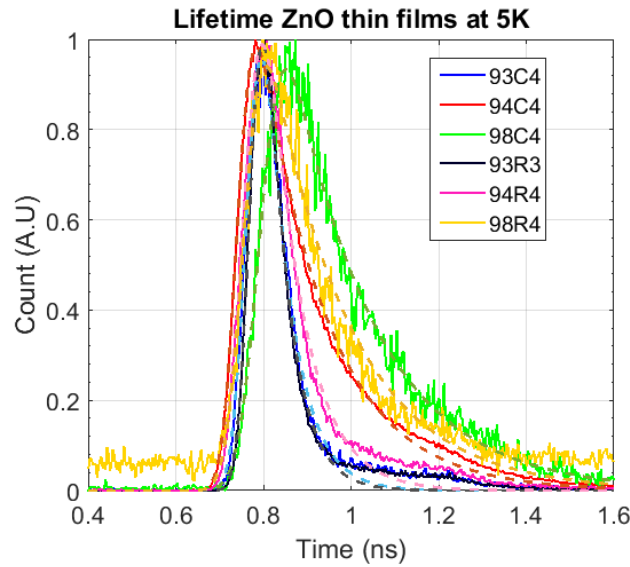


FIGURE 4.16 – Temps de vie de photoluminescence des échantillons de ZnO en couche mince à 5K. Les courbes de tendance sont représentées en pointillé.

porte l'information du temps de vie de luminescence) :

$$I(t) = \frac{a}{2\tau} \exp\left(\frac{-2t + 2t_0 + \sigma^2/\tau}{2\tau}\right) \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{-t + t_0 + \sigma^2/\tau}{\sqrt{2}\sigma}\right)\right]$$

avec σ la largeur à mi hauteur de la gaussienne du laser, $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$ la fonction d'erreur de Gauss, τ le temps de vie de luminescence et a et t_0 des constantes. Le tableau 4.4 rapporte les valeurs de temps de vie que nous avons trouvé pour chaque échantillon. Dans l'ensemble, les temps de vie diminuent avec la température, ce qui est rassurant car l'énergie thermique permet d'accélérer les recombinaisons en offrant de nouvelles voies de désexcitation. Dans la littérature les temps de vie sur couches minces tournent autour de la centaine de ps : 180 ps pour ces films fabriqués par MOCVD [92] et 259 ps pour [93]. Les valeurs de la littérature sont par conséquent du même ordre de grandeur que celle que nous obtenons.

4.2.2 Nanofils de ZnO

En utilisant comme précédemment le montage de temps de vie de fluorescence, nous avons effectué des mesures sur les nanofils de ZnO. Dans un premier temps, afin d'obtenir un signal avec une bonne

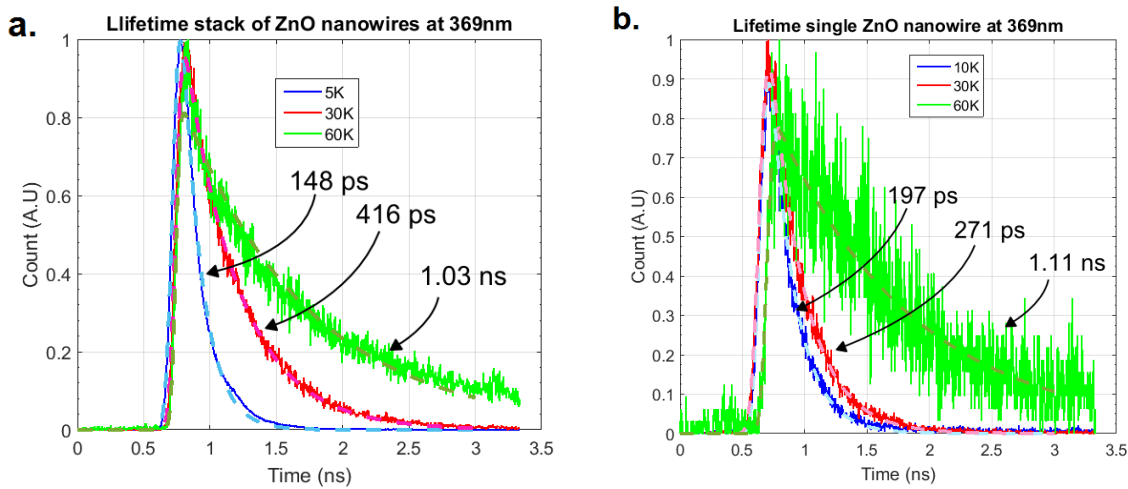


FIGURE 4.17 – **a.** Temps de vie de photoluminescence d’un groupe de nanofils de ZnO à différentes températures. **b.** Temps de vie de photoluminescence pour un nanofil unique de ZnO à différentes températures. Les courbes de tendance sont représentées en pointillé.

intensité nous avons effectué la mesure sur une forêt de nanofils (sur le substrat originel ayant servi à la croissance). La forte densité des fils nous a permis d’obtenir un signal relativement peu bruité jusqu’à $T = 60 K$ (voir Figure 4.17a). Sur ce graphique on voit l’intensité de la PL suite à une excitation du laser et ce à trois températures (5 K, 30 K et 60 K). Le filtre en entrée de détecteur nous a permis de sélectionner la lumière provenant du principal pic de luminescence, c’est à dire D^0X . De manière assez surprenante on observe que le temps de vie augmente avec la température. Habituellement c’est l’inverse qui se produit, car l’énergie thermique permet d’ouvrir de nouveaux chemins pour la désexcitation et donc de réduire le temps de vie de la transition. C’est l’inverse qui se passe avec des temps de vie de $\tau = 148 ps$, $\tau = 416 ps$ et $\tau = 1.03 ns$ pour respectivement 5 K, 30 K et 60 K. On retrouve ce type de comportement d’accroissement du temps de vie pour une petite gamme de température [4K,30K] dans l’article [94] qui étudie des nanorods de ZnO.

En effectuant les mêmes mesures sur un nanofil seul, on obtient des résultats semblables avec des temps de vie de $\tau = 197 ps$, $\tau = 271 ps$ et $\tau = 1.11 ns$ pour respectivement 10 K, 30 K et 60 K. L’intensité du signal était en revanche beaucoup plus faible, ce qui a rendu le temps de collection des photons bien plus long ($\sim 10 min$ pour le dernier spectre à 60 K).

Dans l’article [95], ils ont mesuré le temps de vie de D^0X à 5K sur 2 nanofils de ZnO, et ils obtiennent de valeurs entre [110 ps,185 ps], en fonction du nanofil considéré et de la position dans celui ci.

4.3 RPE

4.3.1 Couches minces de ZnO

La RPE (résonance paramagnétique électronique) est une technique de mesure qui permet d’identifier des espèces chimiques présentes dans un matériau. Une des conditions pour que cela soit possible est que cette espèce chimique (exemple un ion) possède des électrons célibataires (non appariés). La RPE consiste à exciter l’échantillon avec une onde micro-onde (radiofréquence) et en même temps de faire varier le champ magnétique (voir Figure 4.18). Cette technique de mesure repose sur l’effet Zeeman, c’est à dire qu’il y a une levée de dégénérescence du niveau d’énergie des électrons lorsque l’on applique un champ magnétique (voir la Figure 4.19). L’énergie E dont il est question pour que la transition

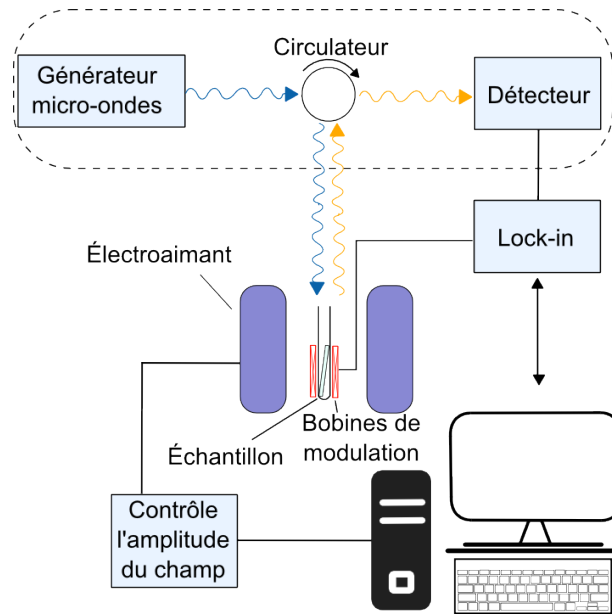


FIGURE 4.18 – Schéma d'un montage typique de RPE. L'échantillon est placé dans un cavité qui est soumis à un champ magnétique que l'on fait varier. Il est dans le même temps exposé à un rayonnement micro-ondes et l'on mesure la variation de l'absorption. La boucle de détection synchrone (lock-in) permet d'extraire un signal de faible amplitude du bruit environnant.

ait lieu entre les deux niveaux d'énergie dépend du champ magnétique appliqué. Si l'on se trouve à la résonance, la radiofréquence $h\nu$ a une énergie égale à l'énergie de transition. On observe alors une absorption du champ par l'échantillon.

Ceci permet de mettre en évidence des maximums d'absorption, qui sont caractéristiques de l'environnement dans lequel se trouve les électrons. De là, il est possible grâce à des mesures complémentaires de définir quelles espèces chimiques donnent cette signature. Pour détecter ces maximums d'absorption, on peut soit regarder les variations de l'intensité de l'absorption, soit de manière plus précise regarder la variation de la dérivée de l'absorption. C'est ce que nous avons fait pour les échantillons de ZnO. Bien que en théorie ce type d'expérience ne nécessite pas de travailler à basse température, nous nous sommes quand même placé à 5K et 20K afin de maximiser le signal reçu et réduire le bruit environnant. La valeur du champ magnétique H (en Gauss) à la résonance dépend de l'énergie de l'onde d'excitation $h\nu$, en d'autres termes, pour comparer des résultats entre deux expériences, il faut utiliser une autre valeur. C'est le facteur de Landé qui joue ce rôle. Il est défini comme étant :

$$g = \frac{h\nu}{H\mu_B}$$

avec μ_B le magnéton de Bohr (une constante). La première mesure a consisté à faire enregistrer la réponse du tube dans lequel était disposé l'échantillon, ainsi que que substrat de saphir (voir Figure 4.20a). Cela nous donne un spectre de référence pour distinguer les raies qui sont en provenance du ZnO du reste. Ainsi pour les échantillons 93C4 et 94C4 (voir Figure 4.20b et c) on observe une même raie à $H = 3430 G$ qui vient du ZnO. Son amplitude est plus importante dans l'échantillon 94C4 (qui est plus épais).

Nous avons fait une mesure similaire (mais sur une gamme de champ H plus grande) sur l'échantillon 98C4. On observe la aussi la même raie en provenance du ZnO et en accord avec nos conditions expérimentales nous en avons déduit que cette espèce chimique présentait un facteur de Landé de $g = 1.95$.

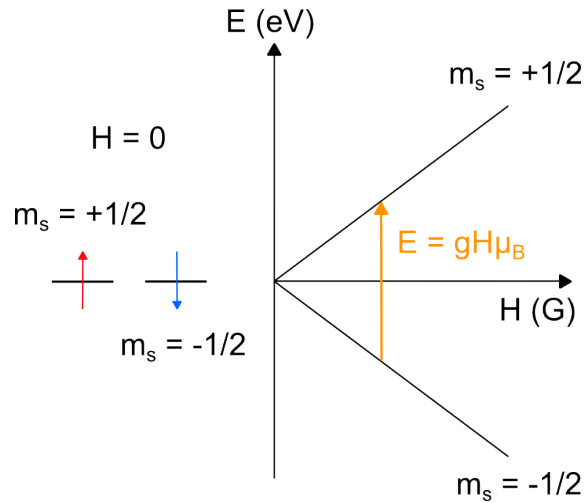


FIGURE 4.19 – Schéma explicatif de l’effet Zeeman lors d’une mesure RPE. En absence de champ magnétique ($H = 0\text{ G}$), les électrons $m_s = 1/2$ et $m_s = -1/2$ ont la même énergie. En revanche lorsqu’on applique un champ H , la dégénérescence se lève et il existe une différence d’énergie E entre les deux niveaux. C’est cette transition que l’on cherche à observer en RPE.

Cette valeur est typique de la présence de donneurs diffus dans le matériau [96]. Il est en revanche difficile de déterminer la nature exacte de ce donneur en absence d’observation de structure hyperfine, cette valeur de facteur de Landé pourrait aussi bien correspondre à des impuretés de In, Ga ou Al [97]. Mais étant donné que nous avons déjà mis en évidence la présence d’atomes d’aluminium dans les spectres de PL, il est probable que nous l’observions ici également.

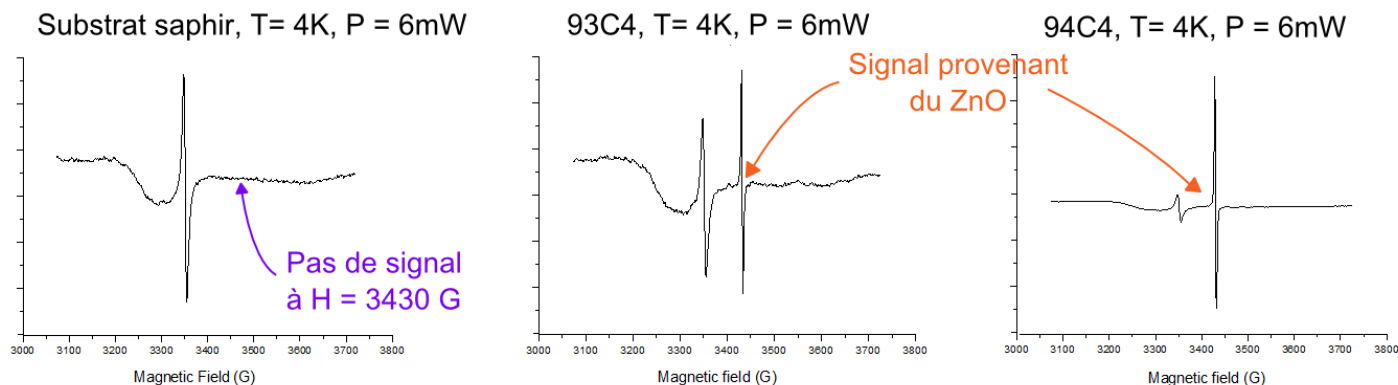


FIGURE 4.20 – Mesures RPE réalisées à 4K. **a.** Le premier échantillon est un substrat de saphir orienté selon C, on ne voit qu’une seule raie. Cette mesure nous sert des références pour analyser les prochains spectres. **b. et c.** Pour les échantillons 93C4 et 94C4 on observe la raie précédente plus une autre à 3430 G, cette dernière provient donc bien du ZnO.

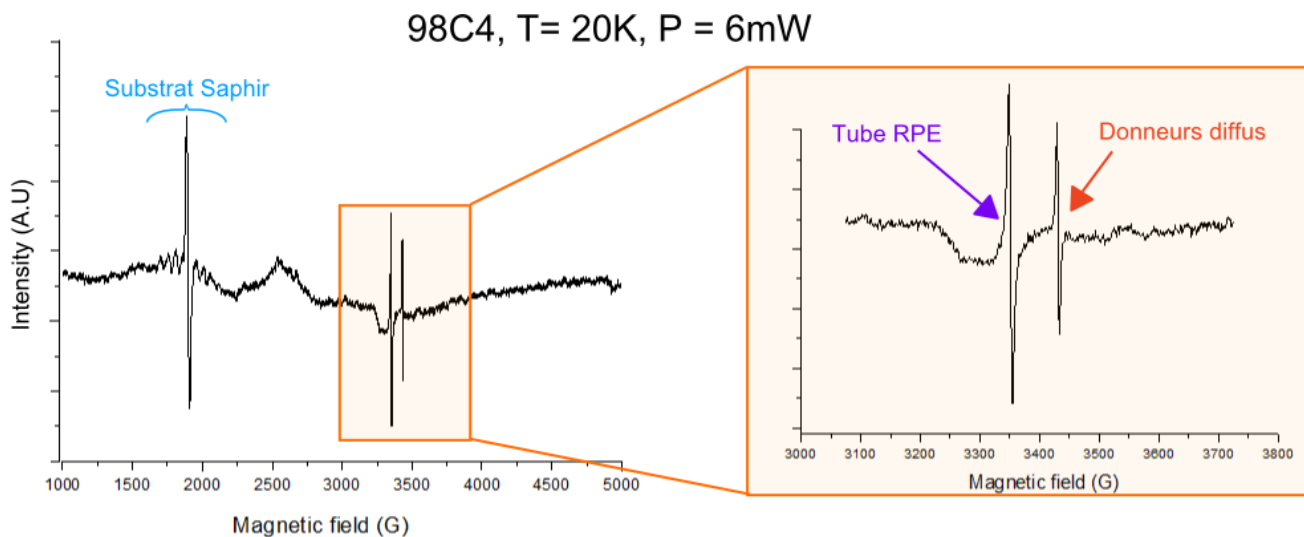


FIGURE 4.21 – Mesures RPE de l’échantillon 98C4 réalisées à 20K. Les 5 petites raies comprises entre 1500 et 2000 G sont dues à des impuretés dans le substrat. La raie à 3350 G provient du tube RPE dans lequel est inséré l’échantillon. Et la raie à 3430 G provient quant à lui bien du ZnO, il a un facteur de Landé de $g = 1.95$ ce qui correspond à des donneurs diffus.

4.4 Résumé du chapitre

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés optiques d'échantillons de ZnO. Notre étude s'est portée sur six échantillons en couches minces (d'épaisseurs différentes) et sur des nanofils. Nous pouvons regrouper les échantillons que nous avons à notre disposition en deux catégories : ceux dont la croissance du ZnO a eu lieu sur des substrats de saphir R et ceux où elle a eu lieu sur des substrats de saphir C. Nous avons comparé leurs spectres de photoluminescence en fonction de la température. On remarque la présence de raies caractéristiques d'un exciton lié à un donneur D^0X et D^+X . Le donneur en question est un atome d'aluminium. La présence de cette impureté est attendue dans notre matériau car la croissance du ZnO s'effectue sur un substrat de saphir (Al_2O_3). On note aussi la présence de répliques phonons de ces pics, dont nous avons déterminé une valeur moyenne du paramètre de Huang-Rhys de $S = 0.085$ pour les nanofils. On retrouve aussi selon les échantillons la présence de TES du pic D^0X avec des répliques phonons qui apparaissent à plus haute température ($> 50 K$).

L'analyse en température a permis d'effectuer une courbe de tendance de Varshni et d'en déterminer les paramètres. On trouve des valeurs semblables pour tous les échantillons et on obtient en moyenne $\alpha = 0.82 meV.K^{-1}$ et $\beta = 770 K$. De manière générale, les couches de ZnO les plus épaisses offrent un spectre de PL plus détaillé que les autres. Les spectres de PL ont été réalisés à l'aide d'un laser impulsionnel et d'un laser continu. Nous obtenons des résultats similaires avec quelques disparités sur l'intensité relative des pics. Certains étant plus visibles dans un cas que dans l'autre, et vice versa.

Nous avons étudié le temps de recombinaison des porteurs de charges en effectuant de la spectroscopie résolue en temps. Il apparaît que le temps de vie augmente avec l'épaisseur de ZnO (passant de $\sim 50 ps$ pour les plus fines à $\sim 180 ps$ pour les plus épaisses). En effectuant ces mesures entre $5 K$ et $90 K$ nous remarquons que, pour les couches minces, le temps de vie décroît lorsque l'on augmente la température. À l'inverse, le temps de vie augmente avec la température pour les nanofils. C'est un résultat contre intuitif qui a déjà été observé pour des nanofils de ZnO.

Nous avons enfin réalisé des mesures RPE sur les échantillons, et nous avons observé la présence d'une espèce chimique avec un facteur de Landé de $g = 1.95$. Selon la littérature, cette valeur est typique de la présence de donneurs diffus, et cela correspond vraisemblablement à la présence d'impuretés d'aluminium.

Chapitre 5

Photoconduction du ZnO

Dans ce chapitre nous allons nous intéresser à la photoconduction de nos composants. Nous avons pour cela utilisé différents semiconducteurs (CdSe, GaAs, GaAsP et ZnO). Au terme d'une étude préliminaire le ZnO à présenté les résultats les plus intéressants, et c'est pourquoi nous nous sommes par la suite concentré sur son étude. Vous pouvez néanmoins retrouver les résultats de ces autres semiconducteurs dans l'annexe [A](#).

5.1 Photodétecteur à base de nanofil de ZnO

5.1.1 Mesures sous obscurité

Nous avons effectué des mesures électriques (dans la boîte à gants, atmosphère d'azote) dans l'obscurité sur des photodétecteurs à base de fils de ZnO (voir Figure [5.1](#)). Sur l'image MEB on distingue au centre un nanofil de $8\mu m$ qui est contacté par deux bandes métalliques. À droite de l'image on trouve un schéma du composant qui présente la tension source drain V_{ds} qui est appliquée sur les contacts et la tension de grille qui est appliquée en dessous de l'échantillon, via une polarisation du substrat de silicium (dopé $p+$) isolé par une couche isolante de SiO_2 . Les mesures sur des contacts 2 pointes permettent de connaître la résistance totale du système en utilisant la loi d'Ohm (voir Figure [5.2](#)) et elle se situe autour de $250k\Omega$ pour $V_g = 0V$. Sur ce graphique nous pouvons voir que la tension de grille a une influence sur les propriétés électriques. Lorsque l'on diminue la tension de grille, un comportement non-linéaire apparaît et la résistance augmente ($500k\Omega$ et $360k\Omega$ pour respectivement $V_g = -10V$ et $V_g = -5V$). Et inversement pour les tensions de grilles positives, la courbe reste linéaire et la résistance diminue ($220k\Omega$ et $160k\Omega$ pour respectivement $V_g = 5V$ et $V_g = 10V$). Cela nous indique par ailleurs que le semiconducteur est dopé de type n (c'est à dire que les porteurs de charges majoritaires sont les électrons), car au vu de la géométrie de notre système, lorsque l'on applique une tension de grille négative, la taille du canal de conduction est réduite (si la zone est totalement déplétée de porteurs mobiles on parle alors de pincement du canal). À l'inverse pour les tensions positives, le canal de conduction est plus important et favorise le mouvement des charges à l'interface entre le substrat et le semiconducteur. La tension de grille nous permet donc de commander l'intensité du courant parcourant le fil.

Comme nous l'avons dit précédemment, c'est la résistance totale du système ($R_{tot} = R_{contact} + R_{fil}$) que nous avons mesurée ici. L'une des manières de nous affranchir de la résistance des contacts est d'effectuer une mesure 4 pointes (technique décrite dans le chapitre "Techniques Expérimentales") où l'on mesure la chute de potentiel dans une partie du semiconducteur suite au passage d'un courant. C'est ce que nous avons fait (voir Figure [5.3](#)) et nous avons trouvé une résistance de $35k\Omega$ pour une portion de $1\mu m$ de fil (à tension de grille nulle). Il y a $2.5\mu m$ entre les électrodes, ce qui signifie que

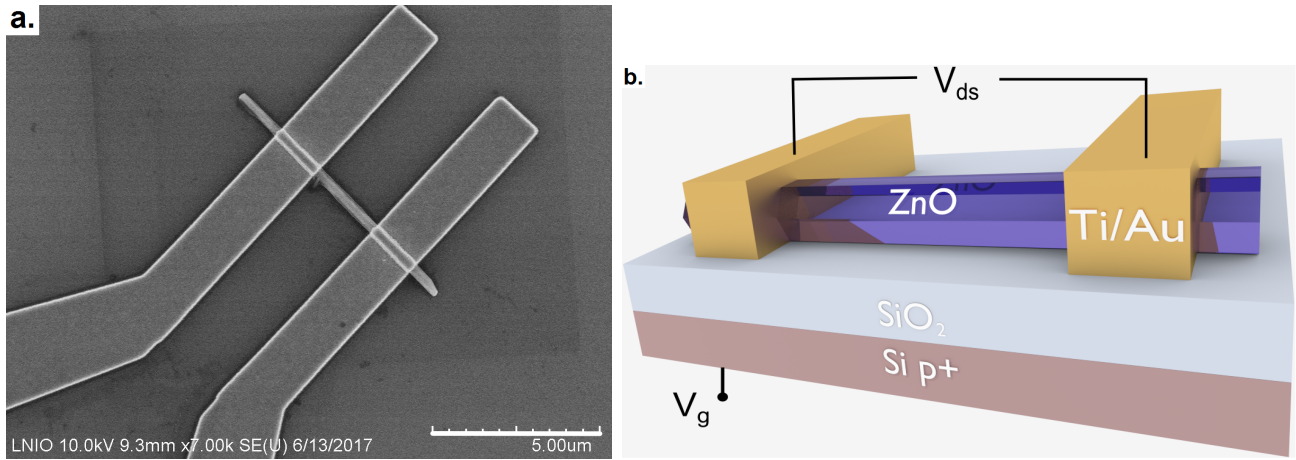


FIGURE 5.1 – **a.** Image MEB d'un photodétecteur à base de nanofil unique. L'échelle mesure 5 μm . **b.** Schéma du composant, la tension source drain V_{ds} est appliquée via des électrodes en Ti/Au. Une tension de grille V_g est appliquée en dessous de l'échantillon, via une polarisation du substrat de silicium (dopé $p+$) isolé par une couche isolante en SiO_2 .

la résistance du fil est au total de $R_{fil} = 87.5 \text{ k}\Omega$. En considérant un nanofil cylindrique de diamètre $d_{nw} = 250 \text{ nm}$ et en utilisant la formule :

$$\rho = R \frac{S_\phi}{L_{ds}}$$

avec R la résistance du fil, S_ϕ la surface du fil en coupe transversale et L_{ds} la distance entre les deux électrodes. On obtient une résistivité de $\rho_{ZnO} = 1.9 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot m$, ce qui est cohérent avec la littérature [98], qui montre une grande disparité de valeurs de résistivité (de 10^{-3} à $10^5 \Omega \cdot m$). On en déduit aussi que la résistance des contacts $R_{contacts} = 162.5 \text{ k}\Omega$ est la contribution principale à la résistance totale du photodétecteur. Une meilleure maîtrise de l'interface métal-semiconducteur lors la fabrication permettrait d'améliorer l'efficacité du détecteur. Il est également probable que la longueur du contact sur le ZnO (ici $1.5 \mu\text{m}$) ne soit pas suffisante pour assurer une collection parfaite du courant (en première approximation où le courant décroît exponentiellement sous le contact sur une longueur typique de quelques microns).

5.1.2 Mesures KPFM

Nous avons effectué également des mesures KPFM (Kelvin probe force microscopy) sur cet échantillon. Ces mesures avaient pour but de déterminer par un autre moyen la valeur de la résistance du nanofil seul. Lors de la mesure, il est important de prendre en compte le fait que nous avons à faire à des matériaux différents, ce qui signifie que le travail de sortie ϕ des électrons entre la pointe KPFM en tungstène et l'échantillon est différent. C'est pourquoi il faut prendre en compte ce potentiel, qui est habituellement nommé V_{CPD} (pour contact potential difference), afin d'interpréter les mesures.

La figure 5.4 présente le potentiel de surface enregistré par le KPFM en fonction de la position sur l'échantillon. Ce graphique a déjà été brièvement présenté dans la partie "Techniques Expérimentales", mais pour résumer, cette mesure a été extraite d'une cartographie 2D de l'échantillon et l'on présente ici le potentiel mesuré entre deux contacts métalliques avec le nanofil au centre.

La mesure "brute" V_{mes} (en rouge sur la figure) ne prend pas en compte la disparité des travaux de sortie. C'est pourquoi il est nécessaire de lui soustraire V_{CPD} afin de procéder à l'analyse des résultats. C'est ce que nous avons fait avec la courbe noire, où l'on observe une chute de potentiel linéaire entre les

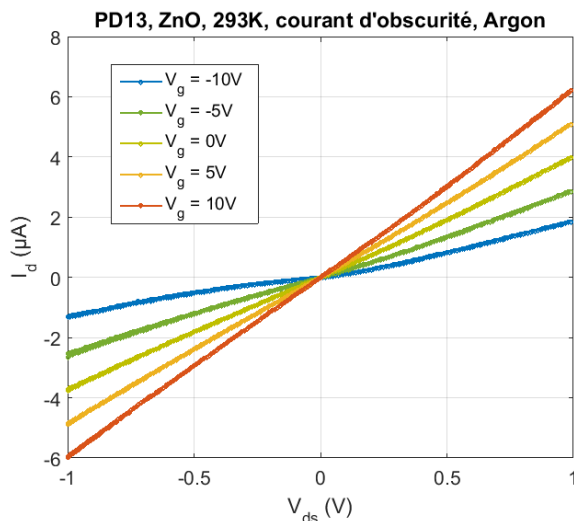


FIGURE 5.2 – Mesure I-V du photodétecteur par le biais d’une mesure 2 pointes. On constate que la tension de grille influe sur la valeur de la résistance et aussi sur la forme des courbes (comportement ohmique aux tensions de grilles positives).

positions $1.5 \mu m$ et $3.5 \mu m$ c’est à dire là où se trouve le nanofil. En mesurant cette variation de tension et en prenant en compte le courant qui circule dans le fil, on peut en déduire la valeur de la résistance du fil : elle est de $33 k\Omega$. De même en mesurant la valeur totale de la résistance du système R_{tot} on peut en déduire la résistance au niveau des contacts, et on obtient $R_{contact} = R_{tot} - R_{fil} = 156 k\Omega$. Ce qui signifie que les contacts sont responsables en grande partie de la résistance électrique de l’échantillon. On constate que les résistances de contacts sont très similaires ($162.5 k\Omega$ pour la mesure 4 pointes et $156 k\Omega$ pour la mesure KPFM). En revanche, on ne trouve pas exactement la même valeur de résistance pour le nanofil ($87.5 k\Omega$ et $35 k\Omega$). Cela peut s’expliquer en partie par le fait que la mesure n’a pas été effectuée sur le même nanofil que lors des mesures 4 pointes (car celui ci est un photodétecteur 2 pointes), mais aussi par le fait que les mesures n’ont pas été réalisées dans des conditions strictement équivalentes. Dans le premier cas, la mesure a été effectuée dans une atmosphère d’azote, alors que dans le second cas, elle a été effectuée dans l’air sous un concentration réduite en vapeur d’eau. Ce qui, nous allons le voir, a une grande incidence sur les propriétés électriques.

Le KPFM étant extrêmement sensible à la surface, il est nécessaire de prendre des précautions afin de limiter l’altération de cette surface (comme peut le faire la condensation). En temps normal le taux d’humidité relative de la pièce est de 35% (pour $T \sim 22^\circ C$) et la mesure a été effectuée à 18%. Nous avons cependant remarqué que la concentration en vapeur d’eau dans l’air avait une influence sur les propriétés électriques de l’échantillon (voir Figure 5.5). Sur ce graphique on a enregistré le courant d’obscurité pour une humidité de 18% puis nous avons fait entrer de l’air extérieur et recommencé les mesures plusieurs fois au cours de la demi-heure suivante. On constate immédiatement que lorsque l’humidité est plus faible le composant présente un comportement beaucoup plus linéaire et a une résistance plus faible ($32 k\Omega$ contre $263 k\Omega$ en temps normal). Le second graphique (voir figure 5.5b), est extrait du premier et représente l’intensité du courant d’obscurité à $V_{ds} = 1 V$ en fonction du temps (ce qui met en évidence la dynamique d’interaction des molécules d’eau avec la surface). On obtient une courbe qui peut être décrite par une exponentielle d’ordre 1, avec un temps de vie de $\tau_{eau} = 188 s$, l’absorption de l’eau par la surface est par conséquent un phénomène lent et qui influe sur les propriétés électriques. Dans cet article [99] les auteurs indiquent que les molécules d’ H_2O sont sujettes à la physisorption (ab-

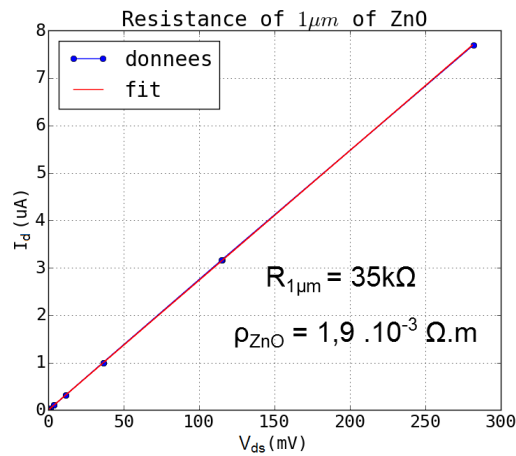
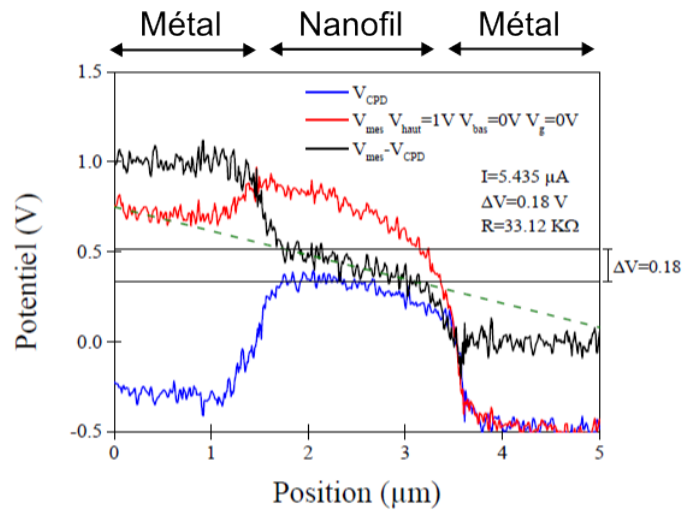


FIGURE 5.3 – Mesure de la résistance d’un nanofil seul par le biais d’une mesure 4 pointes. On obtient une résistance de $R_{1\mu\text{m}} = 35\text{k}\Omega$ pour un nanomètre de nanofil, et une résistivité $\rho_{\text{ZnO}} = 1.9 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$.



$$R_{\text{contact}} = R_{\text{tot}} - R_{\text{fil}} = 184 - 33 = 156 \text{ k}\Omega$$

FIGURE 5.4 – a. Mesure KPFM de la résistance du nanofil seul et de la résistance totale. On en déduit que les contacts ont une résistance de $156\text{k}\Omega$.

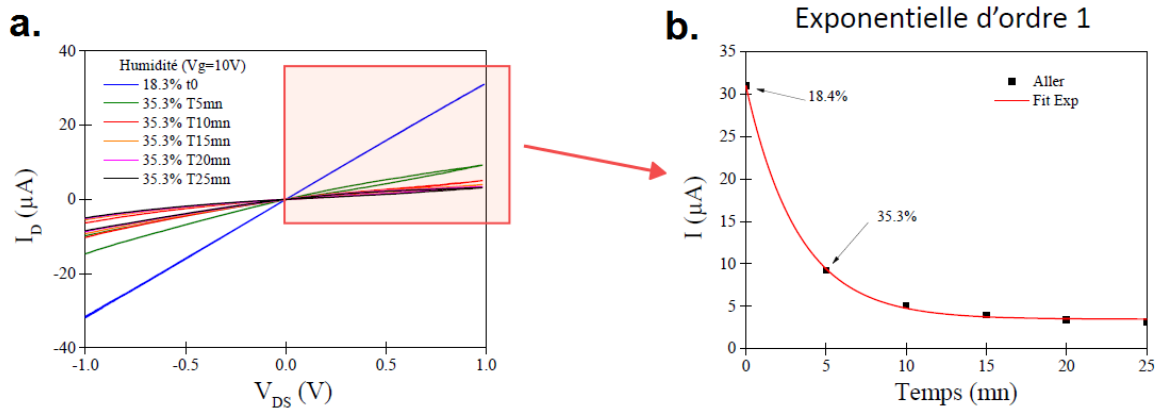


FIGURE 5.5 – **a.** Mesure I-V avec le KPFM en fonction de l’humidité relative (à 20°C). Une fois exposé de nouveau à une atmosphère riche en vapeur d’eau, le conductivité diminue progressivement. **b.** La décroissance temporelle suit une fonction exponentielle. Les valeurs de courant sont indiquées pour $V_{ds} = 1 V$ et $V_g = 0 V$.

sorption sans formation de liaison chimique) à la surface du ZnO. L’ H_2O est une molécule polaire, c’est à dire que le barycentre des charges positives (atomes d’hydrogène) et celui de la charge négative (atome d’oxygène) ne coïncident pas, ce faisant, la molécule possède un moment dipolaire. Cette propriété lui permet de capturer un électron libre à la surface grâce à la force de Van der Waals.

Cela nous amène donc à discuter des effets de l’atmosphère, que nous avons étudié dans un environnement contrôlé d’argon, de dioxygène et aussi dans le vide.

5.1.3 Effets de surface

Nous allons maintenant voir, un peu plus en détails, les effets de surface. Sur la figure 5.6, on a représenté la structure de bande d’un nanofil cylindrique en vue de côté. Du fait que l’on atteint une rupture de la périodicité de l’organisation des atomes en surface, des liaisons pendantes apparaissent, ce qui déforme la bande de valence (E_v) et la bande de conduction (E_c). Le niveau de Fermi reste quand à lui constant à l’équilibre thermodynamique.

Du fait de l’accumulation d’électrons à la surface, une zone de charge d’espace (ZCE) apparaît à la périphérie du fil. Cette zone a une densité plus faible d’électrons libres et est par conséquent beaucoup plus résistive. Seul le centre du fil (à condition que le nanofil soit d’un diamètre suffisant) est épargné par le phénomène et peut contribuer pleinement à la conduction. À noter que lorsque l’on applique une tension de grille négative sur ce système on réduit d’autant plus cette zone, jusqu’à aboutir à un pincement du canal (comme on a pu le voir sur la Figure 5.7 pour toutes les tensions de grilles inférieures à $V_g \sim -10V$). Ce graphique présente l’intensité du courant d’obscurité en fonction de la tension de grille pour une tension drain source de $V_{ds} = 1 V$. Le courant est très dépendant de V_g , pour $V_g < 10 V$ le courant d’obscurité est quasi nul ($\sim 10^{-13} A$), alors que pour $V_g > 0 V$ il est de l’ordre du micro ampère. Ces mesures nous indiquent qu’il est possible de contrôler la circulation du courant dans le fil en appliquant une tension de grille.

Par contre, lorsque l’on expose le nanofil à la lumière UV, des paires électrons trous sont créées dans le semiconducteur et les trous se dirigent vers la surface pour désabsorber les molécules d’oxygène. En conséquence, des électrons sont libérés, la barrière de potentiel en surface diminue, la taille du canal de conduction augmente et le photocourant augmente dans le fil.

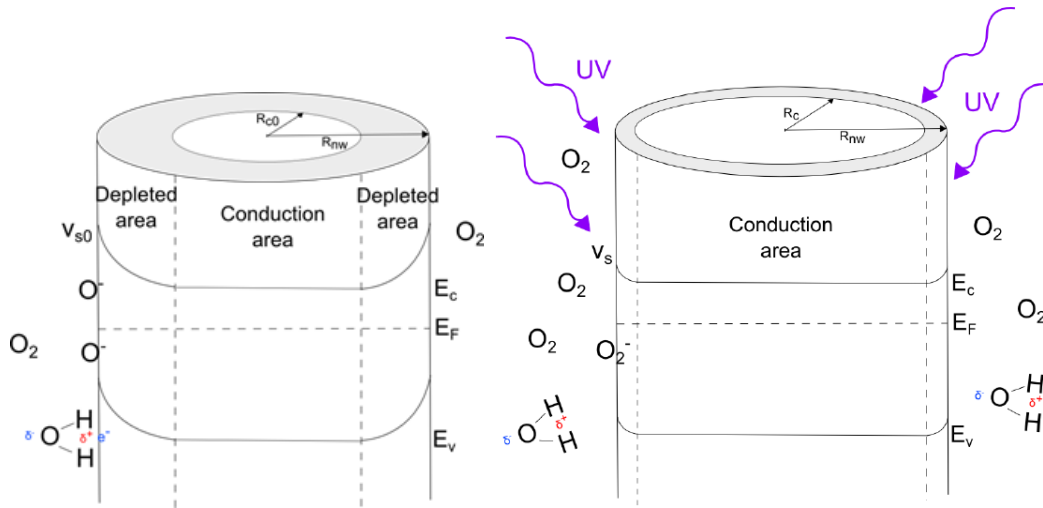


FIGURE 5.6 – Schéma de l’influence de l’oxygène en surface sur les propriétés électriques des nanofils. **a.** Dans l’obscurité, les molécules d’oxygène sont absorbées sur la surface en capturant des électrons, cela crée une barrière de potentiel qui réduit la densité d’électrons libres aux alentours. **b.** La lumière UV contribue à la désorption des molécules précédemment capturées et augmente la conductivité du fil.

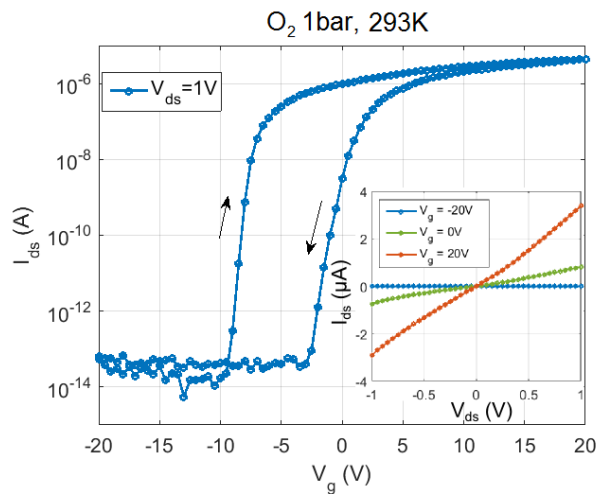


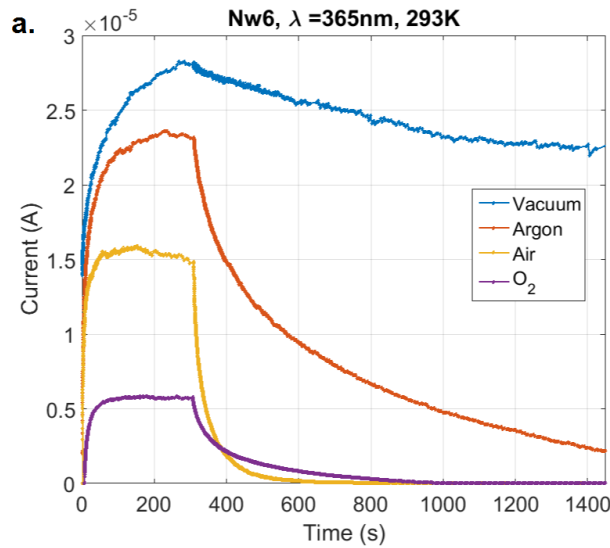
FIGURE 5.7 – Courbe $I_d - V_g$ (de transconductance) obtenue à température ambiante et avec $V_{ds} = 1V$. La circulation des électrons peut être contrôlée en appliquant une tension de grille. Image insérée : Courbe $I_d - V_{ds}$ pour trois tensions de grilles (-20, 0 et 20 V). Elles montrent un comportement quasi ohmique.

5.1.4 Photoconduction avec des nanofils de ZnO

Sous différentes atmosphères

La surface ayant un rôle prédominant dans le comportement du détecteur, il est par conséquent primordial de contrôler l'environnement du nanofil pour observer les changements que cela induit. Dans cet objectif, nous avons réalisé des mesures sous différentes atmosphères.

Le montage que nous avons utilisé est équipé d'un cryostat (permet de contrôler le gaz présent, sa pression, ainsi que la température de l'ensemble), quant à la lumière, elle est amenée dans l'enceinte par une fibre multimode. Le montage est décrit plus en détail dans le chapitre "Techniques Expérimentales". La figure 5.8a présente les résultats de photoconduction pour une excitation lumineuse à $\lambda = 365 \text{ nm}$ et avec une même puissance optique incidente. Les pressions d'azote, de dioxygène et d'air sont toutes les trois de 1bar, alors que la mesure sous vide est réalisée sous une pression contenue entre $10^{-4} - 10^{-5} \text{ mbar}$. On constate que dans le vide ou en présence de diazote le comportement est très similaire, avec des dynamiques très lentes. La période de croissance du photocourant est très longue (et n'atteint d'ailleurs pas son maximum au bout de 5 min) et la décroissance qui fait suite à l'arrêt de la lumière est encore plus longue (au bout de 30 min nous sommes toujours à plus de 50% de la valeur maximale du photocourant). En revanche dans les atmosphères contenant de l'oxygène, les dynamiques sont plus rapides (environ d'un facteur 20).



b.

Fit values

	Vacuum	Argon	O ₂	Air
α_{rise}	0.7	0.6	1.01	0.8
t_{rise}	40	0.85	1.3	1.4
α_{fall}	0.8	0.85	0.9	0.88
t_{fall}	5000	180	50	17

FIGURE 5.8 – **a.** Photocourant en fonction du temps sous différentes atmosphères. l'illumination à 365nm débute à $t=0s$ et s'arrête à $t=300s$. La persistance du photocourant est beaucoup plus importante dans l'argon et le vide que lorsqu'on est en présence de dioxygène. **b.** Valeurs obtenues pour les fits de croissance et de décroissance du photocourant en utilisant les équations (5.1) et (5.2).

Dans tous les cas on observe des temps caractéristiques entre la dizaine et les centaines de secondes. Une réponse aussi lente est en contradiction avec ce qui pourrait être attendu : le temps de transport des électrons d'une électrode à l'autre peut être approché par $t_{n-trans} = \frac{L^2}{\mu_n V_{ds}} \approx 0.3 \text{ ns}$ et le gain du détecteur a été mesuré à $G \sim 10^6$ (nous verrons cela dans la suite de ce chapitre). En conséquence, le détecteur devrait atteindre le maximum de photocourant après $t_{rise} = G \times t_{n-trans} \approx 0.3 \text{ ms}$, mais nos valeurs sont de 3 ordres de grandeurs supérieures. Il nous faut donc pousser l'analyse un peu plus loin, notamment en examinant plus précisément l'influence de l'environnement.

Un contrôle précis du taux d'humidité dans le cryostat n'était pas possible dans notre montage, c'est

pourquoi nous nous sommes concentrés sur l'étude de l'effet de la concentration en oxygène (Voir Figure 5.11a). On observe deux choses : en premier lieu l'amplitude du photocourant est maximale aux faibles pressions. Deuxièmement, le temps nécessaire pour aboutir à un maximum (ou pour retourner à l'état initial) est lui aussi augmenté dans les faibles pressions. Cela rapproche le comportement du photocourant à celui trouvé pour les mesures dans le vide.

En analysant plus en détails les courbes d'accroissement, nous avons constaté que 2 phénomènes contribuaient au photocourant, chacun avec son propre temps caractéristique et sa valeur de saturation (voir dans la figure 5.14, qui traite de mesures similaires).

Le premier phénomène, que nous allons appeler photocourant primaire a un temps de réponse de l'ordre de celui calculé précédemment ($t_{n-trans}$) et est trop rapide pour être observé en utilisant notre équipement (limité à quelques ms) et il contribue presque dans la totalité à la valeur du gain (voir figure 5.9). Sur cette figure on a représenté l'évolution typique du photocourant en fonction du temps pour un de nos photodétecteurs. Une fois la lumière allumée, le courant passe subitement de quelques pA à plusieurs μA , puis il continue de croître plus lentement pendant quelques centaines de secondes. En traçant la réponse du détecteur en échelle temporelle logarithmique, on constate qu'elle est composée d'une réponse rapide (photocourant primaire) et d'une réponse lente (photocourant secondaire).

Le photocourant primaire semble venir d'un équilibre entre la génération et la recombinaison des électrons et des trous. Sous illumination des paires électrons-trous sont créées, puis à cause de la présence de charges négatives à la surface du fil, les trous photogénérés sont attirés vers la surface où ils sont piégés. Les électrons peuvent quant à eux circuler librement entre les électrodes avec une faible probabilité de se recombiner avec des trous car ils sont séparés spatialement. Cette situation conduit à une forte augmentation de la concentration de porteurs libres dans le matériau jusqu'à une valeur limite où le taux de génération de paires électrons-trous devient égale au taux de recombinaisons. Cet équilibre est atteint rapidement (au moins inférieur à 5 ms) et le système atteint le premier palier du photocourant.

Par la suite ce sont les processus de désorption (souvent lents) qui dominent le comportement du système. Les trous localisés en surface réagissent avec les molécules de dioxygène chemisorbées ($O_2^- + h^+ \rightarrow O_2$). En conséquence, la courbure de bande en surface diminue et un canal plus important est disponible pour la conduction. C'est par la suite l'équilibre entre l'adsorption et la désorption de dioxygène qui va décider de la position du second plateau de photoconduction. Cette étape est beaucoup lente de la précédente, et dans notre cas dure plus d'une centaine de secondes (durée variable selon la pression en O_2 et l'intensité de l'éclairement).

Seul le photocourant secondaire est accessible par nos instruments de mesure (qui mesurent un point toutes les quelques ms), car le premier plateau est atteint au bout d'un temps inférieur à la ms . Le second, que nous allons nommer photocourant secondaire, ne dépend pas de la pression de l'oxygène, contribue faiblement au gain (seulement d'un facteur de 5 environ) et met longtemps pour atteindre un plateau (il ne l'atteint d'ailleurs pas après 5 min d'illumination pour la mesure à 5 $mbar$). Notre analyse de données se concentre donc sur cette seconde dynamique du photocourant qui est la seule que nous avons pu enregistrer. L'évolution du courant ascendant peut être approchée par une loi en :

$$I = I_0 \left(1 + \frac{1}{\frac{1}{(t/t_{rise})^{\alpha_{rise}}} + 1/A} \right) \quad (5.1)$$

avec I_0 l'augmentation maximale du courant, α_{rise} et A des constantes et t_{rise} le temps caractéristique du photocourant ascendant. La figure 5.10 présente le rôle de chacune de ces constantes pour la réalisation de

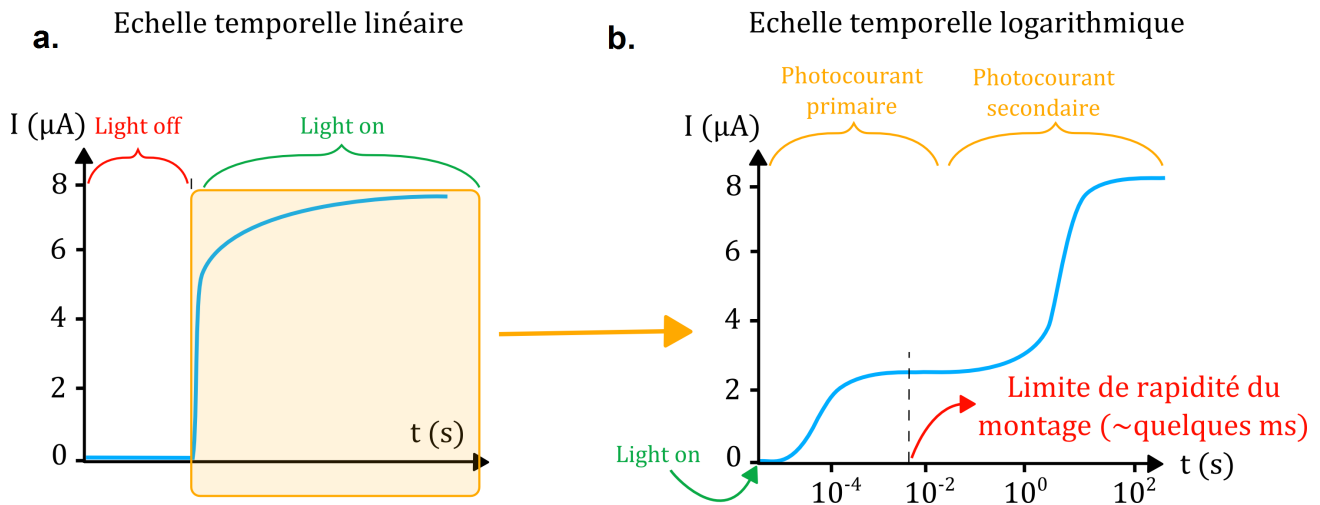


FIGURE 5.9 – **a.** Schéma d’une mesure de photoconduction typique d’un de nos PDs. **b.** La même courbe mais vue sous une échelle temporelle logarithmique. La réponse du PD est composée d’une réponse rapide (photocourant primaire) qui contribue majoritairement au gain. Et une composante lente (photocourant secondaire), qui contribue faiblement au gain, mais que l’on est en mesure d’enregistrer avec notre montage (qui mesure un point toutes les quelques ms).

cette courbe de tendance. α_{rise} indique à quel point la pente est abrupte, la constante A sur la variation d’amplitude entre le courant initial et le courant final et t_{rise} représente le temps caractéristique pour passer de l’intensité du courant initial I_0 à l’intensité du courant de saturation $I_{saturation}$ (c’est à dire le courant $I(t = +\infty)$). D’un autre côté, lorsque nous examinons la dynamique de décroissance, nous

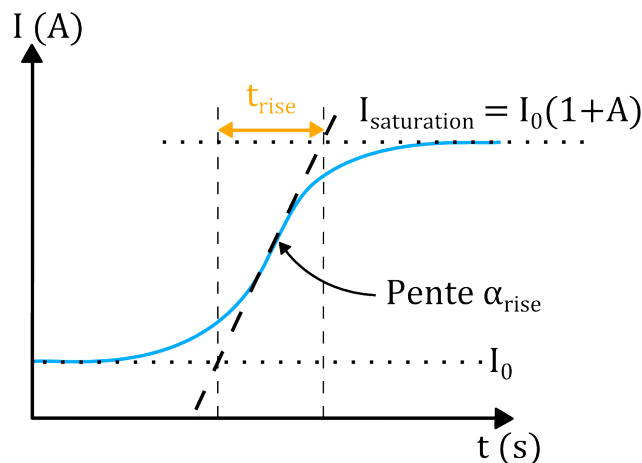


FIGURE 5.10 – Schéma explicatif des constantes utilisées pour la courbe de tendance du photocourant secondaire. α_{rise} représente la pente de la courbe, t_{rise} représente le temps caractéristique de montée pour passer de l’intensité du courant initial I_0 , à l’intensité du courant de saturation $I_{saturation}$. La constante A renseigne quant à elle sur la variation d’amplitude entre le courant initial et le courant final.

observons des différences dans leur vitesse en utilisant la formule.

$$I = I_0 \left(\frac{1}{(t/t_{fall})^{\alpha_{fall}} + 1} \right) \quad (5.2)$$

Toutes les valeurs utilisées pour l’ajustement sont disponibles dans le tableau 5.1 et les fits sont visibles sur la Figure 5.11b. De ces résultats nous pouvons tirer comme conclusion que le temps nécessaire

a.		5 mbar	50 mbar	750 mbar
	α	0.8	1.05	0.9
	t_{rise} (s)	3.6	2.8	3.6
	A	5.0	3.5	3.6

b.		5 mbar	50 mbar	750 mbar
	α	0.8	0.85	0.9
	t_{fall} (s)	360	100	35

TABLE 5.1 – **a.** Valeurs des fit. α est toujours proche de 1, et on observe que le temps de croissance t_{rise} est constant peu importe la pression en oxygène. **b.** À l'inverse, on observe que le temps de décroissance augmente avec la pression en oxygène.

à l'accroissement n'est pas modifié avec l'augmentation de la pression de dioxygène dans la gamme 5 mbar - 1 bar (le temps est compris entre 2.8 s et 3.6 s pour les trois mesures). En revanche le temps de décroissance est très dépendant de la pression en dioxygène. Il est de 360 s pour une pression de 5 mbar et de seulement 35 s pour une pression de 750 mbar.

Une analyse similaire a été réalisé sur les mesures dans les différentes atmosphères (vide, azote, air et dioxygène) et nous obtenons des comportements similaires (voir Figure 5.8b), excepté pour le temps de montée dans le vide qui est très grand ($t_{rise} = 40$ s dans le vide, contre $t_{rise} \sim 1$ s pour les autres).

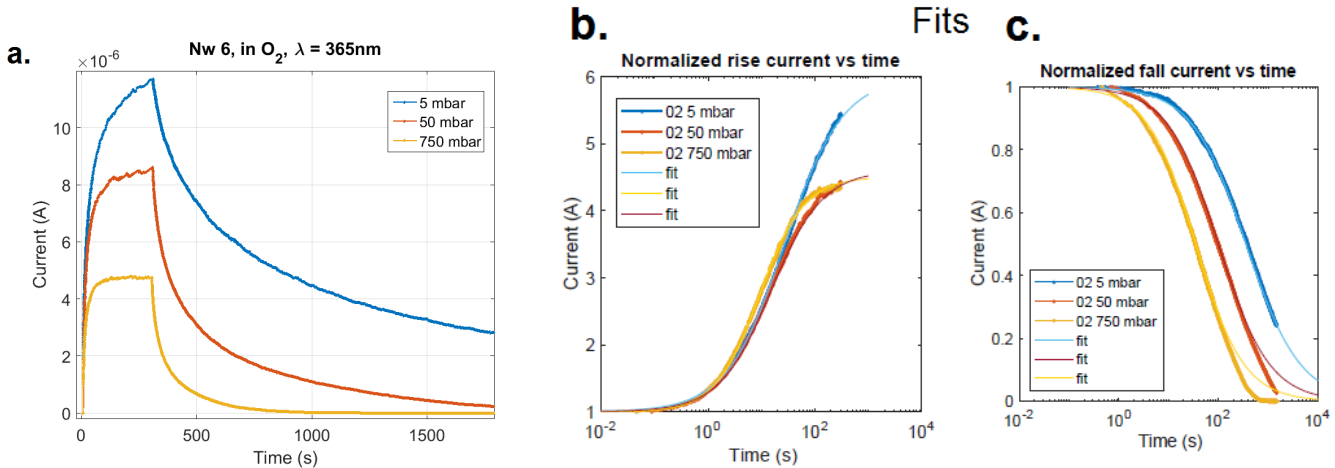


FIGURE 5.11 – **a.** Photoconduction dans différentes concentrations de dioxygène. Le courant est plus important à basse pression. La dynamique des transitoires est quasi identique à la montée mais plus lente à la descente à basse pression de dioxygène. **b.** Les graphiques sont en échelle log. Fit de l'accroissement et de la décroissance du photocourant (normalisé), en utilisant les formules (5.1) et (5.2).

À basse température

Nous avons effectué, dans un cryostat à azote liquide, des mesures dans une gamme de température entre 77K (température de l'azote liquide) et 293K (température de la salle blanche).

Les mesures en fonction de la température sont intéressantes car elles permettent de mettre en évidence des phénomènes qui ont une énergie d'activation thermique. Par exemple le contact électrique entre le semiconducteur et le métal peut être ohmique à température ambiante mais de type Schottky à une température plus basse. Ce cas de figure met alors en évidence qu'il existe une barrière de potentiel à l'interface, que les porteurs de charge franchissent grâce à leur énergie thermique. Une étude de l'évolution du courant d'obscurité en fonction de la température permettrait de déterminer la valeur de cette barrière.

Dans un premier temps nous avons effectué les mesures en température dans le vide ($10^{-4} - 10^{-5}$ mbar). Sur la figure 5.13 qui présente le courant d'obscurité en fonction de la tension pour différentes températures, on constate que lorsque la courbe est linéaire à température ambiante, elle le reste aussi à 77K. Alors que dans le cas où la courbe est légèrement non-linéaire (nanofil n°3), ce comportement est amplifié à basse température. Dans l'ensemble, la résistance n'est que faiblement modifiée par la température. Pour le nanofil n°4 on passe de $6.25 G\Omega$ à 293K à $12.5 G\Omega$ à 77K. Pour le nanofil n°3 la différence est encore plus faible, on passe de $57 k\Omega$ à 293K à $66 k\Omega$ à 77K. La conductivité s'exprime comme $\sigma = n\mu e$, donc une faible variation de celle ci avec la température indique soit que la mobilité μ et le dopage n sont quasi constants, soit que leurs variations avec la température se compensent. Si on part de l'hypothèse que μ et n sont quasi constant, cela indique que le niveau des donneurs à l'origine du dopage n a une énergie proche de E_c . Le schéma de la figure 5.12 représente l'évolution de la concentration de porteurs libres en fonction de la température. Il existe plusieurs régimes possibles et dans notre cas des basses températures, la figure indique que nous nous situons dans un régime d'ionisation où n est proportionnelle à l'énergie des donneurs $\propto \exp(-E_d/k_B T)$. Ainsi, si l'énergie d'ionisation est faible, la concentration de porteurs va peu varier avec la température. On observe également sur la figure 5.13 que le PD conserve un comportement linéaire à basse température, ce qui indique que les contacts sont bien ohmiques.

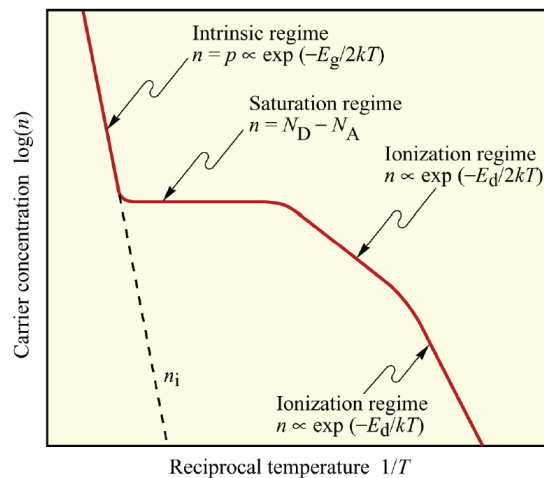


FIGURE 5.12 – Schéma de l'évolution de la concentration de porteurs en fonction de l'inverse de la température. Dans le cas des basses températures, on se situe dans le régime d'ionisation, et la concentration de porteurs libres dépend de l'énergie d'activation des donneurs E_d . Image extraite du cours de E. F. Schubert [100].

Nous avons également voulu faire des mesures de la photoconduction en fonction de la température, mais dans une atmosphère d'oxygène. Expérimentalement cela nous a obligé à travailler à faible pression $p_{O_2} = 0.5$ mbar car sinon la conduction thermique avec l'extérieur du cryostat nous empêcherait de rester à basse température et la paroi externe serait sujette à beaucoup de condensation (ce qui n'est pas souhaitable pour les connecteurs électriques). On s'est placé à une tension de grille $V_g = -20$ V, une tension drain-source $V_{ds} = 1$ V et l'échantillon a été illuminé durant l'intervalle $t=[0$ s, 300 s].

Comme précédemment on peut observer 2 phénomènes contribuant au photocourant (voir Figure 5.14a). Le premier plateau de montée est atteint presque instantanément et ensuite le courant augmente lentement jusqu'au plateau de montée finale. A partir d'un graphique de I_{ph} versus $1000/T$ (voir Figure 5.14b, courbe bleu), qui est souvent utilisé pour analyser les processus activés thermiquement, nous avons pu extraire une énergie d'activation de $E_a = 102$ meV (lié au premier plateau de photoconduction). Le

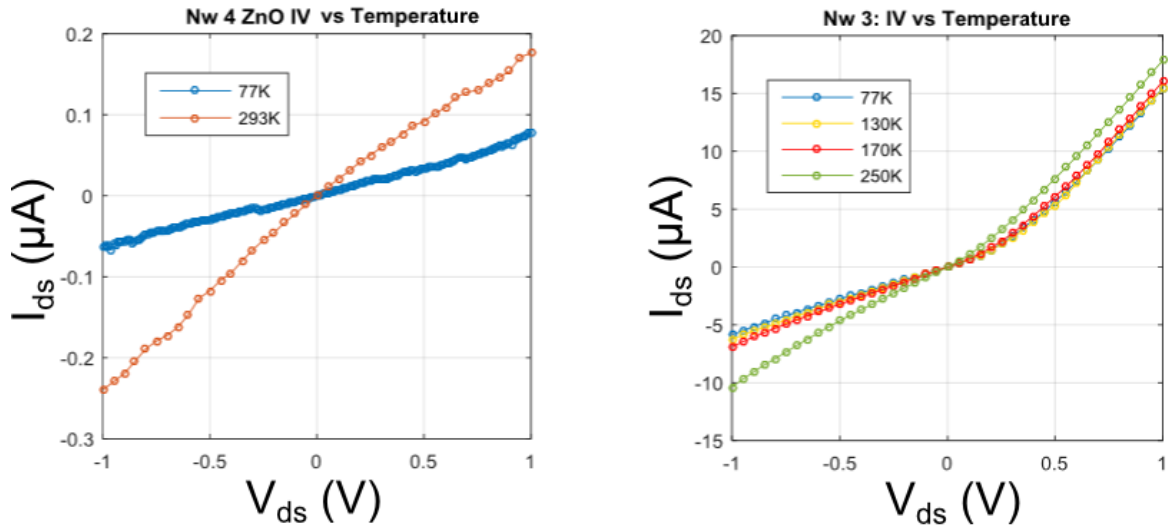


FIGURE 5.13 – Courant d’obscurité à différentes températures pour deux nanofils de ZnO. La résistance varie peu dans la gamme (77K-293K). Les mesures sont effectuées dans le vide.

processus impliqué est susceptible d’être un mécanisme de désorption des ions O_2^- qui est activé par la lumière [101]. Dans cet article de Shapira *et al.* ils ont déterminé l’énergie d’activation du taux de désorption des molécules de CO_2 sur une surface de TiO_2 (qui comme le ZnO fait partie de la famille des oxydes métalliques). Leur valeur d’énergie (0,25 eV) est du même ordre que le notre.

On peut procéder de la même manière pour déterminer l’énergie d’activation du second plateau de photoconduction et on obtient cette fois ci une énergie d’activation de $E_a = 110\text{ meV}$ (voir Figure 5.14b, la courbe rouge). Ce résultat est cependant sujet à caution car ce n’est pas clair que le photocourant ait atteint son maximum au bout de 300s. C’est pourquoi nous n’allons pas présumer quant à l’origine de cette énergie d’activation.

En fonction de la puissance incidente

Pour continuer la caractérisation de notre détecteur, il nous faut savoir comment évolue le photocourant lorsque l’on varie l’intensité lumineuse. Pour cela nous avons effectué des mesures en exposant l’échantillon à de la lumière UV ($\lambda = 365\text{ nm}$) d’intensité contenue entre 1.44 W.m^{-2} et 650 W.m^{-2} (voir Figure 5.15). Ces figures mettent en évidence un comportement similaire pour les trois nanofils que nous avons étudiés. Le photocourant augmente avec l’intensité lumineuse, mais faiblement et de manière non linéaire. Nous avons alors calculé l’évolution du gain en nous servant de la formule :

$$G = \frac{I_{ph} h \nu}{P_{exc} q \eta S_{nw, lux}} \propto P_{exc}^{-k}$$

avec ν la fréquence de la lumière, q la charge élémentaire d’un électron, I_{ph} l’intensité maximale du photocourant, P_{exc} (W.m^{-2}) la puissance optique surfacique de la lumière incidente. On peut la relier à la puissance de lumière sortant de la fibre optique $P_{sortie\ fibre}$ par l’expression $P_{exc} = \eta_c P_{sortie\ fibre} / S_{nw, lux}$ avec $S_{nw, lux}$ la surface du fil exposée à la lumière et η_c le coefficient de couplage entre la fibre et le nanofil, comme décrit dans le chapitre "Considérations théoriques".

Cette équation fait aussi intervenir le rendement quantique $\eta = (1 - R_{surface}) \times (1 - e^{-\alpha d_{nw}})$ que nous avons déterminé en considérant la réflexion de la lumière à l’interface air/ZnO et l’absorption dans le fil par le biais de l’équation de Beer-Lambert (se reporter au chapitre "Considérations théoriques")

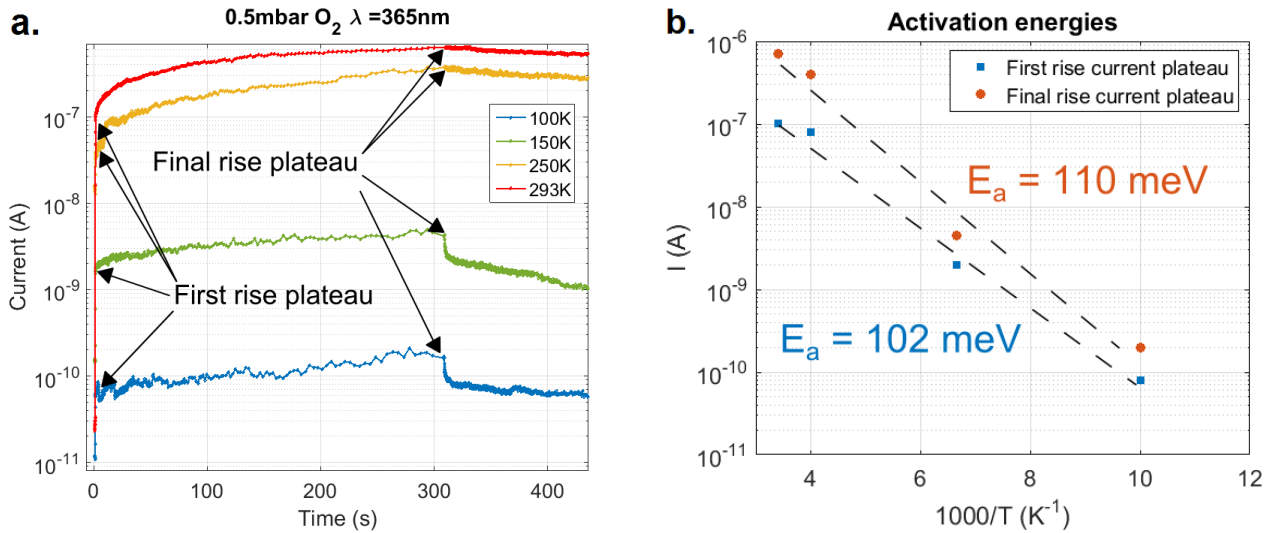


FIGURE 5.14 – **a.** Mesure du photocourant à différentes températures (100 K-293 K). La dynamique peut être séparée en 2 phénomènes avec leurs propres temps caractéristiques. **b.** Photocourant ascendant au niveau du premier et second plateau de saturation en fonction de $1000/T$: pour le fit nous avons utilisé la formule $I_{ph} = I_0 \exp(-E_a/k_B T)$, et nous avons obtenu une énergie d'activation de 102 meV pour le premier plateau et 110 meV pour le dernier.

pour plus de détails). Dans un calcul simplifié qui considère un nanofil rectangulaire d'épaisseur d_{nw} , on obtient $\eta = 0.06$. Ce résultat donne une valeur optimiste de l'efficacité quantique, en considérant la géométrie exacte de notre fil cette valeur serait plus faible. Cette faible valeur de η signifie que seule une toute petite fraction de la lumière incidente est réellement absorbée et crée des paires électrons-trous. Le gain en fonction de l'intensité incidente exhibe un comportement linéaire (en échelle log-log). La courbe de tendance de la courbe du nanofil n°6 nous permet d'en déduire que la courbe suit une tendance en P_{exc}^{-k} , avec $k = 0.94$. Le gain est donc inversement proportionnel à l'intensité lumineuse incidente. Ce résultat est en accord avec les mesures de Soci *et al.* [26]. Dans cet article il montre que le photocourant peut s'exprimer à partir du taux d'absorption de photons F (s^{-1}) tel que :

$$I_{ph} = q\eta \frac{\tau_l^0}{\tau_t} \frac{F}{1 + (F/F_0)^k}$$

où $F = P_{exc} S_{abs} / E_\gamma$ τ_t le temps de transit nécessaire pour qu'un électron aille d'une électrode à l'autre, τ_l^0 est le temps des porteurs de charge minoritaires et F_0 est le taux d'absorption seuil (en s^{-1}). De ceci on peut en déduire que le photocourant suit une dépendance en $I_{ph} \propto P_{exc}^{1-k}$, ce qui amène à la conclusion (peu intuitive) que le photocourant dépend très peu de l'intensité lumineuse incidente dans le cas où k est proche de 1 et $F \gg F_0$ c'est à dire à forte puissance incidente. Comme nous pouvons le voir sur la figure 5.15a, qui représente le photocourant en fonction de la puissance optique, c'est bien notre cas. L'intensité du photocourant semble tendre vers une valeur de saturation et elle n'est multipliée que d'un facteur 2 lorsque P_{exc} est augmenté d'un facteur 450.

Grâce à notre connaissance de l'efficacité quantique et du gain du détecteur il est possible de calculer la sensibilité du détecteur R . Comme nous l'avons vu dans le chapitre "Considérations théoriques", elle s'exprime comme ceci

$$R = G\eta \frac{e}{\hbar\omega}$$

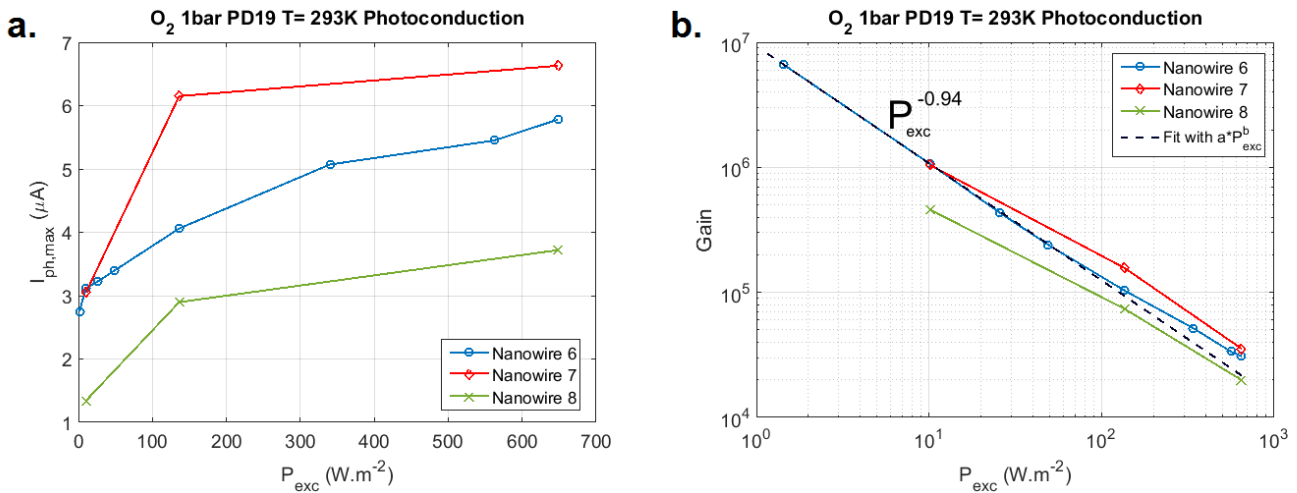


FIGURE 5.15 – **a.** Valeur maximale du photocourant en fonction de l’intensité de la lumière incidente. Le photocourant n’augmente que d’un facteur deux lorsque l’on augmente l’intensité lumineuse de deux ordres de grandeur **b.** Gain du photodétecteur en fonction de l’intensité de la lumière incidente. La valeur du gain est très dépendante de l’intensité lumineuse. Le maximum est de $G = 6 \cdot 10^6$.

En faisant l’application numérique pour $G = 6 \cdot 10^6$, on obtient une sensibilité de $R = 1,06 \cdot 10^5 A.W^{-1}$. Ce qui est une valeur relativement grande si l’on compare à des photodétecteurs commerciaux à base de semiconducteur. Pour exemple dans le cas de détecteurs en silicium, leur sensibilité est généralement proche de l’unité¹. Cela confirme que notre photodétecteur est à même de rendre compte qu’une très faible puissance lumineuse par un courant important. La sensibilité de nos détecteurs est d’ailleurs particulièrement forte pour les faibles intensités lumineuses.

À différentes longueurs d’onde

Dans le but de déterminer la présence de défauts dans le ZnO nous avons effectué des mesures de photoconduction à plusieurs longueurs d’ondes [365 nm-730 nm] avec des LEDs. Principalement en dessous du gap, pour exciter d’autres transitions que la transition d’un électron de la bande de valence vers celle de conduction.

On observe sur la figure 5.16a le photocourant (normalisé par la valeur max à $\lambda = 365nm$) en fonction du temps. Dans un premier temps si l’on regarde les intensités maximales on constate une diminution d’au minimum deux ordres de grandeurs pour toutes les longueurs d’ondes inférieures au gap du ZnO. Sur la figure 5.16b nous avons reporté les valeurs maximales en fonction de l’énergie du photon incident. Nous pouvons distinguer une séparation des points en trois zones. La première, avec une intensité relative de 1, on retrouve uniquement l’excitation à 365nm (qui est la seule au dessus gap). Ensuite autour de $10^{-3} - 10^{-2}$ d’intensité relative, on retrouve les longueurs d’ondes contenues entre 405nm et 587nm, ce qui correspond à des énergies en mesure d’exciter la bande de luminescence verte du ZnO [78].

Enfin, avec une valeur d’intensité relative extrêmement faible ($\approx 10^{-7} - 10^{-6}$), on a les longueurs d’ondes contenues entre 617 nm et 730 nm. Nous remarquons par ailleurs que pour ces longueurs d’ondes, la réponse de photoconduction n’est pas immédiate (il faut attendre plusieurs dizaines de secondes pour voir un début d’augmentation du courant) et le courant ne baisse quasiment pas après l’arrêt de la lumière (et continue d’augmenter par la suite). Cela peut indiquer que l’augmentation du courant est moins due à la création de paires électrons trous, qu’à une dérive du transistor (c’est à dire que la

1. <https://www.hamamatsu.com/eu/en/product/category/3100/4001/4103/index.html>

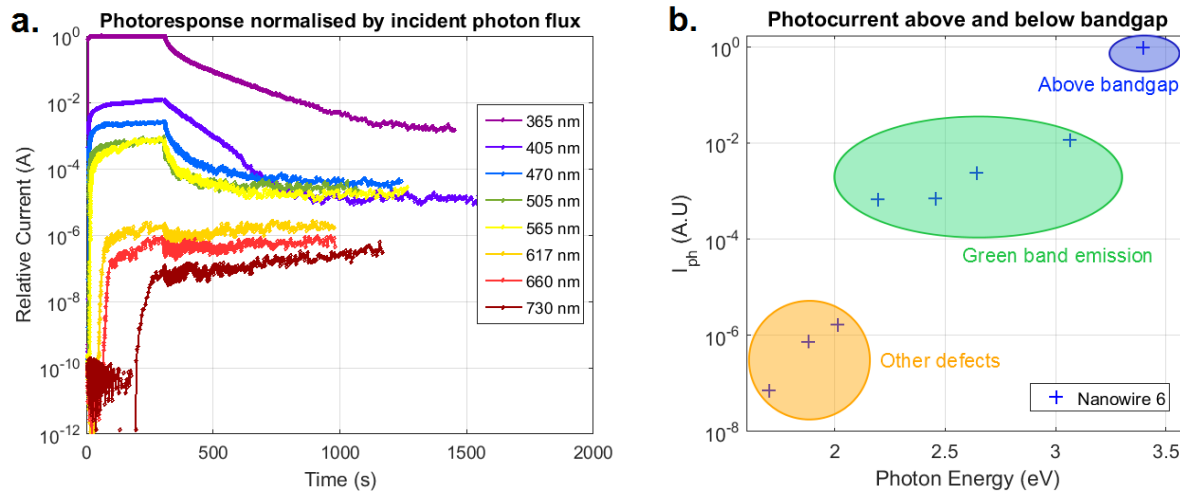


FIGURE 5.16 – **a.** Photocourant normalisé par le maximum du photocourant à $\lambda = 365\text{nm}$. La lumière illumine l'échantillon de $t=0\text{s}$ à $t=300\text{s}$, puis la mesure continue dans l'obscurité. Les mesures sont faites à température ambiante, dans une atmosphère de dioxygène à 1bar et avec des tensions de $V_{ds} = 1\text{V}$ et $V_g = -20\text{V}$. **b.** Photocourant maximum en fonction de l'énergie du photon incident (à $T = 293\text{K}$ et 1bar de dioxygène). Trois zones se dégagent du graphique.

valeur du courant d'obscurité à $V_g = -20\text{V}$ varierait au cours de la mesure). C'est d'ailleurs ce que l'on a observé dans une moindre mesure en effectuant une mesure de 30min dans l'obscurité (non montré ici), le courant finit par augmenter naturellement au bout de quelques minutes. L'amplitude de cette augmentation est néanmoins beaucoup plus faible que pour le cas d'une illumination à 730nm , il y a donc un effet de la lumière même lorsque l'énergie des photons est inférieure à la "bande verte".

5.1.5 Persistance du photocourant

Nous avons pu voir que l'échantillon souffrait d'une persistance du photocourant. Comme le montre la figure 5.17 (échelle logarithmique), le temps de décroissance du photocourant peut être très long après l'illumination dans des conditions normales (cela peut prendre plusieurs heures) [19]. Cela est problématique si l'on vise des applications dans l'électronique (qui nécessitent des fréquences beaucoup plus élevées) et n'a pour le moment pas été résolu pour les nanofils de ZnO (malgré quelques progrès [27]). C'est pourquoi nous avons cherché une méthode pour restaurer rapidement le photodétecteur dans son état initial dès que l'illumination est stoppée.

Nous avons pu observer qu'en faisant varier la tension de grille de manière appropriée il est possible de rétablir le composant dans son état de courant d'obscurité très faible. D'un point de vue physique, nous pensons que la lenteur du retour à l'état initial est dû à des trous qui restent piégés sur la surface du nanofil, empêchant la neutralité électrique de se rétablir.

Dans cette situation, les électrons sont injectés en continu à partir de l'électrode pour compenser les trous piégés, et ils transitent jusqu'à l'autre contact en raison du champ appliqué. D'autres électrons doivent ensuite être injectés, et ainsi de suite. Une impulsion de grille positive aide les électrons à atteindre la surface du nanofil et aide à la recombinaison des trous piégés. Lorsque l'injection d'électrons n'est plus nécessaire pour conserver la neutralité du fil, la persistance du photocourant s'arrête. Le temps requis pour revenir à l'état initial dépend du niveau d'exigence que l'on se fixe sur le courant d'obscurité. Par exemple pour revenir à un courant d'obscurité de l'ordre de grandeur du bruit de

notre SMU ($10^{-15} A$), nous avons raccourci ce temps de quelques heures à quelques minutes (voir Figure 5.17) et le nanofil est de nouveau opérationnel pour une nouvelle détection. Cela mériterait des mesures complémentaires pour savoir à quel point il est possible d'accélérer cette étape.

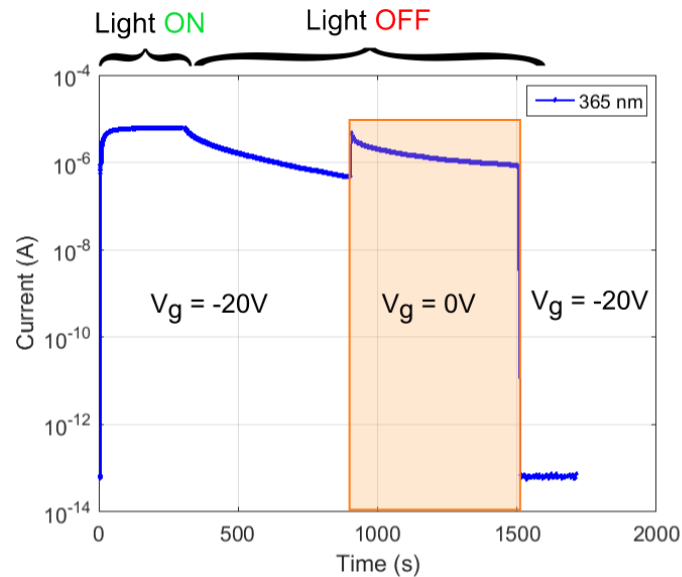


FIGURE 5.17 – Dynamiques temporelles du retour à l'état initial après illumination, dans une atmosphère de dioxygène (1bar) et à température ambiante. La persistance du photocourant peut être éliminée en modifiant la tension de grille appliquée pendant une certaine durée.

5.2 Résumé du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons étudié le comportement de photodétecteurs à bases de nanofils de semiconducteurs. Sur les quatre semiconducteurs que nous avons utilisé (GaAs, CdSe, GaAsP et ZnO) pour créer des photodétecteurs, c'est le ZnO qui s'est révélé le plus performant. Nous avons continué les études sur ce dernier, en faisant des mesures I-V et KPFM dans l'obscurité. Nous avons déterminé que la résistance électrique (à tension de grille nulle) provenait principalement des contacts $R_{contact} = 156 k\Omega$ contre $R_{fil} = 33 k\Omega$ pour le nanofil. Ces mesures ont aussi révélé que le courant d'obscurité dépendait fortement de la tension de grille appliquée. Pour une tension de grille de $V_g = -20 V$ le courant d'obscurité est inférieur à $10^{-13} A$.

Ensuite en utilisant un montage composé d'un cryostat nous avons pu effectuer des mesures de photoconduction dans une atmosphère contrôlée et pour des températures contenues entre $77 K$ et $293 K$. Les mesures de courant d'obscurité sous différentes atmosphères ont montré que la présence d'oxygène réduisait la conductivité du nanofil. En revanche sous illumination (à $\lambda = 365 nm$), les temps caractéristiques des régimes transitoires sont plus courts en présence d'oxygène que dans le vide, ou en présence de gaz neutre (diazote). Cette étude a aussi mis en évidence que deux mécanismes contribuaient au photocourant. Le premier, que l'on appelle photocourant primaire, possède un temps caractéristique de l'ordre de $10^{-4} s$ et est trop rapide pour être enregistré par notre montage (qui prend quelques *ms* par point de mesure). Il contribue dans la quasi totalité au gain. Le second, que l'on appelle photocourant secondaire, a une dynamique bien plus lente (de l'ordre de la seconde) pour la montée, et de l'ordre de la dizaine voire de la centaine de secondes pour la décroissance selon l'atmosphère. Le fait qu'il existe une persistance du photocourant suite à l'illumination est un handicap pour des applications dans l'électronique. Il faut plus de $1 h$ dans une atmosphère de dioxygène pour retourner à l'état initial. Afin de réduire ce temps, nous avons mis en place un protocole qui implique de faire varier la tension de grille. Cela nous a permis de réduire ce temps à $5 min$. Nous avons déterminé la valeur du gain en fonction de la puissance optique. Le gain est maximal à faible puissance optique et on obtient un gain de $G = 6 \cdot 10^6$. La sensibilité du détecteur est de $R = 1,06 \cdot 10^5 A \cdot W^{-1}$.

Les mesures de photocourant en fonction de l'énergie des photons incidents indiquent qu'il existe trois zones de photoconduction. La première, avec le photocourant le plus important, concerne les photons d'énergie supérieurs à la bande interdite du ZnO. La seconde zone, d'intensité moyenne, concerne les photons ayant une énergie similaire aux niveaux d'énergie des défauts responsables de la "bande verte" d'émission de photoluminescence. La dernière zone est de très faible intensité et concerne tous les photons d'énergie inférieurs à $2 eV$.

Les mesures en température ont mis en évidence que la résistance du fil varie peu dans la gamme [$77 K$, $293 K$]. Cela indique que le niveau d'énergie des donneurs à l'origine du dopage n a une énergie proche de la bande de conduction.

En étudiant la photoconduction en fonction de la température, nous avons déterminé que le photocourant primaire avait une énergie d'activation de $102 meV$ et que le photocourant secondaire avait une énergie d'activation de $110 meV$. Ces énergies étant très similaires il est possible qu'elles aient la même origine.

Le tableau suivant résume les valeurs caractéristiques de nos photodétecteurs à base de nanofil de ZnO.

Sous atmosphère de O_2 , $T = 293 K$ et $V_g = -20 V$	Caractéristiques du PD en ZnO
Courant d'obscurité, I_d	$< 10^{-13} A$
Efficacité quantique, η	0.06
Gain, G	$6 \cdot 10^6$
Sensibilité, R	$1,06 \cdot 10^5 A \cdot W^{-1}$
Temps caractéristique de montée du photocourant, t_{rise}	1.3 s
Temps caractéristique de décroissance du photocourant, t_{fall}	50 s

Chapitre 6

Conclusion, perspectives

6.1 Synthèse des travaux

Ce manuscrit avait pour objectif de présenter une étude compréhensible sur les photodétecteurs à base de nanofils de semiconducteur. Notre propos s'est articulé en trois axes : une partie théorique, une étude expérimentale des propriétés optiques et une caractérisation électrique des composants. Dans cette première partie, nous avons rappelé l'enjeu majeur que représente le développement des photodétecteurs dans l'émergence des nouvelles applications. La tendance actuelle, avec l'émergence de l'information quantique, est de créer des composants pouvant s'implémenter facilement dans des circuits intégrés. Cela implique des contraintes sur les propriétés des détecteurs qui conditionnent les applications dans l'optique quantique. On attend notamment d'eux qu'ils soient compacts, capables de détecter des photons uniques, et dans la mesure du possible, qu'ils utilisent une technologie de fabrication simple et implémentable à grande échelle.

Les photodétecteurs à base de nanofil sont des candidats potentiels pour remplir ce rôle. Dans cette thèse nous avons réalisé notre étude avec plusieurs semiconducteurs : des nanofils de CdSe, GaAs, GaAsP et ZnO. Parmi les nombreux testes, l'expérience nous a rapidement indiqué que les détecteurs à base de ZnO présentaient la meilleure réponse et nous avons continué les études sur ce matériau.

Nous avons fait une étude des propriétés optiques de ces nanofils. Elle nous a révélé que le matériau présentait une bonne cristallinité et que son spectre de photoluminescence était très semblable à celui des couches minces de ZnO. Nous avons observé à basse température la présence de recombinaisons faisant intervenir des excitons. Les raies dominantes du spectre font intervenir des excitons liés à des donneurs neutres (et/ou ionisés), nous avons été en mesure de déterminer que ces donneurs en électron étaient des atomes d'aluminium qui ont vraisemblablement migré du substrat de saphir (Al_2O_3) vers le ZnO lors de la croissance. Les résultats des mesures de la résonance paramagnétique électronique font eux aussi apparaître la présence d'impuretés qui s'apparentent à des donneurs diffus d'aluminium. Nous avons réalisé une étude comparative sur l'influence du substrat (ayant servi à la croissance) sur les propriétés optiques du ZnO. Nous avons utilisé des échantillons en couches minces d'épaisseurs allant de 150 nm à 700 nm , le substrat de saphir étant (en fonction des échantillons) orienté selon le plan cristallographique "C" ou "R". Pour des épaisseurs équivalentes, la PL des échantillons sur substrat C s'est révélée plus riche en détails que pour les substrats R. De plus, les couches les plus fines laissaient voir moins de pics de luminescences, en particulier des répliques phonons. De même, en réalisant des mesures de temps de vie des porteurs de charges nous avons constaté que les temps de vie étaient plus faibles pour les couches les plus fines. On interprète cela comme un signe que la qualité de la structure cristallographique dépend de l'épaisseur de l'échantillon et qu'elle est meilleure lorsqu'on l'augmente.

Nous avons réalisé une caractérisation électrique des photodétecteurs à base de nanofil. Après avoir testé différents semiconducteurs (CdSe, GaAs, GaAsP), notre choix s'est porté sur le ZnO, qui présentait les meilleures performances en terme de photocourant. Nous avons déterminé que la résistance électrique (à tension de grille nulle) provenait principalement des contacts $R_{contact} = 156\text{ k}\Omega$ contre $R_{fil} = 33\text{ k}\Omega$ pour le nanofil mais que les contacts étaient ohmiques. Ces mesures ont aussi révélé que le courant d'obscurité dépendait fortement de la tension de grille appliquée. Pour une tension de grille de $V_g = -20\text{ V}$ le courant d'obscurité est inférieur à 10^{-13} A . Le photocourant est peu dépendant de la puissance lumineuse incidente (à $\lambda = 365\text{ nm}$) et est de l'ordre du μA . Nous avons mesuré la dépendance du gain avec la puissance incidente.

À l'aide d'un cryostat, nous avons pu effectuer des mesures de photoconduction dans une atmosphère contrôlée. Dans le but de déterminer l'influence de l'atmosphère sur les propriétés électriques, nous avons mesuré la photoconduction dans 4 cas : dans le vide ($< 5.10^{-5}\text{ bar}$), dans du diazote (1 bar), dans du dioxygène (1 bar) et dans l'air (1 bar). On a montré que la présence de dioxygène réduisait la conductivité du nanofil. En revanche, sous illumination (à $\lambda = 365\text{ nm}$), les temps caractéristiques des régimes transitoires sont plus courts en présence d'oxygène que dans le vide ou en présence de gaz neutre (diazote). Cette étude a aussi mis en évidence que deux mécanismes contribuaient au photocourant. Le premier, que l'on appelle photocourant primaire, possède un temps caractéristique inférieur à 10^{-4} s et est trop rapide pour être enregistré par notre montage (qui prend quelques ms par point de mesure). C'est la principale contribution au gain. Le second, que l'on appelle photocourant secondaire, a une dynamique bien plus lente (de l'ordre de la seconde) pour la montée et de l'ordre de la dizaine voire de la centaine de secondes pour la décroissance selon l'atmosphère. Le fait qu'il existe une persistance du photocourant suite à l'illumination est un handicap pour des applications dans l'électronique. Il faut plus de 1 h dans une atmosphère de dioxygène pour retourner à l'état initial. Afin de réduire ce temps, nous avons mis en place un protocole qui implique de faire varier la tension de grille. Cela nous a permis de réduire ce temps à 5 min . Au cours de ces mesures, nous avons montré qu'il était possible de faire fonctionner ces photodétecteurs dans un régime de faible courant d'obscurité (non mesurable car $< 10^{-13}\text{ A}$) et donc avec un faible bruit. Les mesures ont permis, entre autre, d'établir que notre composant possède un fort gain photoconductif $G \sim 10^6$ et une sensibilité très importante $R \sim 10^5\text{ A.W}^{-1}$.

Les mesures en température ont mis en évidence que la résistance du fil varie peu dans la gamme $[77\text{ K}, 293\text{ K}]$. Cela indique que le niveau d'énergie des donneurs à l'origine du dopage n a une énergie proche de la bande de conduction. En étudiant la photoconduction en fonction de la température, nous avons déterminé que le photocourant primaire avait une énergie d'activation de 102 meV .

Ces différentes mesures confirment que les photoconducteurs à base de nanofils sont des composants performants avec une physique riche, qu'il conviendrait d'étudier plus en détail pour déterminer s'ils peuvent convenir à des applications dans l'opto-électronique.

6.2 Quel futur pour ces détecteurs ?

En faisant le bilan, on s'aperçoit que les photodétecteurs à base de nanofil de ZnO présentent des propriétés étonnantes et prometteuses. Ils possèdent de nombreux points forts : leur courant d'obscurité est faible, ils ont une grande sensibilité et ils fonctionnent à température ambiante. Ils ont également un design compact qui les rend adaptés à une intégration dans des circuits intégrés et dont la technologie de fabrication est relativement simple.

Leur point faible réside dans le temps nécessaire pour revenir à l'état initial entre chaque mesure.

Cette faible bande passante est le principal obstacle à leur utilisation. Pour le moment notre composant fonctionne uniquement à basse fréquence. Il semble que les effets de surface soient la source de cette lenteur. Ils impliquent des réactions chimiques entre des molécules de dioxygène et des sites d'absorption à la surface du ZnO ($O_{2\text{ physisorbé}} + \bar{e} \rightleftharpoons O_{2\text{ chimisorbé}}^-$). Ces réactions d'absorption et de désorption sont lentes à converger vers un état d'équilibre, ce qui rend le processus de stabilisation d'autant plus lent.

Cependant, les mécanismes exacts de ces interactions doivent être mieux définis, si possible de manière quantitative. Il reste à effectuer des simulations qui prennent en compte les effets d'absorption et de désorption du dioxygène. Il manque à l'heure actuelle un modèle qui décrive le comportement de ces fils sous illumination. Grâce à cela, nous serons en mesure de trouver les paramètres optimaux pour le photodétecteur : taux de dopage, diamètre, longueur, atmosphère, pression environnante, température, tension de grille, etc.

Il est également nécessaire de faire de progresser dans la nanofabrication, car à l'heure actuelle la résistance des contacts représente encore la résistance principale du PD. Par ailleurs, il semble nécessaire de posséder une méthode de croissance des nanofils de ZnO qui permette de contrôler précisément le taux de dopage. La reproductibilité des résultats n'en sera que meilleure.

Une fois ces obstacles franchis, il sera possible de penser à des applications en opto-électronique. La création d'un ordinateur quantique basé sur de l'optique linéaire a été proposé il y a quelques années dans la revue Nature [102]. Depuis, de nombreux travaux ont été réalisés dans le développement de sources de photons uniques [103]. Cet article rappelle que bien que pour l'heure il n'y a toujours pas de source de photon unique sur demande, il existe une de nombreux systèmes en développement pour remplir ce rôle. On retrouve les quantum dots, les nanotubes de carbones ou encore les défauts dans les matériaux (comme les centres N-V dans le diamant). Ces sources doivent par la suite être couplées le plus efficacement possible à un guide d'onde, ce qui constitue une autre étape cruciale pour le développement des circuits photoniques. Il est primordial d'être en mesure d'amener précisément la lumière de son point de génération jusqu'aux différents composants (portes logiques et détecteurs par exemple). Ce fut l'objet de recherche de mon prédécesseur Wei Geng, qui, dans cet article [104], présente des nanofils de ZnO qui peuvent être utilisés comme des guides d'ondes. Comme nous l'avons vu dans cette thèse il est possible de créer des photodétecteurs à base de nanofils de ZnO compatibles avec une intégration sur un circuit photonique.

La conjonction de ces deux propriétés ouvre de nombreux champs d'application à ces composants.

Chapitre 7

Bibliographie

- [1] Tim Smeeton and Colin Humphreys. *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials - Introduction*. SPRINGER, 2007. [\[Lien\]](#).
- [2] R.H. Hadfield. Single-photon detectors for optical quantum information applications. *Nature Photonics*, 3(12), 2009. [\[Lien\]](#).
- [3] M. D. Eisaman, J. Fan, A. Migdall, and S. V. Polyakov. Invited review article : Single-photon sources and detectors. *Review of Scientific Instruments*, 82(7) :071101, 2011. [\[Lien\]](#).
- [4] G. S. Buller and R. J. Collins. Single-photon generation and detection. *Measurement Science and Technology*, 21(1), 2010. [\[Lien\]](#).
- [5] Jun Zhang, Mark A. Itzler, Hugo Zbinden, and Jian Wei Pan. Advances in InGaAs/InP single-photon detector systems for quantum communication. *Light : Science and Applications*, 4, 2015. [\[Lien\]](#).
- [6] Chandra M. Natarajan, Michael G. Tanner, and Robert H. Hadfield. Superconducting nanowire single-photon detectors : Physics and applications. *Superconductor Science and Technology*, 25(6), 2012. [\[Lien\]](#).
- [7] Aleksander Divochiy, Francesco Marsili, David Bitauld, Alessandro Gaggero, Roberto Leoni, Francesco Mattioli, Alexander Korneev, Vitaliy Seleznev, Nataliya Kaurova, Olga Minaeva, Gregory Gol'Tsman, Konstantinos G. Lagoudakis, Moushab Benkhaoul, Francis Lévy, and Andrea Fiore. Superconducting nanowire photon-number-resolving detector at telecommunication wavelengths. *Nature Photonics*, 2(5), 2008. [\[Lien\]](#).
- [8] M. Razeghi and A. Rogalski. Semiconductor ultraviolet detectors. *Journal of Applied Physics*, 79(10) :7433–7473, 1996. [\[Lien\]](#).
- [9] Ümit Özgür, Daniel Hofstetter, and Hadis Morkoç. ZnO devices and applications : A review of current status and future prospects. *Proceedings of the IEEE*, 98(7) :1212–121, 2010. [\[Lien\]](#).
- [10] Syed Raza Ali Raza, Young Tack Lee, Youn-Gyoung Chang, Pyo Jin Jeon, Jae Hoon Kim, Ryong Ha, Heon-Jin Choi, and Seongil Im. Photoelectric probing of the interfacial trap density-of-states in ZnO nanowire field-effect transistors. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 15(8), 2013. [\[Lien\]](#).
- [11] Q. Wan and Q. H. Li, Y. J. Chen, T. H. Wang, X. L. He, J. P. Li, and C. L. Lin. Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors. *Applied Physics Letter*, 84(18), 2004. [\[Lien\]](#).
- [12] J.B.Law and J.T.L.Thong. Simple fabrication of a ZnO nanowire photodetector with a fast photoresponse time. *Applied Phhysics Letters*, 88 :133114, 2006. [\[Lien\]](#).

-
- [13] Jiming Bao, Mariano A. Zimmler, Federico Capasso, Xiaowei Wang, and Z. F. Ren. Broadband ZnO single-nanowire light-emitting diode. *Nano Letters*, 6(8), 2006. [\[Lien\]](#).
- [14] Law M, Greene LE, Johnson JC, Saykally R, and Yang P. Nanowire dye-sensitized solar cells. *Nature Materials*, 4(6), 2005. [\[Lien\]](#).
- [15] Cesare Soci, Arthur Zhang, Xin-Yu Bao, Hongkwon Kim, Yuhwa Lo, and Deli Wang. Nanowire photodetectors. *ASP*, 10 :1430–1449, 2010. [\[Lien\]](#).
- [16] Hao Wang. High gain single GaAs nanowire photodetector. *Applied Physics Letters*, 103(9), 2013. [\[Lien\]](#).
- [17] Y. L. Cao, Z. T. Liu, L. M. Chen, Y. B. Tang, L. B. Luo, J. S. Jie, W. J. Zhang, S. T. Lee, and C. S. Lee. Single-crystalline ZnTe nanowires for application as high-performance green/ultraviolet photodetector. *Optics Express*, 19(7), 2011. [\[Lien\]](#).
- [18] Z. Fan, J. C. Ho, Z. A. Jacobson, H. Razavi, and A. Javey. Large-scale, heterogeneous integration of nanowire arrays for image sensor circuitry. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(32), 2008. [\[Lien\]](#).
- [19] Jiming Bao, Ilan Shalish, Zhihua Su, Ron Gurwitz, Federico Capasso, Xiaowei Wang, and Zhifeng Ren. Photoinduced oxygen release and persistent photoconductivity in ZnO nanowires. *Nanoscale Research Letters*, 6(1) :404, 2011. [\[Lien\]](#).
- [20] H. Kind, H. Yan, B. Messer, M. Law, and P. Yang. nanowire ultraviolet photodetectors and optical switches. *Advanced Materials*, 14, 2002. [\[Lien\]](#).
- [21] Elisabetta Comini. Metal oxide nano-crystals for gas sensing. *Analytica Chimica Acta*, 568(1-2) :28–40, 2006. [\[Lien\]](#).
- [22] D. Kohl. Surface processes in the detection of reducing gases with SnO_2 -based devices. *Sensors and Actuators*, 18(1), 1989. [\[Lien\]](#).
- [23] A. Kolmakov, Y. Zhang, G. Cheng, and M. Moskovits. Detection of CO and O_2 using tin oxide nanowire sensors. *Advanced Materials*, 15 :12, 2003. [\[Lien\]](#).
- [24] Qin Kuang, Changshi Lao, Zhong Lin Wang, Zhaoxiong Xie, and Lansun Zheng. High-sensitivity humidity sensor based on a single SnO_2 nanowire. *JACS communication*, 129 :19, 2007. [\[Lien\]](#).
- [25] Raffaella Calarco, Michel Marso, Thomas Richter, Ali I. Aykanat, Ralph Meijers, André v.d. Hart, Toma Stoica, and Hans Lüth. Size-dependent photoconductivity in MBE-grown GaN-nanowires. *Nano Letters*, 5 :981–984, 2005. [\[Lien\]](#).
- [26] C. Soci, A. Zhang, B. Xiang, S. A. Dayeh, D. P. R. Aplin, J. Park, X. Y. Bao, Y. H. Lo, and D. Wang. ZnO nanowire UV photodetectors with high internal gain. *Nano Letters*, 7 :4, 2007. [\[Lien\]](#).
- [27] J D Prades, F Hernandez-Ramirez, R Jimenez-Diaz, M Manzanares, T Andreu, A Cirera, A Romano-Rodriguez, and J R Morante. The effects of electron-hole separation on the photoconductivity of individual metal oxide nanowires. *Nanotechnology*, 19 :465501, 2008. [\[Lien\]](#).
- [28] Lishu Liu, Zengxia Mei, Aihua Tang, Alexander Azarov, Andrej Kuznetsov, Qi-Kun Xue, and Xiaolong Du. Oxygen vacancies : The origin of n-type conductivity in ZnO. *Physical Review B*, 93(23), 2016. [\[Lien\]](#).
- [29] Wang Lin. *Carrier profiling of ZnO nanowire structures by scanning capacitance microscopy and scanning spreading resistance microscopy*. PhD thesis, Université de Lyon, 2017. [\[Lien\]](#).
- [30] D.E. Perea, E.R. Hemesath, E.J. Schwalbach, J.L. Lensch-Falk, P.W. Voorhees, and L.J. Lauhon. Direct measurement of dopant distribution in an individual vapour-liquid-solid nanowire. *Nature nanotechnology*, 4(5) :315–319, 2009. [\[Lien\]](#).

- [31] Nooshin Amirifar, Rodrigue Lardé, Etienne Talbot, Philippe Pareige, Lorenzo Rigutti, Lorenzo Mancini, Jonathan Houard, Celia Castro, Vincent Sallet, Emir Zehani, Said Hassani, Corine Sartel, Ahmed Ziani, and Xavier Portier. Quantitative analysis of doped/undoped ZnO nanomaterials using laser assisted atom probe tomography : Influence of the analysis parameters. *Journal of Applied Physics*, 118(21), 2015. [\[Lien\]](#).
- [32] Anderson Janotti and Chris G. Van de Walle. Native point defects in ZnO. *Physical Review B*, 76(16), 2007. [\[Lien\]](#).
- [33] Leonard J. Brillson and Yicheng Lu. ZnO schottky barriers and ohmic contacts. *Journal of Applied Physics*, 109(12) :121301, 2011. [\[Lien\]](#).
- [34] Jifeng Wang and Minoru Isshiki. *Wide-Bandgap II-VI Semiconductors : Growth and Properties*. Springer, 2007. [\[Lien\]](#).
- [35] Geoffrey T. Svacha. *Nanoscale nonlinear optics using silica nanowires*. Harvard University, 2008. [\[Lien\]](#).
- [36] Jung Inn Sohn, SeungNam Cha, Byong Gwon Song, Sanghyo Lee, Seong Min Kim, JiYeon Ku, HyunJin Kim, Young Jun Park, Byoung Lyong Choi, Zhong Lin Wang, Jong Min Kim, and Kinam Kima. Engineering of efficiency limiting free carriers and interfacial energy barrier for an enhancing piezoelectric generation. *Electronic Supplementary Material*, 6 :97–104, 2013. [\[Lien\]](#).
- [37] Fang-Ling Kuo, Yun Li, Marvin Solomon, Jincheng Du, and Nigel D Shepherd. Workfunction tuning of zinc oxide films by argon sputtering and oxygen plasma : an experimental and computational study. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 45 :6, 2012. [\[Lien\]](#).
- [38] Basma El Zein. *Growth and characterization of ZnO nanostructures for photovoltaic applications*. PhD thesis, Université de Lille 1, 2012. [\[Lien\]](#).
- [39] X. J. Zhang, W. Ji, and S. H. Tang. Determination of optical nonlinearities and carrier lifetime in ZnO. *Optical Society of America*, 14 :1951–1955, 1997. [\[Lien\]](#).
- [40] Muhammad Ali Johar, Rana Arslan Afzal, Abdulrahman Ali Alazba, and Umair Manzoor. Photocatalysis and bandgap engineering using ZnO nanocomposites. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015, 2015. [\[Lien\]](#).
- [41] Anderson Janotti and Chris G. Van de Walle. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on Progress in Physics*, 2009. [\[Lien\]](#).
- [42] Bruno K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboeck, and A. V. Rodina. Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 241(2) :231–260, 2004. [\[Lien\]](#).
- [43] Claus F. Klingshirn. *Semiconductor Optics, 3rd editon*. Springer, 2007. [\[Lien\]](#).
- [44] G. Borghs, K. Bhattacharyya, K. Deneffe, P. Van Mieghem, and R. Mertens. Band gap narrowing in highly doped n- and p-type GaAs studied by photoluminescence spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 66(4381), 1989. [\[Lien\]](#).
- [45] X. T. Zhang, Y. C. Liu, Z. Z. Zhi, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, W. Xu, X. W. Fan, and X. G. Kong. Temperature dependence of excitonic luminescence from nanocrystalline ZnO films. *Journal of Luminescence*, 99(2), 2002. [\[Lien\]](#).
- [46] Marius Grundmann. *Graduate Texts in Physics The Physics of Semiconductors An Introduction Including Nanophysics and Applications, 3rd editon*. Springer, 2016. [\[Lien\]](#).

-
- [47] M. Wojdak, A. Wyszomolek, K. Pakula, and J. M. Baranowski. Emission due to exciton scattering by LO-phonons in gallium nitride. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 216(1) :95–99, 1999. [\[Lien\]](#).
- [48] M. R. Wagner, G. Callsen, J. S. Reparaz, J.-H. Schulze, R. Kirste, M. Cobet, I. A. Ostapenko, S. Rodt, C. Nenstiel, M. Kaiser, A. Hoffmann, A. V. Rodina, M. R. Phillips, S. Lautenschläger, S. Eisermann, and B. K. Meyer. Bound excitons in ZnO : Structural defect complexes versus shallow impurity centers. *Physical review B*, 84(035313), 2011. [\[Lien\]](#).
- [49] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç. A comprehensive review of ZnO. *J. Appl. Phys*, 98 :041301, 2005. [\[Lien\]](#).
- [50] A. Gorgis, T. Flissikowski, O. Brandt, C. Chèze, L. Geelhaar, H. Riechert, and H. T. Grahn. Time-resolved photoluminescence spectroscopy of individual GaN nanowires. *Physical Review B*, 86(4), 2012. [\[Lien\]](#).
- [51] Min Su Kim, Giwoong Nam, Soaram Kim, Do Yeob Kim, Dong Yul Lee, Jin Soo Kim, Sung O. Kim, Jong Su Kim, Jeong Sik Son, and Jae Young Leem. Photoluminescence studies of ZnO thin films on R-plane sapphire substrates grown by sol-gel method. *Journal of Luminescence*, 132(10) :2581–2585, 2012. [\[Lien\]](#).
- [52] Mathieu Dumergue. *Luminescence ultraviolette et dynamiques excitoniques dans l'oxyde de zinc massif et nano-structure*. PhD thesis, Université Bordeaux, 2015. [\[Lien\]](#).
- [53] Wei Geng. *Coupling of Nanostructures for Integrated Nanophotonics Devices*. PhD thesis, UTT, Troyes, 2015. [\[Lien\]](#).
- [54] Josh Goldberger, Donald J. Sirbuly, Matt Law, and Peidong Yang. ZnO nanowire transistor. *The journal of Physical Chemistry B Letters*, 2005. [\[Lien\]](#).
- [55] Lukas Schmidt-Mende and Judith L. MacManus-Driscoll. ZnO-nanostructures, defects and devices. *Materialstoday*, 10 :5, 2007. [\[Lien\]](#).
- [56] K. I. Hagemark. Defect structure of Zn-doped ZnO. *Journal of solid state chemistry*, 16 :293–299, 1976. [\[Lien\]](#).
- [57] D. C. Look, G. C. Farlow, Pakpoom Reunchan, Sukit Limpijumnong, S. B. Zhang, and K. Nordlund. Evidence for native-defect donors in n-type ZnO. *Physical review Letters*, 95 :225502, 2005. [\[Lien\]](#).
- [58] Sathon Vijarnwannaluk. *Optical studies of GaAs :C grown at low temperature and of localized vibrations in normal GaAs :C*. PhD thesis, Faculty of the virginia polytechnic institute and state university, 2002. [\[Lien\]](#).
- [59] J. M. Stiegler, R. Tena-Zaera, O. Idigoras, and A. Chuvilin R. Hillenbrand. Correlative infrared-electron nanoscopy reveals the local structure-conductivity relationship in zinc oxide nanowires. *Nature communications*, 3 :1131, 2012. [\[Lien\]](#).
- [60] T. Richter, H. Lüth R. Meijers, R. Calarco, and M. Marso. Doping concentration of GaN nanowires determined by opto-electrical measurements. *Nano Letters*, 8(9) :3056–3059, 2008. [\[Lien\]](#).
- [61] G. Konstantatos and E.H. Sargent. Nanostructured materials for photon detection. *Nature nanotechnology*, 5(6) :391–400, 2010. [\[Lien\]](#).
- [62] Ya. M. Blanter and M. Büttiker. Shot noise in mesoscopic conductors. *Physics report*, 336(1-2), 2000. [\[Lien\]](#).
- [63] K.M van Vliet. Noise in semiconductors and photoconductors. *Proceedings of the IRE*, 26(6) :1004 – 1018, 1958. [\[Lien\]](#).

- [64] Henry Mathieu. *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques - 6ème édition*. Dunod, 2009. [\[Lien\]](#).
- [65] Alexander P.Kirk and Wiley P.Kirk. First principle analyses of direct bandgap solar cells absorbing substrates versus mirrors. *Applied Physics Letters*, 114 :174507, 2013. [\[Lien\]](#).
- [66] Medhi Daamoune. *Mesure de durée de vie de porteurs minoritaires dans les structures semiconductrices de basse dimensionnalité*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2015. [\[Lien\]](#).
- [67] N.Barsan and U.Weimar. Conduction model of metal oxide gas sensors. *J. Electroceramics*, 7(143) :143–167, 2001. [\[Lien\]](#).
- [68] Bart Sorée, Wim Magnus, and Geoffrey Pourtois. Analytical and self-consistent quantum mechanical model for a surrounding gate MOS nanowire operated in JFET mode. *J Comput Electron*, 7 :380–383, 2008. [\[Lien\]](#).
- [69] P. B. Brito, F. Fabião, and A.Staubyn. Euler, lambert and the lambert W function today. *Mathematical Scientist*, 33 :127–133, 2008. [\[Lien\]](#).
- [70] Cyril Tropis. *Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO2 nanoparticulaire : Application à la détection de CO et CO2*. PhD thesis, Université de Toulouse, 2009. [\[Lien\]](#).
- [71] Kyu-Hyun Bang, Deuk-Kyu Hwang, Sang-Wook Lim, and Jae-Min Myoung. Effects of growth temperature on the properties of ZnO/GaAs prepared by metalorganic chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth*, 250(3-4) :437–443, 2003. [\[Lien\]](#).
- [72] Chris J Barnett, Olga Kryvchenkova, Nathan a Smith, Liam Kelleher, Thierry G G Maffeis, and Richard J Cobley. The effects of surface stripping ZnO nanorods with argon bombardment. *Nanotechnology*, 26(41), 2015. [\[Lien\]](#).
- [73] T. Koida, S. F. Chichibu, A. Uedono, A. Tsukazaki, M. Kawasakib, T. Sota, Y. Segawa, and H. Koinuma. Correlation between the photoluminescence lifetime and defect density in bulk and epitaxial ZnO. *Appl. Phys. Lett.*, 82(4), 2003. [\[Lien\]](#).
- [74] H. D. Chen, M. S. Feng, P. A. Chen, K. C. Lin, and C. C. Wu. Low-temperature luminescent properties of degenerated p-type GaAs grown by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 75(4) :2210–2214, 1994. [\[Lien\]](#).
- [75] Y.P. Varshni. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. *Physica*, 34(1) :149–154, 1967. [\[Lien\]](#).
- [76] K. P. O'Donnel and X. Chen. Temperature dependence of semiconductor band gaps dependence of semiconductor band gaps. *Appl. Phys. Lett.*, 58(25), 1991. [\[Lien\]](#).
- [77] S. A. Lourenço, I. F. L. Dias, J. L. Duarte, E. Laureto, V. M. Aquino, and J. C. Harmand. Temperature-dependent photoluminescence spectra of GaAsSb/AlGaAs and GaAsSbN/GaAs single quantum wells under different excitation intensities. *Brazilian Journal of Physics*, 37(4) :1212–1219, 2007. [\[Lien\]](#).
- [78] Bixia Lin and Zhuxi Fu. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates. *APL*, 79(943), 2001. [\[Lien\]](#).
- [79] N. C. Giles, Chunchuan Xu, M. J. Callahan, Buguo Wang, J. S. Neal, and L. A. Boatner. Effects of phonon coupling and free carriers on band-edge emission at room temperature in n-type ZnO crystals. *Applied Physics Letters*, 89(25), 2006. [\[Lien\]](#).
- [80] E. M. Kaidashev, M. Lorenz, H. Von Wenckstern, A. Rahm, H. C. Semmelhack, K. H. Han, G. Benndorf, C. Bundesmann, H. Hochmuth, and M. Grundmann. High electron mobility of

-
- epitaxial ZnO thin films on C-plane sapphire grown by multistep pulsed-laser deposition. *Applied Physics Letters*, 82(22), 2003. [Lien].
- [81] Giuseppe Pezzotti and Wenliang Zhu. Resolving stress tensor components in space from polarized raman spectra : polycrystalline alumina. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(4), 2015. [Lien].
- [82] C. C. Zheng, S. J. Xu, J. Q. Ning, W. Bao, J. F. Wang, J. Gao, J. M. Liu, J. H. Zhu, and X. L. Liu. Residual strains and optical properties of ZnO thin epilayers grown on R-sapphire planes. *Semiconductor Science and Technology*, 27(3), 2012. [Lien].
- [83] U. Özgür, A. Teke, C. Liu, S. J. Cho, H. Morkoç, and H. O. Everitt. Stimulated emission and time-resolved photoluminescence in rf-sputtered ZnO thin films. *Applied Physics Letters*, 84(17), 2004. [Lien].
- [84] X. H. Wang and S. J. Xu. Two-electron-satellite transition of donor bound exciton in ZnO : Radiative auger effect. *Applied Physics Letters*, 102(18), 2013. [Lien].
- [85] Min Su Kim, Giwoong Nam, Soaram Kim, Do Yeob Kim, Dong Yul Lee, Jin Soo Kim, Sung O. Kim, Jong Su Kim, Jeong Sik Son, and Jae Young Leem. Photoluminescence studies of ZnO thin films on R-plane sapphire substrates grown by sol-gel method. *Journal of Luminescence*, 132(10) :2581–2585, 2012. [Lien].
- [86] Lijun Wang and N.C. Giles. Temperature dependence of the free-exciton transition energy in zinc oxide by photoluminescence excitation spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 94(2), 2003. [Lien].
- [87] R. C. Rai, M. Guminiak, S. Wilser, B. Cai, and M. L. Nakarmi. Elevated temperature dependence of energy band gap of ZnO thin films grown by e-beam deposition. *Journal of Applied Physics*, 111(073511), 2012. [Lien].
- [88] W. N. Lawless and T. K. Gupta. Thermal properties of pure and varistor ZnO at low temperatures. *Journal of Applied Physics*, 60(607), 1986. [Lien].
- [89] Bingqiang Cao, Weiping Cai, and Haibo Zeng. Temperature-dependent shifts of three emission bands for ZnO nanoneedle arrays. *Applied Physics Letters*, 88(16) :1–4, 2006. [Lien].
- [90] Giwoong Nam, Hyunggil Park, Hyunsik Yoon, Jong Su Kim, and Jae Young Leem. Studies on temperature- and excitation-power-dependent photoluminescence of ZnO thin film grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Current Applied Physics*, 13(4), 2013. [Lien].
- [91] V E Sandana, D J Rogers, F H Teherani, R McClintock, C Bayram, M Razeghi, H J Drouhin, M C Clochard, V Sallet, G Garry, and F Falyouni. Comparison of ZnO nanostructures grown using pulsed laser deposition, metal organic chemical vapor deposition, and physical vapor transport. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 27(3) :1678–1683, 2009. [Lien].
- [92] S. W. Jung, W. I. Park, H. D. Cheong, Gyu Chul Yi, Hyun M. Jang, S. Hong, and T. Joo. Time-resolved and time-integrated photoluminescence in ZnO epilayers grown on $Al_2O_3(0001)$ by metalorganic vapor phase epitaxy. *Applied Physics Letters*, 80(11) :1924–1926, 2002. [Lien].
- [93] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, J. E. Hoelscher, R. E. Sherriff, M. T. Harris, and M. J. Callahan. Time-resolved photoluminescence lifetime measurements of the Γ_5 and Γ_6 free excitons in ZnO. *Journal of Applied Physics*, 88(4) :2152–2153, 2000. [Lien].
- [94] S. K. Mohanta, S. Tripathy, X. H. Zhang, D. C. Kim, C. B. Soh, A. M. Yong, W. Liu, and H. K. Cho. Exciton recombination in ZnO nanorods grown on GaN/sapphire template. *Applied Physics Letters*, 94(4) :6–9, 2009. [Lien].

- [95] J. S. Reparaz, G. Callsen, M. R. Wagner, F Güell, J. R. Morante, C. M. Sotomayor Torres, and A. Hoffmann. Spatial mapping of exciton lifetimes in single ZnO nanowires. *APL Materials*, 1(1), 2013. [\[Lien\]](#).
- [96] J. E. Stehr, B. K. Meyer, and D. M. Hofmann. Magnetic resonance of impurities, intrinsic defects and dopants in ZnO. *Applied Magnetic Resonance*, 39(1), 2010. [\[Lien\]](#).
- [97] Serguei B. Orlinskii, Jan Schmidt, Pavel G. Baranov, Volker Lorrman, Ingo Riedel, Daniel Rauh, and Vladimir Dyakonov. Identification of shallow Al donors in Al-doped ZnO nanocrystals : EPR and ENDOR spectroscopy. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 77(11) :1–6, 2008. [\[Lien\]](#).
- [98] A. Weimann T. Hinze P. Weber D. H. Götzhäuser A. Wehmann H. H. Schlenker, E. Bakin and A. Waag. On the difficulties in characterizing ZnO nanowires. *Nanotechnology*, 19(36), 2008. [\[Lien\]](#).
- [99] Seung-Eon Ahn, Hyun Jin Ji, Kanghyun Kim, Gyu Tae Kim, Chang Hyun Bae, Seung Min Park, Yong-Kwan Kim, and Jeong Sook Ha. Origin of the slow photoresponse in an individual sol-gel synthesized. *Applied Physics Letters*, 90 :153106, 2007. [\[Lien\]](#).
- [100] E. F. Schubert. Physical foundations of solid-state devices. *Cours de la Rensselaer Polytechnic Institute, Troy NY, USA*, page chap 14 p11, 2006. [\[Lien\]](#).
- [101] Y Shapira, S M Cox, and David Lichtman. Chemisorption, photodesorption and conductivity measurements on ZnO surfaces. *Surface Science*, 54(1), 1976. [\[Lien\]](#).
- [102] E. Knill, R. Laflamme, and G. J. Milburn. A scheme for efficient quantum computation with linear optics. *Nature*, 409(4), 2001. [\[Lien\]](#).
- [103] Igor Aharonovich, Dirk Englund, and Milos Toth. Solid-state single-photon emitters. *Nature Photonics*, 10, 2016. [\[Lien\]](#).
- [104] Wei Geng, Mathieu Manceau, Nancy Rahbany, Vincent Sallet, Massimo De Vittorio, Luigi Carbone, Quentin Glorieux, Alberto Bramati, and Christophe Couteau. Localised excitation of a single photon source by a nanowaveguide. *Scientific Reports*, 6(19721), 2016. [\[Lien\]](#).

Annexe A

Photoconduction

A.1 Photodétecteur à base de différents semiconducteurs

Un détecteur de photon unique serait très utile dans le domaine visible, car cette gamme spectrale comporte beaucoup plus d'émetteurs de photon unique que la gamme UV. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à d'autres semiconducteurs tels que les nanofils de CdSe, de GaAs et de GaAsP.

A.1.1 Nanofils de CdSe

Nous avons fabriqué des photodétecteurs en utilisant la même technique que celle décrite pour la réalisation des photodétecteurs à base de nanofils de ZnO. Cet échantillon s'appelle PD15 (pour Photo-Détecteur n°15), il est composé de 9 photodétecteurs à 2 contacts et 4 photodétecteurs à 4 contacts (voir Figure A.1). Quant aux nanofils, les images MEB mettent en évidence qu'ils présentent une surface avec de nombreux défauts (voir Figure A.2). Sur la totalité des fils on observe une structure poreuse comme sur l'image de gauche, et plus rarement des défauts structurels plus importants comme sur l'image de droite. Aucune luminescence n'a pu être observée sur ces nanofils car il y a beaucoup de défauts structurels.

En premier lieu, malgré avoir effectué un traitement RIE (argon) sur les contacts de l'échantillon avant la métallisation, nous n'avons pas toujours réussi à obtenir des contacts ohmiques (voir Figure A.3). Sur ce graphique qui présente l'intensité du courant en fonction de la tension appliquée, on remarque qu'on est en présence d'un comportement non-linéaire de type diode, qui est dû à des contacts Schottky à l'interface entre le semiconducteur et le métal. Comme il a été discuté dans le chapitre "Considérations théoriques", une fois que le métal et le SC sont mis en contact, les niveaux de Fermi s'alignent et une barrière de potentiel de hauteur $\phi_b = \phi_m - \chi$ apparaît. Or l'affinité électronique de CdSe est de $\chi(CdSe) = 4.7 eV$ et le travail de sortie du Ti est de $\phi_m(Ti) = 4.33 eV$ (celle de l'or est de $\phi_m(Au) = 5.1 eV$). Par conséquent, il n'est pas surprenant que l'on observe une barrière de potentiel à l'interface, elle devrait avoir une valeur d'environ $\phi_b = \chi(CdSe) - \phi_m(Ti) \sim 0.37 eV$.

Il faut aussi souligner que la résistance électrique du dispositif est extrêmement importante. En l'état il nous a été impossible de mesurer le courant d'obscurité (qui est inférieur à $10^{-15} A$ à $V_{ds} = 1 V$), et nous avons donc dû faire les mesures sous la luminosité ambiante de la pièce.

En augmentant l'intensité de la source lumineuse (ici avec l'aide d'une diode UV à 365nm), on constate que cela a une influence sur la valeur du photocourant mais sans pour autant dépasser $\sim 100 pA$ (voir Figure A.4). L'échantillon a aussi montré qu'il était quasiment insensible aux variations de la tension de grille (voir Figure A.5), en $V_g = -10 V$ et $V_g = 10 V$ la résistance du fil n'a varié que de 12% en passant de $1.92 G\Omega$ à $1.70 G\Omega$. Au vu du faible gain et du faible courant, nous n'avons pas poussé plus

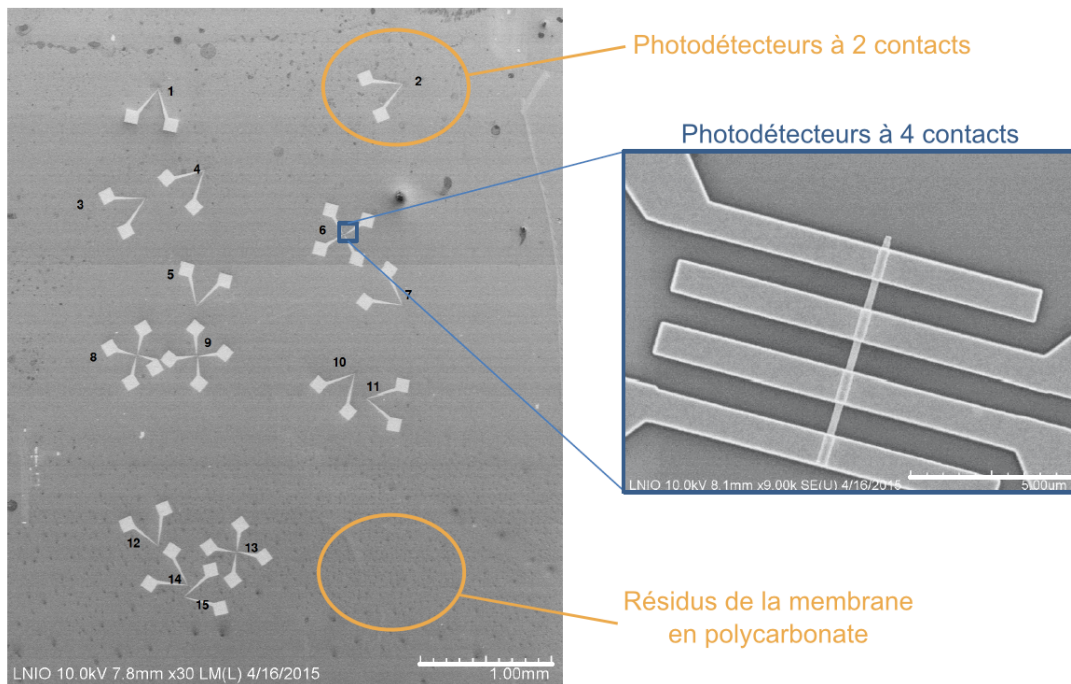


FIGURE A.1 – Images MEB de l'échantillon PD15 en CdSe. Deux types de détecteurs sont réalisés : ceux à 4 contacts dont le but est de déterminer la résistance du nanofil, et ceux à 2 contacts qui nous serviront dans la photodétection.

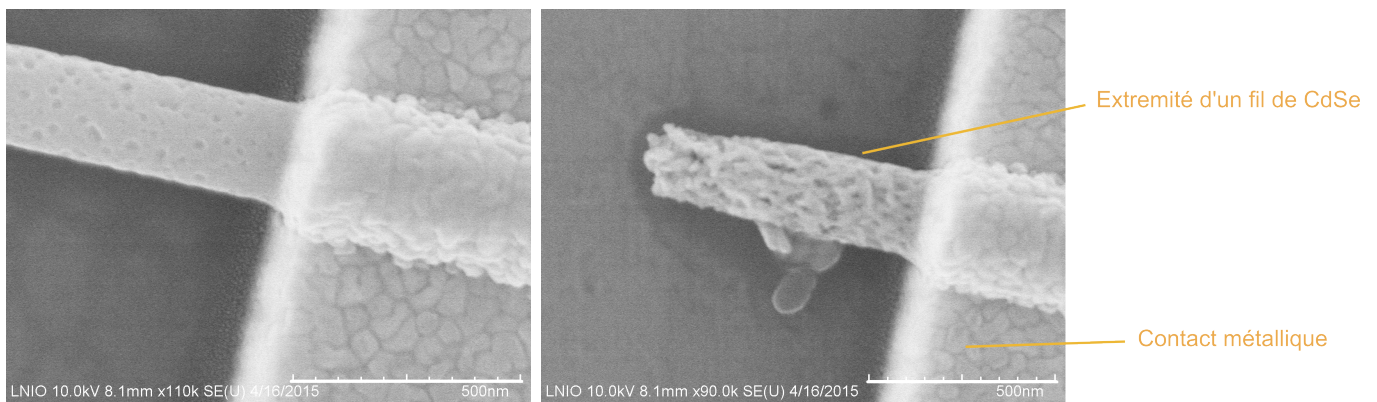


FIGURE A.2 – Images MEB sur les contacts métal-semiconducteur de PD15 [barre d'échelle = 500nm]. On remarque que les nanofils sont cylindriques et sur l'image de droite on peut voir qu'ils présentent beaucoup de défauts structurels. On peut voir aussi l'or en surface qui en se déposant a formé des grains d'environ 50 nm de côté.

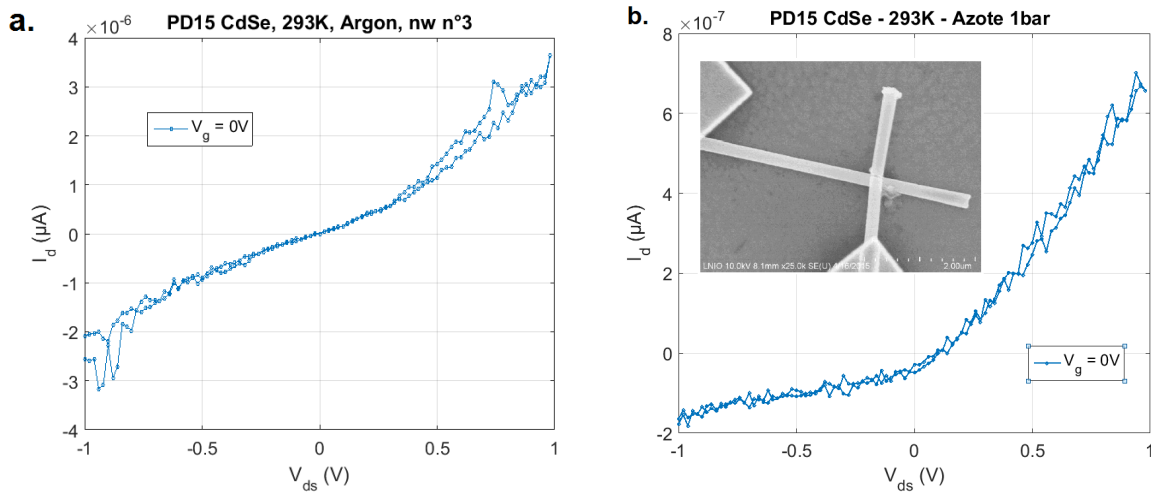


FIGURE A.3 – **a.** Courbe I-V sous lumière ambiante (mesure deux pointes) pour le nanofil n°3 de l'échantillon PD15 (en CdSe) **b.** Idem pour le nanofil n°4. L'image insérée est une image MEB d'un photodétecteur qui est composé de deux nanofils qui se croisent. C'est une curiosité que nous avons voulu mesurer.

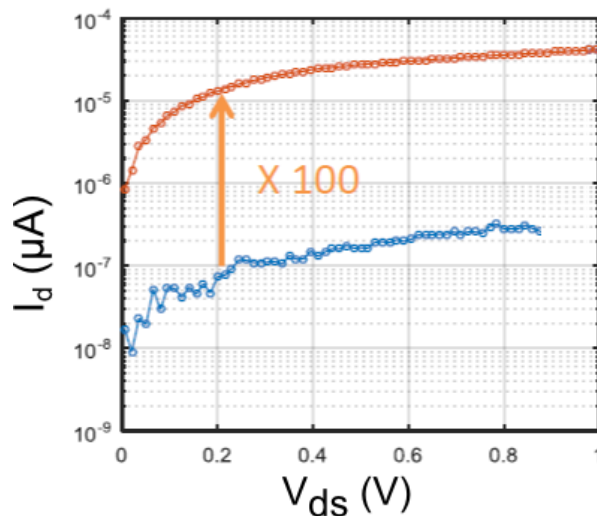


FIGURE A.4 – Comparaison des mesures I-V sous éclaircment UV (rouge) et sous luminosité ambiante (bleu).Le courant est multiplié par un facteur 100 lorsque l'intensité lumineuse augmente.

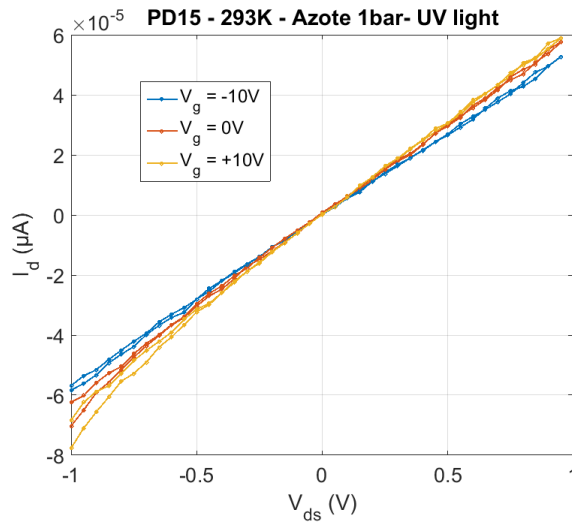


FIGURE A.5 – Mesure I-V sous éclaircissement UV à plusieurs valeurs de tension de grille (-10,0 et 10V). On ne distingue pas de changement de comportement. Même sous éclaircissement le photocourant reste très faible ($\sim 600 \text{ pA}$ à $V_{ds} = 1 \text{ V}$)

loin l'exploitation de ces nanofils. La méthode de croissance cause trop de défauts structuraux et n'est peut être pas adaptée pour nos applications.

A.1.2 Nanofils de GaAs

Toujours dans l'objectif de créer des photodétecteurs opérationnels dans le visible nous avons contacté des fils de GaAs (voir Figure A.6), ils possèdent une bande interdite directe de $E_g = 1.424 \text{ eV}$ c'est à dire 870 nm . Les nanofils ont une longueur contenue entre $3 \mu\text{m}$ et $6 \mu\text{m}$ et un diamètre entre 300 nm et 400 nm . Comme précédemment nous avons contacté ces fils avec des électrodes métalliques mais sans déposer de couche de titane, car cela aurait créé une trop grande barrière de potentiel à l'interface (voir Figure A.7).

Comme pour le CdSe la résistance des fils est très importante que ce soit dans l'obscurité $R_{GaAs} \sim 1.4 \text{ T}\Omega$ ou sous illumination $R_{GaAs} \sim 20 \text{ G}\Omega$ (voir Figure A.8). On remarque au passage que contrairement aux échantillons de CdSe (et de ZnO que nous verrons plus tard) sa conductivité augmente lorsqu'on lui applique une tension de grille négative, ce qui indique que le GaAs est dopé p . La réponse sous éclaircissement est faible $6 \cdot 10^{-10} \text{ A}$ à $V_{ds} = 1 \text{ V}$ et $V_g = 0 \text{ V}$ alors que le courant d'obscurité est non négligeable ($2 \cdot 10^{-11} \text{ A}$) dans les même conditions. C'est pourquoi nous n'avons pas poussé plus loin l'exploitation de ces nanofils.

A.1.3 Nanofils de GaAsP

Nous avons également utilisé des fils de GaAsP, ils possèdent une bande interdite de $E_g = 1.98 \text{ eV}$ c'est à dire 626 nm . Les nanofils ont une longueur contenue entre $3 \mu\text{m}$ et $7 \mu\text{m}$ et un diamètre entre 40 nm et 80 nm (voir Figure A.9). À la différence des échantillons précédents, ceux ci photoluminescent, ce qui laisse à penser qu'ils possèdent une structure plus pauvre en défauts. Ces nanofils luminescent avec un spectre qui s'étale sur une large plage de longueur d'onde allant de 550 nm à 650 nm (voir Figure A.10).

Comme on pouvait s'y attendre, du fait du très faible diamètre du fil, la résistance électrique est trop

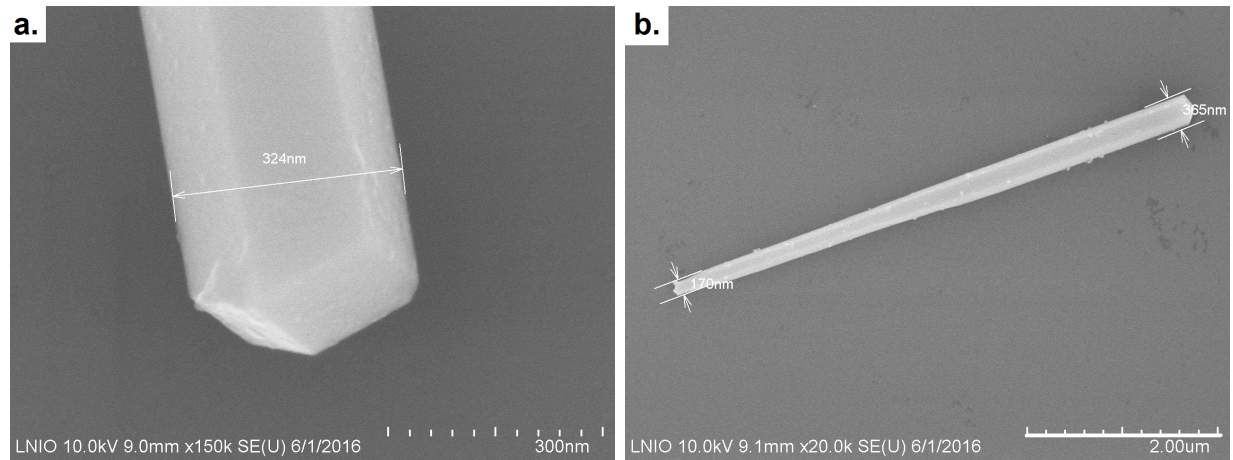


FIGURE A.6 – **a.** Image MEB de l'extrémité d'un nanofil de GaAs. On peut voir qu'il possède une structure hexagonale bien définie. Son diamètre est d'environ 320nm. **b.** Sur certains fils le diamètre varie du simple au double entre les deux extrémités, ce qui est un phénomène courant avec cette méthode de fabrication.

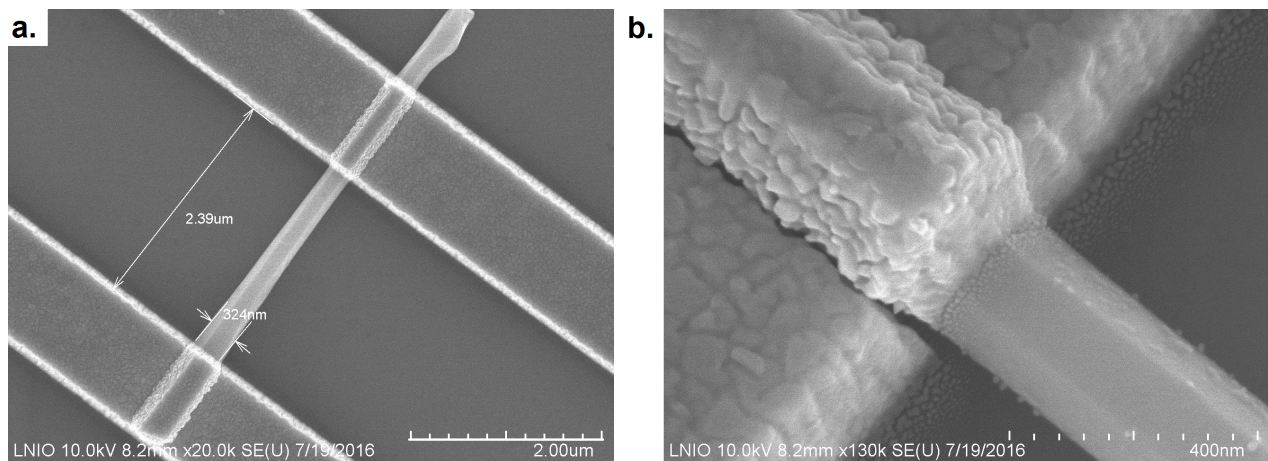


FIGURE A.7 – **a.** Image MEB d'un photodétecteur à base d'un nanofil de GaAs. **b.** Zoom sur un contact entre le GaAs et l'or. Le contact entre le semiconducteur et l'or ne se révèle pas idéal, on observe un espace à la jonction. Cela peut nuire aux propriétés électriques.

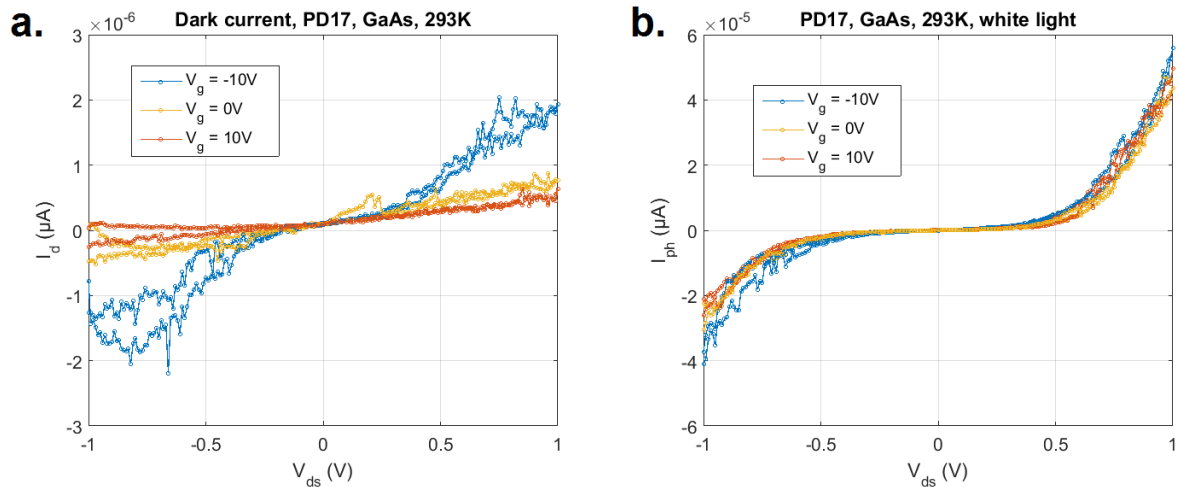


FIGURE A.8 – a. Courbe I-V sous obscurité pour l'échantillon PD17 (GaAs) b. Courbe I-V sous illumination (lumière blanche). Le courant maximum est inférieur à 60 pA .

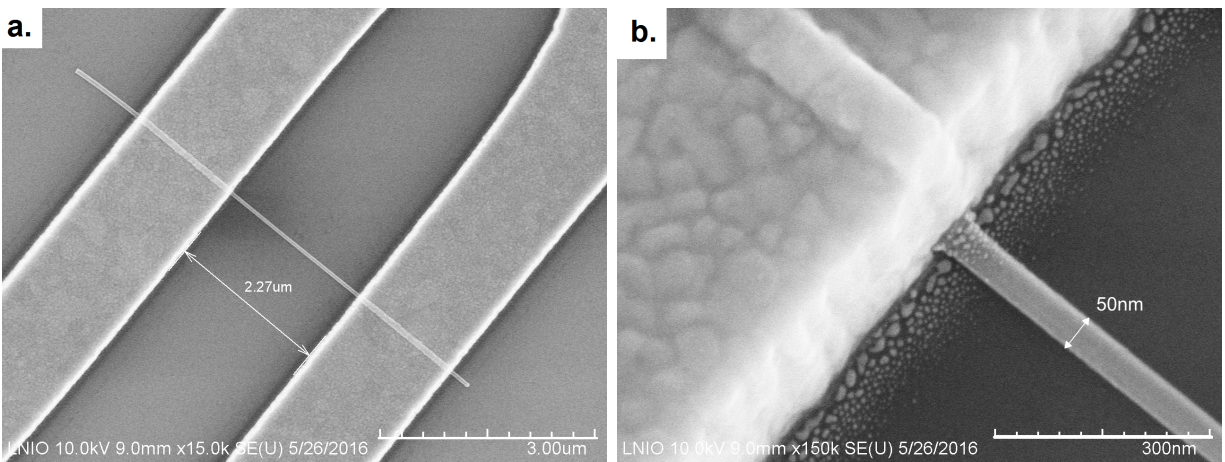


FIGURE A.9 – a. Image MEB d'un photodétecteur à base d'un nanofil de GaAsP. Ils ont un diamètre de quelques dizaines de nanomètres b. Zoom sur un contact entre le GaAsP et le métal.

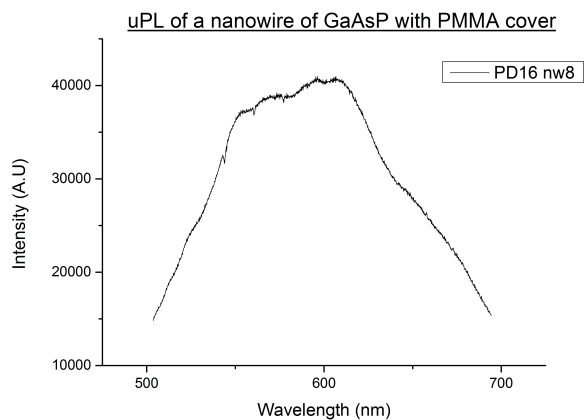


FIGURE A.10 – Spectre de photoluminescence d'un nanofil de GaAsP. L'échantillon était alors couvert de résine PMMA, mais cela ne devrait pas influencer sur le résultat, car elle est transparente à cette longueur d'onde.

grande pour être mesurée dans l'obscurité. Nous avons pensé dans un premier temps que cela était dû à des effets de surface (tels que des atomes d'oxygène qui se fixent sur la paroi en piégeant des électrons), ce qui réduirait à néant la taille du canal de conduction. Pour l'éviter, nous avons tenté de passiver la surface en y déposant une couche de PMMA, cela n'a cependant pas permis d'avoir un composant très conducteur. Le courant d'obscurité n'est pas suffisamment important pour être enregistré. La seule courbe I-V que l'on possède est donc lors de l'éclairement par une lumière blanche (voir Figure A.11b). Comme pour le GaAs, la tension de grille nous indique que le semiconducteur est dopé *p*, le détecteur a des contacts de type Schottky et la grille n'a un effet que très modéré sur l'amplitude du photocourant.

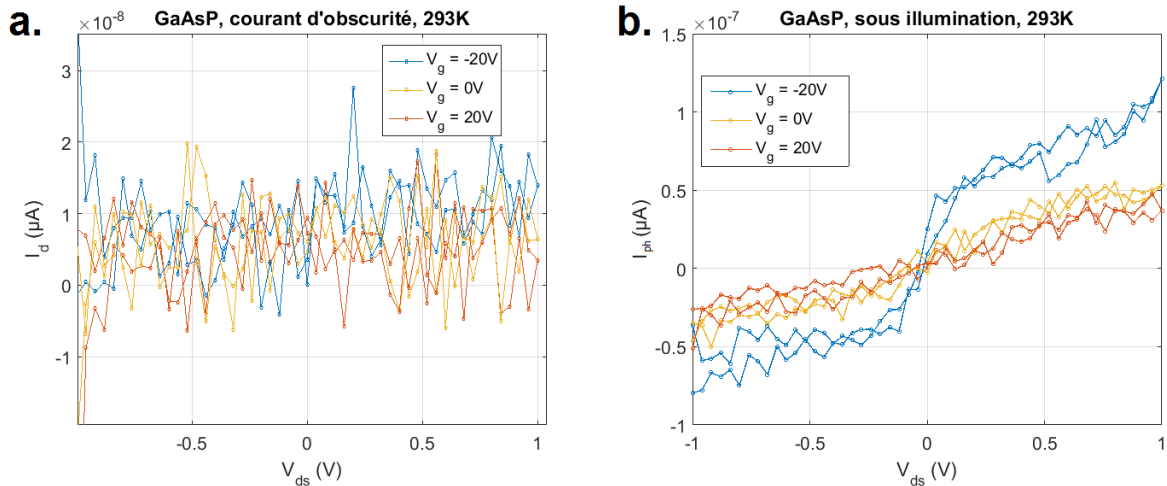


FIGURE A.11 – **a.** Courbe I-V sous obscurité d'un photodétecteur de PD16 (GaAsP). Le courant est trop faible pour être enregistré **b.** Courbe I-V sous illumination (lumière blanche).

En résumé pour ces 3 échantillons on observe des très grandes résistances électriques, et une impossibilité de commander le courant circulant dans les fils via une modification de la tension de grille. De plus, bien que certains présentaient des propriétés structurales et optiques intéressantes, nous n'avons pas constaté une sensibilité à la lumière particulièrement importante pour aucun d'entre eux. Ces constatations nous ont poussé à abandonner les tests sur ces matériaux et à nous concentrer sur le ZnO, que nous savions déjà très intéressant [53]. Les nanofils de ZnO montrent en général une résistivité assez faible (de l'ordre de $10^{-3} \Omega.m$), une forte réponse à la lumière UV et nous allons tâcher de tirer parti de ces propriétés.

Jean-Philippe GIRARD

Doctorat : Matériaux, Mécanique, Optique et Nanotechnologie

Année 2018

Réalisation et caractérisation de photodétecteurs à base de nanofils de semiconducteur

Ces dernières années de nombreux progrès ont été fait dans la réalisation des détecteurs optiques dans le visible. Parmi les plus sensibles du marché on retrouve les photomultiplicateurs (PMTs), qui utilisent l'effet photoélectrique, ce sont des composants chers, volumineux et fragiles. Il existe aussi les photodiodes à avalanches (SPADs) qui utilisent des jonctions de semi-conducteurs soumises à de forts champs électriques, ils constituent une bonne alternative aux PMTs et sont moins volumineux qu'eux (environ 100 μm d'épaisseur). Enfin il y a les nanofils supraconducteurs (SNSPDs), qui sont d'excellents détecteurs fonctionnant à haute fréquence et de faible dimension (de l'ordre du μm^2), mais qui nécessitent de fonctionner à très basse température (souvent dans la gamme 1.4K-4K).

C'est pourquoi dans cette thèse nous nous sommes intéressés aux photodétecteurs à base de nanofils de semiconducteurs, qui pourraient dans l'avenir, devenir une alternative à ces détecteurs, car ils ont l'avantage d'être utilisable à température ambiante et d'être plus compact que les PMTs et les SPADs. Nous avons fabriqué des photodétecteurs à base de nanofils de ZnO, de CdSe, de GaAs et de GaAsP, puis nous les avons caractérisés électriquement et optiquement. Enfin pour comprendre plus en détail le fort gain obtenu sur les dispositifs en ZnO, nous avons réalisé de la spectroscopie à basse température sur ce matériau. Cela inclut des mesures de photoluminescence, de temps de vie de fluorescence ainsi que de la RPE (résonance paramagnétique électronique).

Mots clés : nanofils - semiconducteurs - optoelectroniques - spectroscopie - nanophotonique - photoconductivité.

Fabrication and Characterisation of Photodetectors Based on Semiconductor Nanowires

In recent years, many advances have been made in the production of optical detectors in the visible. Among the most sensitive on the market, there are photomultipliers (PMT), which use the photoelectric effect. Unfortunately, they are expensive, bulky and fragile components. There are also Single-Photon Avalanche Photodiode (SPAD) which use semiconductor junctions subjected to strong electric fields. They remain a good alternative to PMT and are smaller than them (about 100 μm thick). Finally, there are superconducting nanowires single-photon detectors (SNSPD), which are excellent detectors operating at high frequency and with small dimensions (of the order of μm^2), but which operate only at very low temperatures (often in the 1.4K-4K range).

This is why we focused on photodetectors based on semiconductor nanowires, which could become in the future an alternative to these detectors. Among other reasons, they have the advantage of being usable at room temperature and to be more compact than PMTs and SPADs. We made photodetectors based on ZnO, CdSe, GaAs and GaAsP nanowires, and then we characterized them electrically and optically. Finally, to have a better understanding of the strong gain obtained on the ZnO devices, we carried out a low-temperature spectroscopy on this material. This includes measurements of photoluminescence, time-resolved photoluminescence and EPR (electron paramagnetic resonance).

Keywords: nanowires - semiconductors - optoelectronic - spectroscopy - nanophotonic - photoconductivity.

Thèse réalisée en partenariat entre :

