UNIVERSITÉ DE LORRAINE | BIBLIOTHÈQUES UNIVERSITAIRES

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact bibliothèque : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr
(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

Université de Lorraine, Collégium Sciences et Technologies, Institut Jean Lamour

École Doctorale C2MP : Chimie – Mécanique – Matériaux – Physique

Thèse

Présentée par

Clavel Berclis KENGNE CHOUMELE

pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Lorraine

Mention Physique

Croissance et propriétés plasmoniques de nanocristaux semi-conducteurs hyperdopés

Soutenue publiquement le **24 Novembre 2025** à l'école des Mines de Nancy devant le jury composé de :

Mme. Caroline Bonafos Directrice de Recherche au CNRS – CEMES à Toulouse	Rapporteure
M. Davy Gérard Maître de conférences, HDR à l'Université de Technologie de Troyes - L2N à Troyes	Rapporteur
M. Thierry Taliercio Professeur à l'Université de Montpellier – IES à Montpellier	Président du jury
Mme. Suzanna Akil Maîtresse de conférences à l'Université de Lorraine - LCP-A2MC à Metz	Examinatrice
M. Hervé Rinnert Professeur à l'université de Lorraine – IJL à Nancy	Directeur de thèse
M. Michel Vergnat Professeur à l'université de Lorraine – IJL à Nancy	Codirecteur de thèse

Institut Jean Lamour – UMR 7198 – Département : Physique – Mécanique – Matériaux, Équipe 104

Université de Lorraine – Pôle M4 : Matière – Matériaux – Métallurgie - Mécanique

À tous ceux qui m'ont soutenu et accompagné, qui me sont chers

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude aux membres du jury ;
les rapporteurs Caroline Bonafos et Davy Gérad, ainsi que les examinateurs Thierry Taliercio et Suzanna Akil, pour avoir consacré du temps à l'évaluation et à l'expertise de ce travail.

Je remercie l'ensemble de l'équipe Nanomatériaux pour l'optoélectronique et, plus largement, tous les membres de l'Institut Jean Lamour, qui m'ont accueilli et accompagné depuis mon arrivée en stage de Master 2 jusqu'à la fin de cette thèse de doctorat.

Je suis particulièrement reconnaissant envers mes directeurs de thèse,
Hervé Rinnert et Michel Vergnat, pour la confiance qu'ils m'ont accordée, leur accompagnement scientifique et leur soutien humain tout au long de ce projet.

Mes remerciements vont également à Xavier Devaux et Svetlana Tsareva pour leur aide précieuse dans la réalisation des mesures de microscopie et pour nos échanges stimulants, ainsi qu'à Alexandre Bouché et Laurent Badie pour leur accompagnement dans la réalisation des expériences. J'adresse une pensée toute particulière à Luc Moreau pour sa disponibilité constante, son aide matérielle et sa collaboration précieuse.

Je souhaite exprimer une reconnaissance immense à mes enseignants et encadrants,
depuis l'Université de Dschang, l'École normale supérieure de Bamenda-Bambili avec Bonaventure Nana, jusqu'à mon Master à l'Université de Lorraine. Leur dévouement dans l'accomplissement de leur noble mission a profondément marqué mon parcours. J'adresse une mention spéciale à Daniel Malterre, enseignant devenu ami, pour son sens du partage et son accompagnement.

À mes parents, le chancelier Raphael Kengne et ma tendre mère Zéphirine Kitio, ainsi qu'à ma merveilleuse fratrie, je dois l'amour, le soutien et les valeurs morales qui m'ont façonné.

Enfin, je remercie de tout cœur mes nombreux amis, dont le cercle n'a cessé de s'agrandir au fil des années et qui, chacun à leur manière, depuis le lycée, ont contribué à bâtir l'homme que je suis aujourd'hui.

Table des matières

Liste des abréviations ____ i
Introduction générale ____ 1
1. Chapitre 1 : Étude bibliographique ____ 9
1.1 Propriétés optiques du silicium massif et effets du confinement ... 10
1.2 Dopage du silicium ... 12
1.2.1 Energie de formation des dopants et auto-purification dans les nanocristaux de silicium ... 12
1.2.2 Localisation et énergie d'ionisation de dopants dans les nanocristaux de silicium en matrice de silice ... 15
1.3 Influence de la température sur les propriétés de transport du silicium dopé ... 20
1.3.1 Effet de la température et de la concentration de dopants sur la mobilité ... 23
1.4 Résonance Plasmonique de surface ... 25
1.4.1 Historique et généralité sur les plasmons de surface ... 25
1.4.2 Détermination de la fonction diélectrique ... 26
1.4.2.1 Modèle de Drude adapté au système de taille réduite ... 28
1.4.3 Théorie de Mie et approximation quasi-statique ... 30
1.4.4 Plasmon de surface dans les métaux et applications ... 34
1.4.4.1 Effet de la taille et de la morphologie des nano-objets sur la réponse plasmonique ... 34
1.4.4.2 Influence de la température sur la réponse plasmonique ... 36
1.5 Propriétés plasmoniques de nanocristaux de silicium hyperdopés ... 37
1.5.1 Etat de l'art ... 37
1.5.1.1 Etude théorique ... 37
1.5.1.2 Mise en évidence expérimentale ... 38
1.6 Couplage avec des nanoparticules plasmoniques ... 43
1.6.1 Généralités et concepts de base ... 43
1.6.2 Description théorique et régimes de couplage : fort, intermédiaire et faible ... 44
1.7 Objectif de la thèse ... 50
Références du chapitre 1 ... 52
2. Chapitre 2 : Techniques expérimentales ____ 63
2.1 Introduction ... 64
2.2 Elaboration ... 64
2.2.1 Évaporation sous ultravide ... 64
2.2.2 Cellule à décomposition de phosphure de gallium (GaP) ... 65
2.2.3 Four à recuit rapide ... 67

2.2.3.1 Recuit sous azote 68
2.2.3.2 Recuit d'hydrogénation sous N_2H_2 69
2.2.4 Four tubulaire à recuits longs 69
2.2.5 Techniques de gravure 70
2.2.5.1 Gravure par faisceau d'ion : IBE 71
2.2.5.2 Gravure chimique à l'acide fluorhydrique : HF 72
2.3 Spectroscopie d'absorption infrarouge 72
2.3.1 Mesures à température ambiante 74
2.3.2 Mesures à basse température 74
2.4 Caractérisations par photoluminescence 76
2.4.1 Photoluminescence à température ambiante 77
2.4.2 Photoluminescence à basse température 77
2.5 Caractérisations structurales 78
2.5.1 Microscope électronique à balayage : MEB 78
2.5.2 Préparation de lames minces par faisceau d'ions focalisés : FIB 79
2.5.3 Microscope électronique en transmission : MET 80
2.5.3.1 Microscope électronique en transmission filtré en énergie : EFTEM 82
2.5.4 Microscope électronique à balayage en transmission : STEM 82
2.5.4.1 Imagerie STEM 82
2.5.4.2 Spectroscopie à dispersion d'énergie de rayons X : EDXS 83
2.5.4.3 Spectroscopie de perte d'énergie des électrons 84
2.6 Conclusion 86
Références du chapitre 2 88
3. Chapitre 3 : Étude de l'influence de la taille des nanocristaux sur la résonance plasmonique de surface dans les nanocristaux de silicium hyperdopés au phosphore _____ 91
3.1 Introduction 92
3.2 Contrôle de la taille des nanocristaux de silicium dopés, insérés en matrice de silice 93
3.2.1 Elaboration des films minces et étude des propriétés structurales 93
3.2.2 Influence de la concentration de dopants 94
3.2.3 Influence de l'épaisseur de la couche barrière de SiO_2 96
3.2.4 Influence de l'épaisseur de la couche active de SiO 98
3.2.5 Détermination de la concentration optimale de phosphore 100
3.3 Influence de la taille des nanocristaux sur le plasmon 107
3.3.1 Spectroscopie d'absorption infrarouge 107
3.3.2 Modélisation de la réponse plasmonique 112
3.3.3 Influence de la taille des nanocristaux sur l'activation des dopants 117

3.3.4 Diffusion de plasmons aux interfaces des nanocristaux 120
3.3.5 Modélisation de la mobilité et détermination de la vitesse de Fermi 124
3.4 Étude de la stabilité temporelle de nanocristaux de silicium plasmoniques : du vieillissement de multicouches SiO/SIO_2 dopées au phosphore 127
3.5 Conclusion 128
Références du chapitre 3 130
4. Chapitre 4 : Étude de l'influence de la température sur les propriétés optiques de multicouches SiO/SiO_2 hyperdopées au phosphore ____ 137
4.1 Introduction 138
4.2 Influence de la concentration de dopants sur la réponse optique de NC-Si dans le régime de confinement quantique 140
4.2.1 Mesures de photoluminescence 140
4.2.2 Spectroscopie d'absorption infrarouge 146
4.2.2.1 Densité électronique et mobilité 148
4.3 Analyse à basse température du comportement métallique de nanocristaux de silicium hyperdopés 152
4.3.1 Mesures de photoluminescence en fonction de la température 152
4.3.2 Absorption infrarouge en fonction de la température 157
4.3.2.1 Évolution de la densité électronique et de la mobilité des cristaux de différentes tailles en fonction de la température 161
4.3.2.2 Modélisation de l'évolution de la mobilité en fonction de la température 163
4.4 Conclusion 170
Références du chapitre 4 172
5. Chapitre 5 : Vers le couplage plasmonique Fabrication et optimisation de supports adaptés179
5.1 Introduction 180
5.2 Fabrication et optimisation de films plasmoniques ultraminces : tricouches $SiO_2/SiO:P/SiO_2$... 181
5.2.1 Détermination de l'épaisseur optimale de la couche active de SiO 183
5.2.2 Détermination de l'épaisseur optimale de la couche de recouvrement de SiO_2 186
5.3 Mise au point de procédés de gravure pour l'obtention d'espaceurs d'épaisseurs contrôlées .189
5.3.1 Gravure humide sélective : attaque à l'acide fluorhydrique (HF) 190
5.3.1.1 Détermination de la vitesse de gravure par HF 191
5.3.1.2 Analyses structurales de films plasmoniques avant et après gravure chimique 192
5.3.1.3 Étude des propriétés optiques des films plasmoniques gravés 196
5.3.2 Gravure sèche non sélective : gravure par faisceau d'ions (IBE) 199
5.3.2.1 Détermination de la vitesse de gravure par plasma d'argon 199

5.3.2.2 Détermination du temps de gravure optimal....200
5.3.2.3 Étude des propriétés optiques des films plasmoniques gravés....201
5.3.2.4 Analyses structurales des films plasmoniques gravés....202
5.3.3 Influence de la morphologie des nanocristaux sur la résonance du plasmon....203
5.4 Films plasmoniques possédant une couche de recouvrement de SiO_2 d'épaisseur contrôlée. 206
5.5 Etude de structures hybrides nanocristaux plasmoniques de silicium/nanocristaux de HgTe207
5.6 Étude de l'interaction entre nanocristaux plasmoniques. 216
5.6.1 Contrôle de la distance entre particules plasmoniques....217
5.6.2 Influence de la distance interparticules sur les propriétés plasmonique de nc-Si dopé...219
5.7 Conclusion....221
Références du chapitre 5....223
Conclusion générale. 228

Liste des abréviations

ADF	Champ sombre annulaire
BF	Champ clair
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
EDS	Spectroscopie à dispersion d'énergie des photons X
EELS	Spectroscopie de pertes d'énergie des électrons
EFTEM	Microscopie électronique en transmission filtrée en énergie
FIB	Faisceau d'ions focalisé
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
HAADF	Champ sombre annulaire aux grands angles
HF	Acide fluorhydrique
HRTEM	Microscopie électronique en transmission en haute résolution
IBE	Gravure par faisceau d'ions
IR	Infrarouge
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique en transmission
nc-Si	Nanocristaux de silicium
QDs	Points quantiques (quantum dots)
RPSL	Résonance de plasmons de surface localisés
RTA	Four à recuit rapide
SIMS	Spectrométrie de masse des ions secondaire
STEM	Microscopie électronique en transmission à balayage
XPS	Spectroscopie de photoélectrons (induits par rayons X)

Les références bibliographiques ainsi que les équations sont indexées de manière indépendante dans chaque chapitre.

Introduction générale

La recherche constante de performance et d'efficacité, notamment pour les dispositifs de détection, la production d'énergie verte et la conception de composants photoniques et optoélectroniques exigent une amélioration continue et la découverte de nouvelles propriétés au sein de matériaux adaptés à ces besoins croissants. À ce titre, le silicium, matériau le plus largement utilisé dans ces domaines (microélectronique, solaire photovoltaïque), est l'élément le plus abondant sur terre après l'hydrogène, et offre de ce fait des technologies à coût réduit. Il est par ailleurs non toxique. Son gap indirect en fait un matériau peu efficace pour les applications nécessitant une interaction avec la lumière. De nombreuses stratégies sont mises en œuvre pour conférer à ce matériau des propriétés optiques performantes, comme la réalisation de nanocristaux qui modifie profondément la structure électronique du silicium et permet d'obtenir de l'émission de lumière en raison de la relaxation des règles de sélection sur le moment cinétique.

L'équipe nanomatériaux pour l'optoélectronique de l'Institut Jean Lamour (IJL) possède une solide expertise dans la fabrication de nanocristaux semiconducteurs, notamment le silicium et germanium. Ses travaux passés sur le sujet ont permis de réaliser des nanocristaux de silicium (nc-Si) confinés, permettant l'émission de lumière à partir de ce semi-conducteur à gap indirect, réputé pour être un mauvais émetteur de photons. Cela a permis d'étudier les propriétés d'émission dans leur état intrinsèque aussi bien à température ambiante que dans un régime cryogénique, ainsi que l'effet d'insertion de dopants tels que le phosphore et le bore dans ces derniers[1,2].

En 2023, l'équipe a réussi, au sein de nanocristaux de silicium fortement dopé au phosphore, à générer une propriété jusqu'ici propre aux métaux : des plasmons de surface localisés (PSL). Initialement observée dans les métaux, cette propriété provient du mouvement d'ensemble des porteurs de charge (électrons) à la surface du métal (plasmon délocalisé) ou lorsqu'ils sont diélectriquement confinés dans des structures nanométriques (PSL). Elle confère à la structure qui l'héberge d'excellentes propriétés d'absorption et d'amplification de champs. Ainsi, les particules plasmoniques sont largement utilisées pour la concentration de photon en un point, utile pour en thérapie photothemique par exemple, en métrologie dimensionnelle[3,4], mais également en photocatalyse et en détection, notamment en diffusion Raman amplifiée en surface : SERS (Surface-Enhanced Raman Scattering*)* et spectroscopie absorption infrarouge amplifiée en surface : SEIRA (Surface-Enhanced Infrared Absoption Spectroscopy) où elles servent de résonateurs pour amplifier les signatures de molécules, permettant leur détection à des concentrations extrêmement faibles[5–7]. Ces applications couvrent l'industrie alimentaire (détection de faibles

quantités de substances indésirables ou de contaminations), la sécurité (détection de traces de drogues ou d'explosifs) ou la médecine (détection d'ADN tumorale) [8,9].

Les plasmons ont été particulièrement étudiés dans les métaux nobles en raison de leur résistance à l'oxydation, du facteur de qualité élevé de leurs résonances offrant une meilleure sélectivité en détection, mais surtout de leur importante densité électronique (de l'ordre de 10^{22}-10^{23} cm^{-3}). Comme l'énergie de résonance est proportionnelle à la racine carrée de la densité électronique, l'or et l'argent présentent une réponse dans le visible. L'aluminium, de plus en plus utilisé, offre une résonance plus énergétique dans l'ultraviolet en raison de sa densité électronique trois fois plus importante que celles de l'argent et de l'or. D'autres matériaux tels que les oxydes métalliques, nitrures et chalcogénures métalliques ont également été explorés dans la littérature [10,11]. L'ensemble de ces matériaux reste particulièrement adapté aux résonances à haute énergie (visible–ultraviolet), même si une stratégie consiste en la modulation de la forme et la taille des objets pour atteindre le proche infrarouge [12–15].

Le fort dopage de nanocristaux semi-conducteurs apparaît ici comme une alternative prometteuse. Il permet de générer au sein d'un même cristal, un gaz d'électrons de densité inférieure à celle des métaux, conduisant à une oscillation collective dont la réponse se situe dans l'infrarouge. L'un des grands avantages est la possibilité de moduler l'énergie de résonance en ajustant la densité électronique via la concentration de dopants. À ce jour, quelques études rapportent des plasmons de surface localisés dans des semi-conducteurs à défit contrôlé en oxygène (WO_{3-X} ou TiO_{2-x}) [16,17], mais aussi dans divers systèmes (nanocristaux, nanofils, nanodomaines) de silicium ou de germanium dopés au phosphore au bore.

En 2012, Li-Wei Chou et al. [18] ont démontré pour la première fois des PSL dans une structure à base de silicium dopé au phosphore, des nanofils de 135 à 1 160 nm synthétisés par la technique vapeur-liquide-solide (VLS), avec une énergie de résonance comprise entre 0,091 et 0,15 eV. Une année plus tard, X. Pi et al.[19] démontrent dans des nanocristaux de silicium de 1,8 à 4 nm dopés au phosphore jusqu'à 30 %, l'existence de modes discrets à faible concentration de dopant (≈5 %) et de modes collectifs de type plasmon pour des concentrations plus élevées, en utilisant la méthode des liaisons fortes. L'énergie du plasmon pour les particules les plus volumineuses varie, selon la concentration de dopants, entre 0,4 et 1,8 eV. Les auteurs concluent notamment qu'un nombre minimal d'environ 10 atomes de dopant actifs est nécessaire à l'émergence d'un mouvement collectif plasmonique au sein de nc-Si.

La même année, Rowe et al. [20] ont expérimentalement montré grâce à l'élaboration par plasma non thermique, l'existence de PSL d'énergie comprise entre 0,07 et 0,3 eV, dans des nc-Si dopés au phosphore.

De nombreux autres travaux ont utilisé des approches similaires pour mettre en évidence des plasmons dans le silicium fortement dopé p et n [21].

L'approche employée au sein de notre équipe consiste à doper des couches minces SiO/SiO_2 qui, après recuit thermique, forment des nanocristaux de silicium dopés insérés dans une matrice de silice. En 2023, des plasmons résonants autour de 0,25 eV ont été mis en évidence dans ces systèmes, avec un dopage compris entre 0,7 et 1,9 % [22]. Cependant, la structure des couches ainsi que la distribution en taille des nc-Si ne sont plus maîtrisées pour des dopages excédant 0,9 %

Cette thèse s'inscrit dans la continuité de ces travaux et vise à élaborer et caractériser finement les propriétés structurales et optiques de ces matériaux, cruciaux pour le développement de la microélectronique et de la nanophotonique. Des paramètres importants tels que la concentration en dopants, la taille des nanocristaux, la température du matériau et la distance inter particulaire sur la résonance plasmonique restent encore très peu explorés dans ces systèmes. L'objectif préliminaire est de développer une stratégie d'amélioration de la technique de fabrication des nc-Si fortement dopés en couches minces à partir de SiO/SiO_2, pour mieux contrôler la taille des nanocristaux. Cela permettra d'étudier, de manière découplée, les effets de l'évolution de la taille des nanocristaux et de la concentration en dopants sur les propriétés des matériaux, notamment les plasmons de surface localisés.

Il s'agira ensuite de développer un dispositif de mesure permettant d'étudier de façon inédite la dynamique d'absorption de ces systèmes sur une large gamme de températures ainsi que concevoir des structures susceptibles de permettre l'étude des interactions entre particules plasmoniques ou avec d'autres entités externes, telles que des molécules et des nanocristaux semi-conducteurs.

Le contexte et les motivations de ce travail seront présentés dans le chapitre 1, après une revue bibliographique sur le silicium hyperdopés pour la plasmonique. Nous y aborderons les techniques d'élaboration et de dopage utilisées à ce jour, la localisation et l'activation des dopants, la forme des nano-objets étudiés, ainsi que l'impact du type et de la concentration des dopants sur les propriétés plasmoniques des nanocristaux. Nous y développerons également les éléments d'analyse nécessaires à la compréhension des effets de la taille des nanocristaux sur les mécanismes d'activation des dopants. Le chapitre sera terminé par un état de l'art sur le couplage plasmon-exciton et la présentation des différents régimes attendus.

Le chapitre 2 décrira les techniques d'élaboration (évaporation sous ultravide) et de structuration (gravure), ainsi que les techniques de caractérisation mises en œuvre pour investiguer nos matériaux. Il

s'agira notamment de caractérisations structurales en volume et en surface, de caractérisations optiques et vibrationnelles réalisées dans différents régimes thermiques.

Le chapitre 3 traitera de l'effet de la taille des nanocristaux de silicium sur la réponse plasmonique. Nous présenterons d'abord les améliorations structurales permettant d'obtenir des cristaux de taille contrôlée et uniformément dopés. Nous y établirons le lien entre la densité électronique et la taille des nanocristaux, révélant la forte corrélation entre l'énergie d'activation des dopants et leur localisation au sein de la particule hôte. Le rôle de la diffusion de surface sera mis en évidence via le modèle de Drude adapté aux systèmes de petite taille, ainsi que son incidence sur la durée de vie du plasmon et la mobilité des électrons. Le chapitre se terminera par une étude de la stabilité des résonances de plasmons au sein des nanocristaux contenus dans la matrice de silice.

Le chapitre 4 sera consacré à l'étude de l'effet de la température sur les propriétés optiques et électroniques de matériaux à base de silicium fortement dopé. Des matériaux contenant des nc-Si , dopés du faible au très fort régime, ainsi que des nc-Si de tailles différentes mais dopés de façon identique, seront préparés. Cette gamme de matériaux permettra d'explorer divers effets selon les caractéristiques des systèmes. Nous combinerons les mesures de photoluminescence et d'absorption infrarouge, à température ambiante et en fonction de la température, pour étudier la dynamique de recombinaison des porteurs et l'évolution de la résonance plasmonique. Ces expériences permettront de décrire les différents régimes des matériaux semi-conducteurs profondément modifiés par le fort dopage. L'incidence de la température sur la fréquence, l'amplitude et la durée de vie du plasmon sera au cœur de cette étude. La théorie de Mie sera utilisée pour estimer les densités d'électrons libres et leurs mobilités dans ces systèmes. Ces dernières seront modélisés à l'aide des relations unifiées de Klaassen [23,24] afin de distinguer et discuter les mécanisme de diffusion d'électrons selon le régime de température. Une attention particulière sera portée aux transitions discrètes au sein d'une même bande ou des niveaux de dopants vers les états de conduction, prévues pour intervenir dans de petites particules faiblement dopées, surtout à basse température.

Le dernier chapitre présentera la fabrication de films plasmoniques ultraminces pour diverses thématiques de couplage. Nous décrirons la démarche pour obtenir des nc-Si plasmoniques à partir d'une seule couche de SiO dopée avec du phosphore et déposée sous ultravide, suivie d'un traitement thermique. L'influence de cette couche et de la couche de recouvrement sur la réponse plasmonique sera étudiée. Des méthodes de gravure physique et par voie chimique seront utilisées pour structurer les films ultraminces et moduler la distance séparant les nc-Si plasmoniques de diverses substances placées à proximité tels que des nanocristaux semi-conducteurs. L'exposition des nanocristaux à l'acide fluorhydrique ainsi que la création d'un espaceur de silice permettront d'étudier respectivement les effets de l'abondance

de particules excitoniques en contact avec les nc-Si et de la distance avec ces dernières sur le couplage plasmon-exciton. Les mesures d'absorption seront effectuées en fonction de la température afin d'investiguer le régime de couplage. Nous terminerons ce chapitre par une étude des interactions entre dipôles créés au sein des nc-Si dans un même plan en fonction de la distance qui les sépare et discuterons des répercussions sur l'énergie, l'amplitude et l'amortissement du plasmon.

Références

(1) Jambois, O.; Rinnert, H.; Devaux, X.; Vergnat, M. Influence of the Annealing Treatments on the Luminescence Properties of SiO/SiO2 Multilayers. Journal of Applied Physics 2006, 100 (12), 123504. https://doi.org/10.1063/1.2402976.

(2) Trad, F.; Giba, A. E.; Devaux, X.; Stoffel, M.; Zhigunov, D.; Bouché, A.; Geiskopf, S.; Demoulin, R.; Pareige, P.; Talbot, E.; Vergnat, M.; Rinnert, H. Influence of Phosphorus on the Growth and the Photoluminescence Properties of Si-NCs Formed in P-Doped SiO/SiO $_2$ Multilayers. Nanoscale 2021, 13 (46), 19617–19625. https://doi.org/10.1039/D1NR04765E.

(3) Jain, P. K.; Huang, W.; El-Sayed, M. A. On the Universal Scaling Behavior of the Distance Decay of Plasmon Coupling in Metal Nanoparticle Pairs: A Plasmon Ruler Equation. Nano Lett. 2007, 7 (7), 2080–2088. https://doi.org/10.1021/nl071008a.

(4) Hill, R. T.; Mock, J. J.; Hucknall, A.; Wolter, S. D.; Jokerst, N. M.; Smith, D. R.; Chilkoti, A. Plasmon Ruler with Angstrom Length Resolution. ACS Nano 2012, 6 (10), 9237–9246. https://doi.org/10.1021/nn3035809.

(5) Chang, R. K. Surface Enhanced Raman Scattering; Furtak, T. E., Ed.; Springer US: Boston, MA, 1982.

(6) Metiu, H. Surface Enhanced Spectroscopy. Progress in Surface Science 1984, 17 (3–4), 153–320. https://doi.org/10.1016/0079-6816(84)90017-0.

(7) Otto, A.; Mrozek, I.; Grabhorn, H.; Akemann, W. Surface-Enhanced Raman Scattering. J. Phys.: Condens. Matter 1992, 4 (5), 1143–1212. https://doi.org/10.1088/0953-8984/4/5/001.

(8) Bellassai, N.; D'Agata, R.; Marti, A.; Rozzi, A.; Volpi, S.; Allegretti, M.; Corradini, R.; Giacomini, P.; Huskens, J.; Spoto, G. Detection of Tumor DNA in Human Plasma with a Functional PLL-Based Surface Layer and Plasmonic Biosensing. ACS Sens. 2021, 6 (6), 2307–2319. https://doi.org/10.1021/acssensors.1c00360.

(9) Roether, J.; Chu, K.-Y.; Willenbacher, N.; Shen, A. Q.; Bhalla, N. Real-Time Monitoring of DNA Immobilization and Detection of DNA Polymerase Activity by a Microfluidic Nanoplasmonic Platform. Biosensors and Bioelectronics 2019, 142, 111528. https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.111528.

(10) Rabenau, A. The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1985, 24 (12), 1026–1040. https://doi.org/10.1002/anie.198510261.

(11) Guler, U.; Shalaev, V. M.; Boltasseva, A. Nanoparticle Plasmonics: Going Practical with Transtion Metal Nitrides. Materials Today 2015, 18 (4), 227–237. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.039.

(12) Bernard, V. Les fascinantes couleurs de l'or pur dans toutes ses subtilités. Questions de couleurs. https://questionsdecouleur.wordpress.com/2021/06/23/les-fascinantes-couleurs-de-lor-pur-dans-toutes-ses-subtilites/ (accessed 2025-02-06).

(13) Peng, S.; McMahon, J. M.; Schatz, G. C.; Gray, S. K.; Sun, Y. Reversing the Size-Dependence of Surface Plasmon Resonances. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2010, 107 (33), 14530–14534. https://doi.org/10.1073/pnas.1007524107.

(14) Chen, H.; Kou, X.; Yang, Z.; Ni, W.; Wang, J. Shape- and Size-Dependent Refractive Index Sensitivity of Gold Nanoparticles. Langmuir 2008, 24, 5233.

(15) Sørensen, L. K.; Khrennikov, D. E.; Gerasimov, V. S.; Ershov, A. E.; Polyutov, S. P.; Karpov, S. V.; Ågren, H. Nature of the Anomalous Size Dependence of Resonance Red Shifts in Ultrafine Plasmonic Nanoparticles. J. Phys. Chem. C 2022, 126 (39), 16804–16814. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c03738.

(16) Tony, L.; Packia Selvam, I.; Dhara, S.; Potty, S. N. Enhanced Plasmonic Performance of TiO2 Derived TiN Films via Gas Nitridation. Materials Science and Engineering: B 2025, 311, 117807. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2024.117807.

(17) Shu, J.; Qiu, Z.; Lv, S.; Zhang, K.; Tang, D. Plasmonic Enhancement Coupling with Defect-Engineered TiO_{2-x} : A Mode for Sensitive Photoelectrochemical Biosensing. Anal. Chem. 2018, 90 (4), 2425–2429. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b05296.

(18) Chou, L.-W.; Shin, N.; Sivaram, S. V.; Filler, M. A. Tunable Mid-Infrared Localized SurfacePlasmon Resonances in Silicon Nanowires. J. Am. Chem. Soc. 2012, 134 (39), 16155–16158.

(19) Pi, X.; Delerue, C. Tight-Binding Calculations of the Optical Response of Optimally P-Doped Si Nanocrystals: A Model for Localized Surface Plasmon Resonance. Phys. Rev. Lett. 2013, 111 (17), 177402. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.177402.

(20) Rowe, D. J.; Jeong, J. S.; Mkhoyan, K. A.; Kortshagen, U. R. Phosphorus-Doped Silicon Nanocrystals Exhibiting Mid-Infrared Localized Surface Plasmon Resonance. Nano Lett. 2013, 13 (3), 1317–1322. https://doi.org/10.1021/nl4001184.

(21) Zhou, S.; Pi, X.; Ni, Z.; Ding, Y.; Jiang, Y.; Jin, C.; Delerue, C.; Yang, D.; Nozaki, T. Comparative Study on the Localized Surface Plasmon Resonance of Boron- and Phosphorus-Doped Silicon Nanocrystals. ACS Nano 2015, 9 (1), 378–386. https://doi.org/10.1021/nn505416r.

(22) Valdenaire, A.; Giba, A. E.; Stoffel, M.; Devaux, X.; Foussat, L.; Poumirol, J.-M.; Bonafos, C.; Guehairia, S.; Demoulin, R.; Talbot, E.; Vergnat, M.; Rinnert, H. Heavily Doped Si Nanocrystals Formed in P-(SiO/SiO_2) Multilayers: A Promising Route for Si-Based Infrared Plasmonics. ACS Appl. Nano Mater. 2023, 6 (5), 3312–3320. https://doi.org/10.1021/acsanm.2c05088.

(23) Klaassen, D. B. M. A unified mobility model for device simulation-II. temperature dependence of carrier mobility and lifetime. Solid-State Electronics Vol. 35, No. 7, pp. 961-967, 1992

(24) Klaassen, D. B. M. A Unified Mobility Model for Device Simulation-I. Model Equations and Concentration Dependence. Solid-State Electronics 1992, 35 (7), 953–959. https://doi.org/10.1016/0038-1101(92)90325-7.

Chapitre 1 : Étude bibliographique

1.1 Propriétés optiques du silicium massif et effets du confinement 10
1.2 Dopage du silicium 12
1.2.1 Energie de formation des dopants et auto-purification dans les nanocristaux de silicium 12
1.2.2 Localisation et énergie d'ionisation de dopants dans les nanocristaux de silicium en matrice de silice 15
1.3 Influence de la température sur les propriétés de transport du silicium dopé 20
1.3.1 Effet de la température et de la concentration de dopants sur la mobilité 23
1.4 Résonance Plasmonique de surface 25
1.4.1 Historique et généralité sur les plasmons de surface 25
1.4.2 Détermination de la fonction diélectrique 26
1.4.2.1 Modèle de Drude adapté au système de taille réduite 28
1.4.3 Théorie de Mie et approximation quasi-statique 30
1.4.4 Plasmon de surface dans les métaux et applications 34
1.4.4.1 Effet de la taille et de la morphologie des nano-objets sur la réponse plasmonique 34
1.4.4.2 Influence de la température sur la réponse plasmonique 36
1.5 Propriétés plasmoniques de nanocristaux de silicium hyperdopés 37
1.5.1 Etat de l'art 37
1.5.1.1 Etude théorique 37
1.5.1.2 Mise en évidence expérimentale 38
1.6 Couplage avec des nanoparticules plasmoniques 43
1.6.1 Généralités et concepts de base 43
1.6.2 Description théorique et régimes de couplage : fort, intermédiaire et faible 44
1.7 Objectif de la thèse 50
Références du chapitre 1 52

1.1 Propriétés optiques du silicium massif et effets du confinement

Le silicium est à ce jour le matériau privilégié de la microélectronique en considération de ses caractéristiques et de son abondance car il constitue environ 27,7% de la croûte terrestre. Il appartient à la famille des semi-conducteurs, qui se caractérisent à 0 K par une bande de conduction complètement vide, séparée des états occupés de la bande de valence par un gap. Ces matériaux se distinguent par la nature de leur gap, caractérisée par la coïncidence ou non, du minimum de la bande de conduction (BC) et du maximum de la bande de valence (BV). Il peut ainsi être soit à gap direct, c'est le cas des composés III-V tels que le GaAs, soit indirect, comme pour le silicium ou le germanium. Le décalage en vecteur d'onde des extrema des deux bandes confère au silicium massif un très faible rendement radiatif, avec une probabilité de recombinaison radiative à 300 K estimée au millionième. Ce faible rendement est un facteur qui limite son utilisation pour les applications ayant pour but d'émettre de la lumière [1,2]. Le faible rendement radiatif du silicium est dû au fait que les transitions électroniques sont assistées par les phonons [3]. La figure 1.1 présente la structure de bande calculée du silicium massif [4]. Le maximum de la bande de valence se situe au centre de la zone de Brillouin, au point Γ, de vecteur d'onde $\vec{k}$ nul, et le minimum de la bande de conduction se trouve dans la direction [100], encore appelé direction Δ, proche du point X, représentant la limite de la première zone de Brillouin. La structure cubique du silicium (CFC) rend équivalentes les six directions $(\bar{1}00)$, (100), (010), $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$, (001), $(00\bar{1})$, qui correspondent toutes à des minima de la BC. Pour cette raison, on dit que le silicium et un semi-conducteur multivallée, faisant allusion ces six minima. La valeur du plus petit gap (indirect) du silicium massif est de 1,12 eV à 300 K,

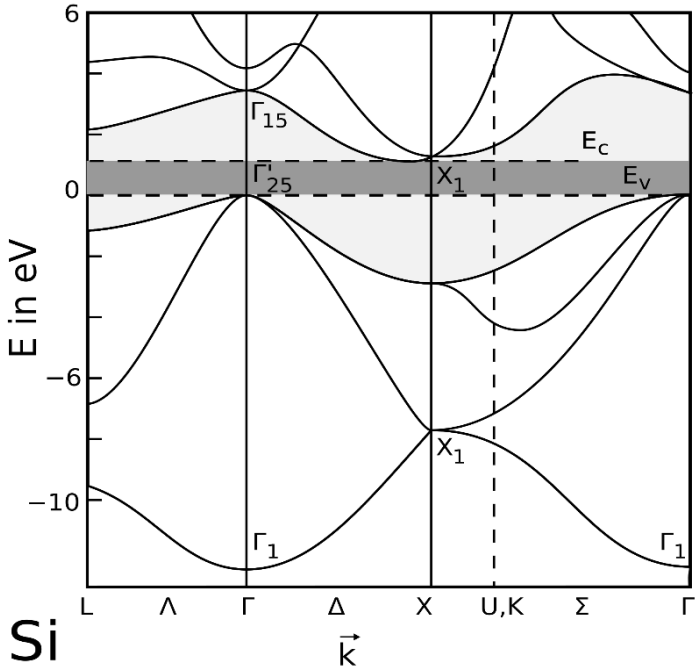


Figure 1.1 : Structure de bandes d'énergie du silicium [4].

et atteint 1,17 eV à température nulle en raison des interactions électrons-phonons, mais également de la réduction du paramètre de maille dont la contribution reste cependant négligeable [5]. D'autres transitions (directes) entre BC et BV sont possibles à plus hautes énergies et ont une incidence importante sur l'absorption ou la fonction diélectrique du silicium dans la plage spectrale visible–ultraviolet. Elles s'opèrent à température ambiante avec les énergies de 3,4 et 4,4 eV [6,7] et sont difficilement exploitables à des fins d'émission de photons.

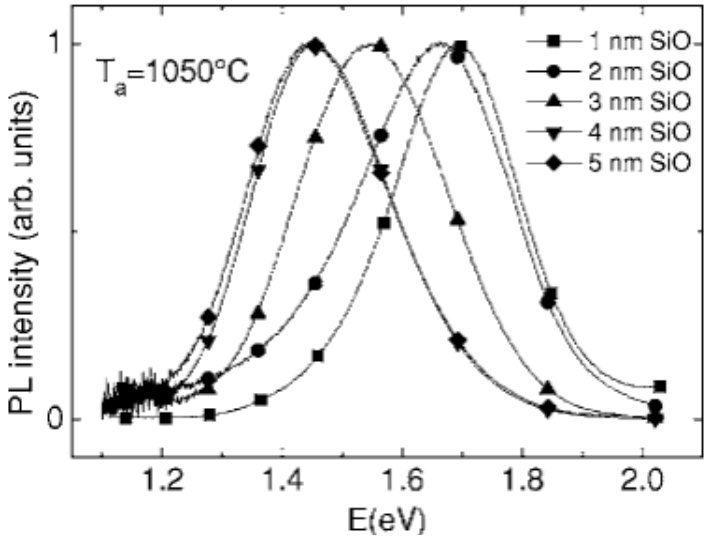


Figure 1.2 : Spectres de photoluminescence normalisés, de multicouches SiO/SiO_2 recuit à 1050 °C [14].

La réduction de la taille du silicium modifie profondément sa structure électronique avec des répercutions sur ses propriétés optiques. En réalité, lorsque les cristaux de silicium sont réduits à une taille inférieure au rayon de Bohr de l'exciton, les porteurs de charge deviennent spatialement confinés. La forte localisation ou restriction en position qui s'opère dans l'espace direct provoque un étalement de la fonction d'onde dans l'espace réciproque dit espace des $\vec{k}$ en vertu du principe d'incertitude de Heisenberg. Cela rend possible les transitions directes BC-BV en dépit de la non coïncidence de leurs extrema [8–14]. Ce type de transition, rendue possible par la relaxation des règles de sélection, conduit par ailleurs à l'émission de photons dont l'énergie est supérieure à celle du gap du silicium massif. En effet, le confinement quantique augmente la valeur du gap et par conséquent génère une évolution de l'énergie des photons émis vers le bleu [15–17]. La contribution en énergie due au confinement peut être modélisée en première approximation en considérant un nanocristal placé dans un puits de potentiel infini. L'énergie de confinement E_{conf} s'exprime alors comme :

$$E_{conf} = 2\pi\left(\frac{\hbar}{d}\right)^2\left(\frac{1}{m_h^*}+\frac{1}{m_e^*}\right) \quad (1)$$

où d est le diamètre du nanocristal, $m_h^* = 0{,}4\ m_0$ et $m_e^* = 0{,}3\ m_0$, les masses effectives respectivement des trous et des électrons dans le silicium, et m_0 la masse de l'electron. L'énergie totale de gap E_g étant la somme de cette dernière et de celle du massif E_{massif} qui, à température donnée, reste constante, augmente avec le confinement selon le coefficient de proportionnalité théorique $\frac{1}{d^2}$.

$$E_g = E_{massif} + E_{conf} \qquad (2)$$

La figure 1.2 présente les spectres normalisés de photoluminescence de nanocristaux de silicium dont le diamètre est compris entre 1 et 5 nm [14]. Le confinement s'y exprime à travers le décalage en énergie.

1.2 Dopage du silicium

Le dopage est le processus par lequel des atomes étrangers sont introduits, en de faibles proportions, dans la structure d'un matériau. En ajoutant des états électroniques dans le gap du matériau hôte, le dopage permet d'améliorer ses propriétés de transport. Le silicium peut être dopé par les éléments des colonnes III (13) et V (15) du tableau de classification périodique, permettant respectivement de réaliser des dopages de type-p et de type-n. Les dopants les plus courants sont le bore (B) et le phosphore (P). L'insertion de bore crée des trous dans la bande de valence tandis que l'apport de phosphore génère des électrons supplémentaires dans la bande de conduction. Electrons et trous ainsi générés participent au phénomène de conduction, changeant considérablement les propriétés de transport du silicium. Par exemple, le silicium de type-p dopé à 10^{-3} at. % améliore la conductivité d'un facteur 1000. Le dopage du silicium massif est à l'origine des jonctions p-n intégrées à de nombreux composants électroniques et optoélectroniques et en constitue la base.

L'insertion de dopants dans des systèmes de faibles dimensions, qui permettrait par exemple la création de jonctions p-n nanométriques pour des composants tels que les transistors bipolaires, soulève cependant plusieurs problématiques. S'il est évident que le dopage des nanocristaux de silicium ouvre de nouvelles perspectives intéressantes, les questions de faisabilité, de la localisation des dopants et de la limite de solubilité de dopants à cette échelle se posent. Une autre question pertinente en découle ; dans l'hypothèse du succès d'un dopage à l'échelle nanométrique : quelle serait l'énergie d'activation des dopants ainsi que la mobilité des porteurs de charges générés ?

1.2.1 Energie de formation des dopants et auto-purification dans les nanocristaux de silicium

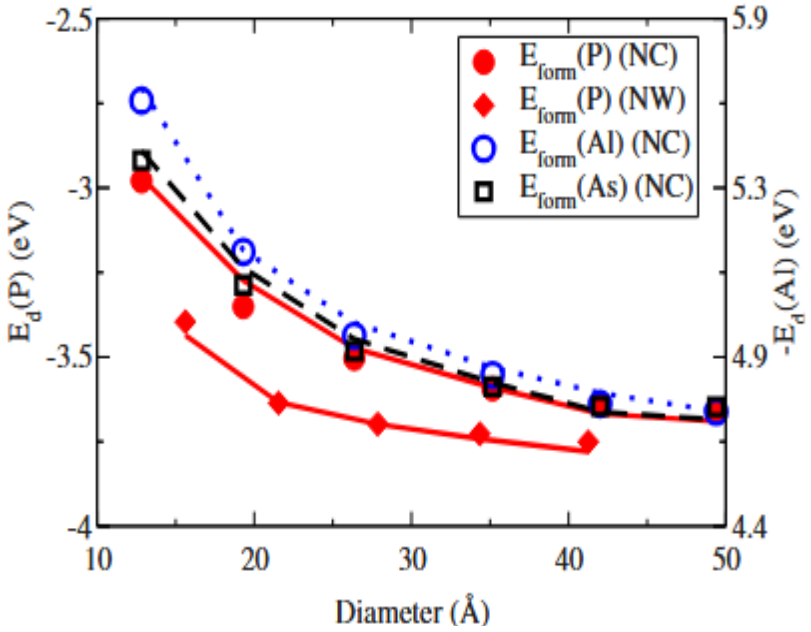


Figure 1.3 : Evolution de l'énergie de formation (point) et du niveau d'énergie des dopants (ligne) dans les nanocristaux (NC) et nano fils (NW) de silicium en fonction du diamètre, pour le phosphore (P), l'aluminium (Al) et l'arsenic (As) [19]. Pour des raisons de clarté, certaines données ont été translatées.

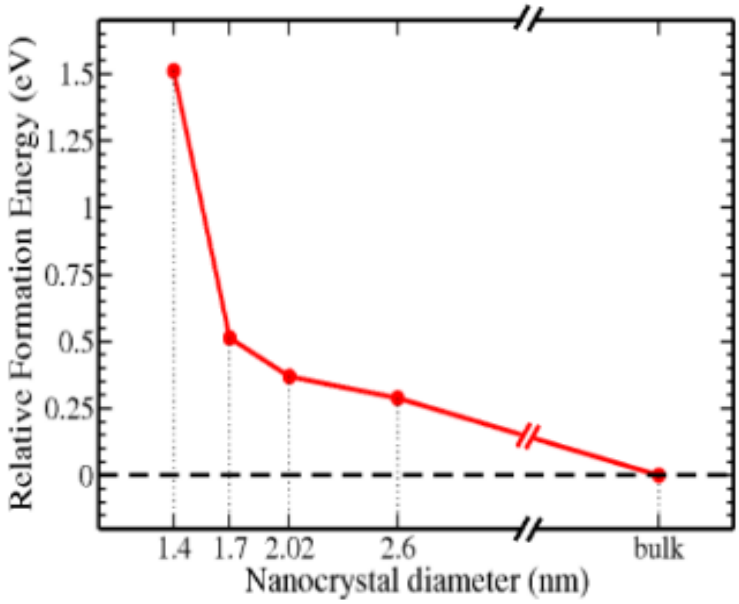


Figure 1.4 : Evolution de l'énergie de formation des impuretés de Mn dans du CdSe en fonction de ses dimensions [20].

Le processus d'introduction des dopants dans des matériaux de faibles dimensions tels que des nanocristaux de semi-conducteurs peut être différent de celui des matériaux massifs. En effet, le mécanisme d'insertion et l'énergie de formation d'un atome de dopant peuvent dépendre du dopant, de l'environnement, ainsi que de la nature et de la taille du matériau dopé. Ainsi, certains travaux suggèrent que, pour

un matériau donné, l'énergie de formation d'un dopant croît de manière significative avec la réduction de la taille du système. Cela conduit, à partir d'une certaine taille critique, en une expulsion des atomes de dopants vers l'extérieur ou à la surface des nanocristaux. Chan et al. ont établi en 2007, par simulation sur des nanocristaux de silicium dopé au phosphore, que cette taille critique est de 2 nm [18]. Ils ont également démontré en 2011, dans le même système (nc-Si), qu'au-delà de 2 nm de diamètre, l'énergie de formation des dopants suit deux tendances universelles : une pour les accepteurs (Al, B…) et une pour les donneurs (P, As...). Ils soulignent cependant, qu'en dessous de 2 nm, l'évolution de l'énergie de formation peut ne pas être la même pour différents dopants du même type, en raison de l'interaction à plusieurs corps [19].

En conséquence, l'auto purification ou l'éjection d'un dopant par un matériau ne dépend pas que de sa taille. Les figure 1.3 et 1.4 présentent respectivement les évolutions en énergie de formation en fonction de la taille pour les deux types de dopants (n, p) pour le silicium, et la variation de l'énergie de formation d'atomes de manganèse (Mn) dans des cristaux de séléniure de cadmium (CdSe) en fonction de leurs tailles [19,20].

Il est important de préciser que, dans l'étude théorique d'où provient la figure 1.3, l'évolution (points et lignes) correspond aux valeurs propres de Kohn-Sham, c'est-à-dire du système non interagissant conçu pour reproduire la même densité électronique (calculée par la méthode DFT) que le système réel. L'approche de Hohenberg et Kohn, puis de Kohn et Sham sur la substitution de la fonction d'onde par la densité électronique pour rendre compte des propriétés d'un système quantique est développée dans les articles [21,22].

Limite de solubilité

L'introduction d'impuretés dans les nanocristaux de semi-conducteurs présente des limites quantitatives différentes de celles des matériaux massifs en raison essentiellement de la différence de taille qui influe sur la structure du système. Ces limites, appelées seuil de solubilité, et qui dépendent en partie de la méthode d'élaboration, correspondent à la quantité maximale de dopants introductible en sites substitutionnels. L'atteinte de ladite limite est provoquée par les contraintes que subit le réseau du semi-conducteur suite à la substitution de ses atomes par des impuretés.

L'augmentation de la proportion d'impuretés accentue les distorsions de mailles, favorisant l'insertion de dopants en site interstitiels. Le supplément d'impuretés apportées au-delà de cette limite negénère donc plus de porteurs libres et favorise la formation de nouvelles phases. Pour le silicium dopé au phosphore, cette limite est marquée par la formation de la phase SiP. A titre d'exemple indicatif, une expérience de diffusion du phosphore dans du quartz par chauffage conclut à une concentration limite de

phosphore égale à 2,4%, à 1180 °C [23] .

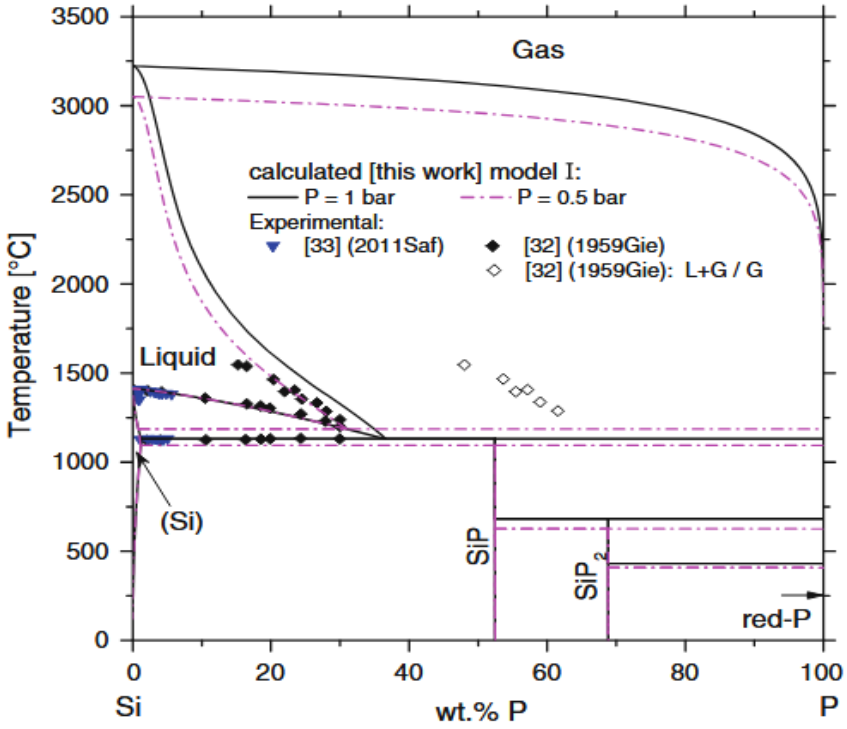


Figure 1.5 : Diagramme de phase théorique du silicium dopé au phosphore, à des pressions de 0,5 et 1 bar [24].

La figure 1.5 montre le diagramme de phase théorique du silicium dopé au phosphore sur lequel sont représentés les résultats expérimentaux. Pour les concentrations de phosphore inférieures à 50 %, il y a coexistence de Si et de SiP. Le SiP coexiste avec SiP_2 pour des concentrations comprises entre 50 et 69 %. Au-delà de cette concentration, la phase SiP2 coexiste avec le phosphore pur [24].

1.2.2 Localisation et énergie d'ionisation de dopants dans les nanocristaux de silicium en matrice de silice

La question du dopage de cristaux de semi-conducteurs en général et de la localisation des impuretés en particulier suscite de plus en plus d'intérêt en raison du développement des dispositifs optoélectroniques intégrés aux motifs nanométriques. Cette quête de l'amélioration des performances des composants à base de semi-conducteurs aux dimensions réduites rend le dopage plus contraignant [18,25]. Par exemple, plusieurs auteurs ont montré à travers des études théoriques que le taux d'activation des dopants phosphore dans le silicium réduit drastiquement avec la réduction de sa taille. Diverses raisons sont évoquées pour tenter d'expliquer ces phénomènes. Stegner et al attribuent cette baisse d'efficacité à la compensation de charges des liaisons pendantes d'interfaces [26]. D'autres auteurs soutiennent la difficulté d'ioniser les dopants à cette échelle, en raison des niveaux d'énergies de dopants devenus trop profonds [27,28]. Les divers travaux semblent s'accorder sur le fait que cette baisse générale d'efficacité de dopage est liée

aussi bien aux énergies de formation déjà évoquées plus haut, qu'aux énergies d'activation de dopants qui augmenteraient de manière significative avec la réduction des dimensions du système [20,29].

Ces travaux révèlent toutefois que le paramètre déterminant, outre l'énergie de formation, est la localisation des impuretés au sein des nanocristaux. D. König et al. ont corrélé la localisation des dopants à la nature des niveaux électroniques créés. Ils montrent par ailleurs, grâce à la sonde atomique tomographique, que, dans des nanocristaux de silicium dopés au phosphore en matrice de SiO_2, les impuretés sont aussi bien à l'intérieur des nc-Si que dans la matrice de silice, avec une concentration plus élevée à l'interface entre les deux [30].

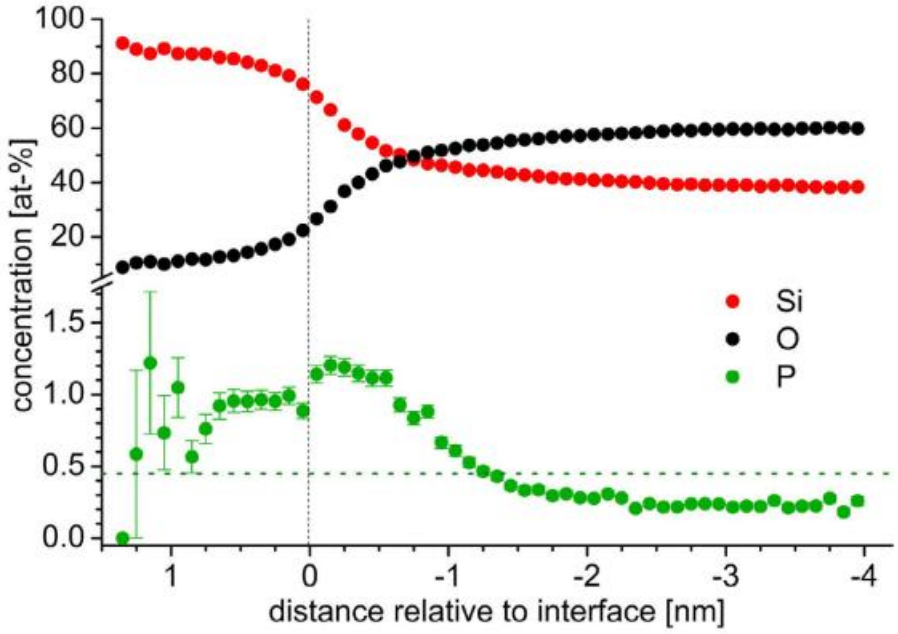


Figure 1.6 : Concentrations des éléments P, Si et O mesurés le long du vecteur normal à l'interface dans la direction des nc-Si, en s'arrêtant au centre des plus petits nanocristaux (2,7 nm) [30].

Sur la figure 1.6, l'origine est fixée à l'interface nc-Si/matrice, où la stœchiométrie est $SiO_{0,3}$, soit 85% en mole de Si et 15% en mole de SiO_2, et en ignorant la teneur en phosphore. Proche de l'interface intérieure des nanocristaux (à gauche du zéro), la concentration de phosphore est légèrement moins élevée que proche de l'interface extérieure (à droite du zéro). Cela montre que ces impuretés s'accumulent préférentiellement aux interfaces nc- Si/matrice. F. Trad et al. ont démontré des résultats très similaires dans un système identique préparé par recuit de couches SiO/SiO_2 dopés au phosphore [31]. G. Canele attribue cette accumulation préférentielle à une stabilité plus importante des sites proches de l'interface en raison de la plus grande relaxation du réseau à proximité de l'interface [29]. On note cependant une quantité non négligeable de phosphore à l'intérieur des nanocristaux et une importante baisse lorsqu'on s'éloigne de l'interface vers la matrice. Cela suggère que l'énergie de formation favorise davantage l'incorporation du

phosphore dans les nanocristaux de silicium que dans la matrice.

Ces résultats sont partiellement en accord avec les calculs de R. Guerra et al. sur l'énergie de formation des dopants de type donneur et accepteur en fonction de leurs positions dans un nc-Si constitué de 35 atomes (Si_{35}) [32].

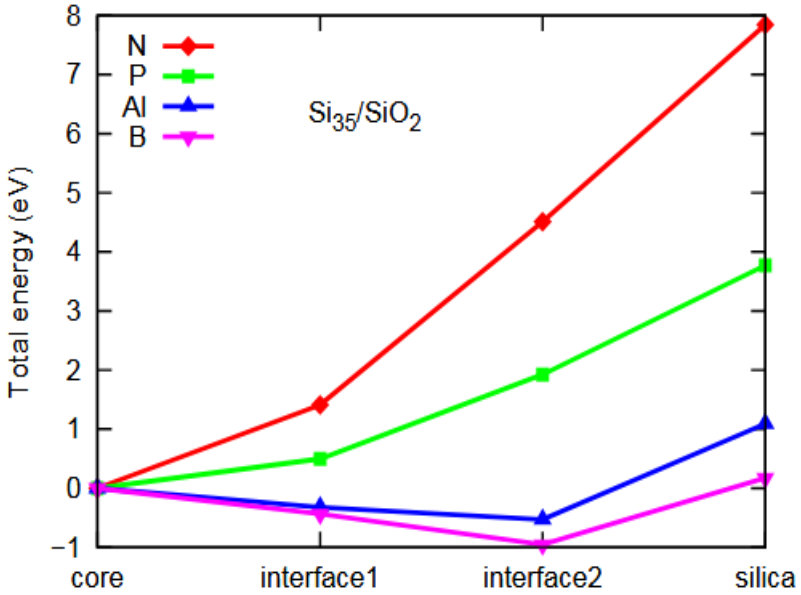


Figure 1.7 : Energie totale d'un cristal Si_{35} dopé aux impuretés N, P, Al, B en fonction de leurs positions dans une structure $Si_{35}/SiO2$ [32].

La figure 1.7 présente les variations d'énergie de formation des impuretés dans le nanocristal, d'un atome de silicium en substitution, soit au centre, soit à l'interface où elles sont alors liées de manière covalente à un ou deux atomes d'oxygène (interface 1 et interface 2). Ces impuretés peuvent également être incorporées dans la matrice de silice où leur énergie est la plus élevée, faisant de la silice une potentielle barrière de diffusion de dopants [33]. En fonction du type d'impuretés, les énergies de formation expriment à partir de la position « interface 2 », des évolutions opposées en fonction de leur type (n, p). Cette position est identifiée comme étant la plus favorable à l'insertion des dopants de type accepteur (Al et B). Les dopants phosphore auxquels nous nous intéresserons plus tard sont favorisés pour une formation au cœur du nanocristal.

W. He et al. illustrent cela grâce à un système modèle constitué respectivement de 47 et 60 atomes de silicium et d'hydrogène ($Si_{47}H_{60}$), où les atomes hydrogène jouent le rôle de passivation [34]. Les auteurs explorent plusieurs positions possibles du phosphore dans le système comme le montre la figure 1.8a. Six sites substitutionnels pour la substitution par le phosphore dans le silicium sont numérotés de 1 à 6 en partant du centre vers la surface. La figure de droite (b) montre la différence d'énergie totale ΔE entre le nanocristal dopé au phosphore et le système non dopé en fonction de la position du dopant.

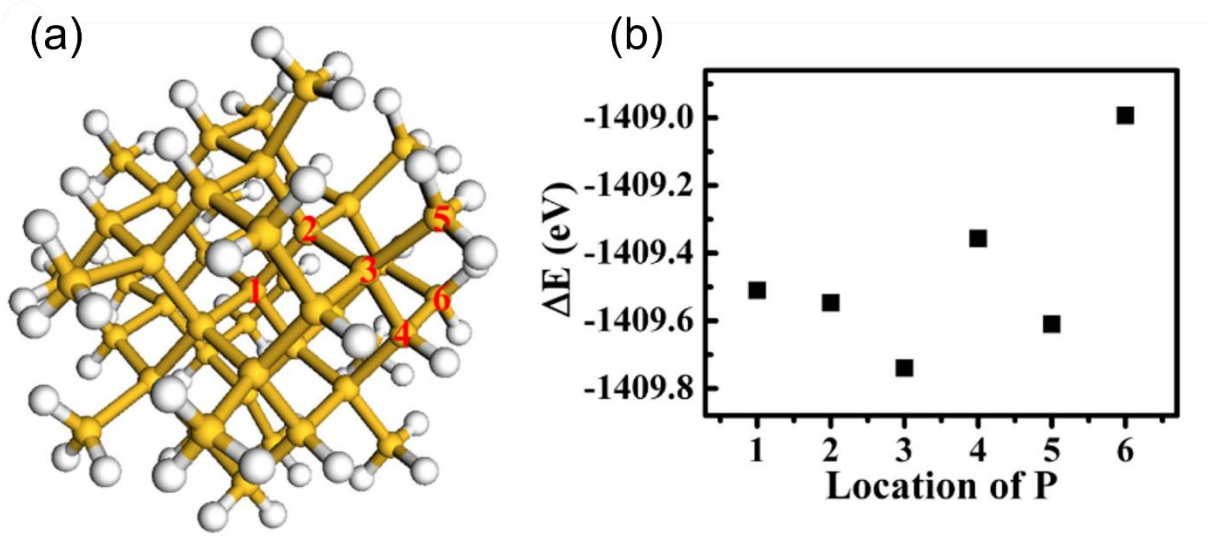


Figure 1.8 : (a)- Nanocristal $Si_{47}H_{60}$. (b)- Différence d'énergie totale entre le cristal dopé au phosphore et non dopé [34].

La différence d'énergie **ΔE** indique si le dopage est thermodynamiquement favorable. Elle est minimale pour la position 3 soit 0,23 eV plus faible que celle du site 1. Le second site le plus favorable est le site numéro 5, dont l'énergie est de 0,13 eV au-dessus de celle du site le plus favorable. Contrairement aux études présentées précédemment, les calculs de W. He suggèrent que les site 3 et 5 sont énergétiquement les plus favorables à la substitution par le phosphore. En conséquence, la majeure partie des dopants incorporés occuperont des sites proches de l'interface, comme expérimentalement reporté par certains auteurs [26,35]. Ce travail montre, qu'en plus de l'insertion du phosphore dans les nc-Si tel que décrit par Guerra et al. [32], il existe des sites préférentiels [34].

D'autres études montrent que les dopants en général et le phosphore en particulier ne contribuent

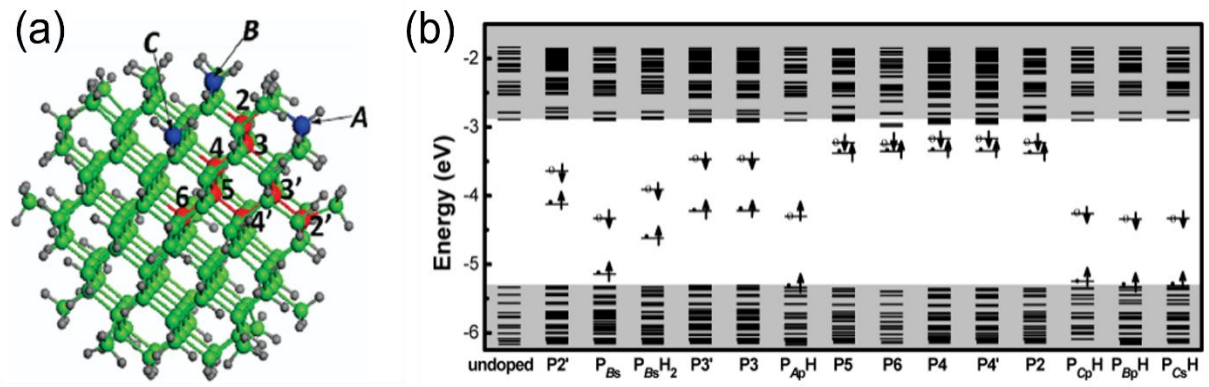


Figure 1.9 : (a)- Modèle d'un nanocristal de silicium ($Si_{179}H_{148}$) de 2,2 nm de diamètre. (b)- Diagramme de niveau d'énergie du nanocristal non dopé et dopé au phosphore suivant les sites substitutionnels [36].

pas de la même façon aux propriétés électroniques du nanocristal selon les sites occupés au sein de celui-ci. En réalité, l'activation d'atomes de phosphore substituant des atomes de silicium dans un cristal requiert plus ou moins d'énergie en fonction des sites qu'ils occupent dans ledit cristal.

Sur la figure 1.9a présentant un nc-Si ($Si_{179}H_{148}$) de 2,2 nm de diamètre, les atomes d'hydrogène et de silicium sont respectivement représentés par des boules grises et vertes. Les sites A, B, et C correspondent à la passivation du silicium par un, deux, et trois atomes d'hydrogène respectivement. Les sites substitutionnels pouvant être occupés par le phosphore de la surface vers le centre sont : 2, 2', 3, 3', 4, 4', 5, 6.

Sur la figure 1.9b, les cercles vides et remplis indiquent respectivement que les niveaux d'énergies induits par le phosphore sont occupés ou inoccupés. Lorsque le phosphore occupe les sites proches de la surface : P_{Bs}, $P_{Ap}H$, $P_{Cp}H$, $P_{Bp}H$, et $P_{Cs}H$ les niveaux d'énergie induits sont profonds (proche de la bande de valence). En revanche, lorsque les sites occupés sont proches du centre : P2, P3', P3, P5 ,P6 P4, P4' et P2', les niveaux d'énergies introduits dans la bande interdite sont proches des états de conduction [36]. Cela est dû au changement de la nature de l'environnement diélectrique local ressenti par le dopant. De telles conditions favorisent l'ionisation de ces dopants à température ambiante. Compte tenu des sites préférentiels de formation et des énergies d'ionisation, il en résulte un lien étroit entre l'évolution de la densité de porteurs libres et la taille des nc-Si.

W.He et plusieurs autres auteurs ont mené des études montrant des variations de densités électroniques à dopage constant compatibles avec ces calculs précédents [34,37,38].

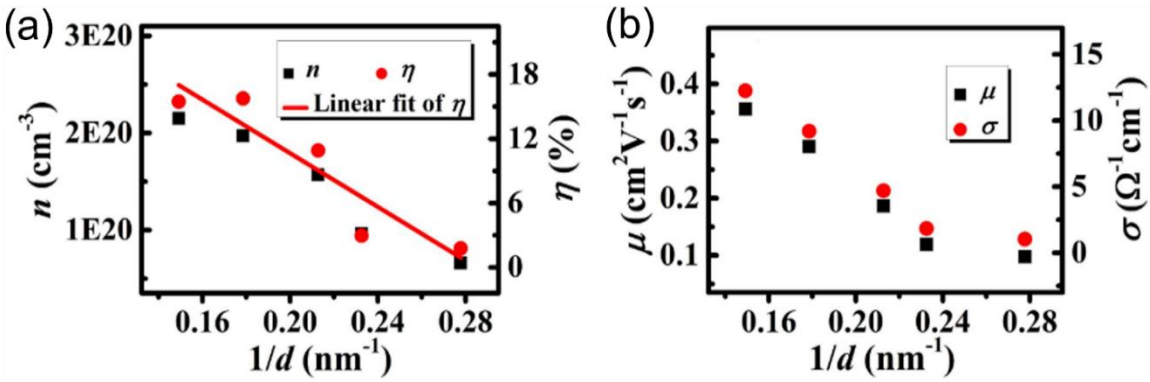


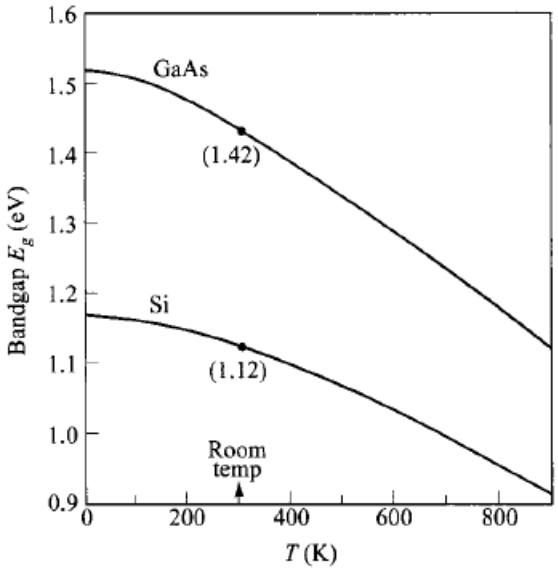
Figure 1.10 : Evolution en fonction de l'inverse du diamètre $1/d$: (a)- de la densité électronique n et de l'efficacité effective du dopage η , (b)- de la mobilité μ et la conductivité σ [34].

La figure 1.10 présente l'évolution de la densité électronique n et du taux d'activation η ainsi que celle la mobilité μ et de la conductivité σ en fonction de la taille des nc-Si. Il apparaît clairement que ces quantités diminuent avec la réduction de la taille des cristaux. Les auteurs attribuent cette évolution à la taille des cristaux qui rendrait difficile aussi bien l'incorporation des dopants que leur activation. En conséquence, la densité d'électrons libres diminue dans les petits cristaux. La mobilité en est également

affectée à cause des dopants inactifs, qui entravent le déplacement des électrons et, par conséquent, la conductivité.

1.3 Influence de la température sur les propriétés de transport du silicium dopé

Les études en fonction de la température sur les semi-conducteurs en général, et sur le silicium en particulier, constituent d'excellents moyens pour mieux comprendre la dynamique de ces systèmes. Les variations thermiques modifient considérablement les propriétés du silicium, qu'il soit massif ou nanocristallin, intrinsèque ou dopé [15,17]. Elles affectent aussi bien les propriétés optiques que celles de transport [39–42]. Outre l'augmentation de l'énergie des photons émis, la baisse de température accentue la luminescence des nanocristaux de silicium et augmente la durée de vie des électrons, ce qui a une incidence sur la décroissance temporelle de la luminescence [8,42,43].



	$E_g(0)$ (eV)	α (eV/K)	β (K)
GaAs	1.519	5.4×10^{-4}	204
Si	1.169	4.9×10^{-4}	655

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

Figure 1.11 : Variation de l'énergie de gap du Si et GaAs massifs en fonction de la température [44].

La figure 1.11 présente l'évolution en fonction de la température de l'énergie de gap de deux des trois semi-conducteurs les plus utilisés en microélectronique (Si et GaAs) [44], le troisième étant le germanium (Ge). La relation à droite des courbes est bien connue de la littérature et largement utilisée pour de telles descriptions. Il s'agit d'une relation empirique proposée par Varshni en 1967 et permettant de prédire l'évolution de l'énergie de gap des semi-conducteurs avec la température [45].

La température d'un semi-conducteur joue un rôle majeur dans son comportement optique et électronique. En effet, la génération de porteurs intrinsèques et l'activation de dopants dans un semi-conducteur sont des fonctions croissantes de sa température. Celle-ci affecte aussi bien la densité de porteurs libres que la mobilité de ces derniers. La dépendance en température (T) de la concentration d'électrons

pour un semiconducteur de type-n dans le régime basse température peut être approximée par [46,47]:

$$n \approx \sqrt{\frac{N_D N_C}{2}} \exp[-\frac{(E_C - E_D)}{2k_B T}] \quad (3)$$

où N_D, N_C, E_C, E_D et k_B désignent respectivement la concentration de dopants, la densité d'états effectifs de conduction, l'énergie de la bande de conduction, le niveau d'énergie du dopant et la constante de Boltzmann.

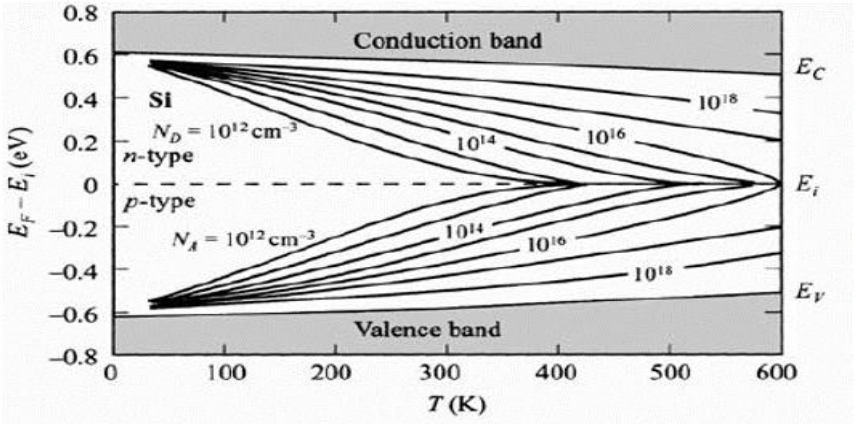


Figure 1.12 : Evolution du niveau de Fermi E_F par rapport au niveau intrinsèque E_i en fonction de la température pour différents niveaux de dopage [44].

La figure 1.12 montre l'évolution de la position du niveau de Fermi E_F par rapport au niveau intrinsèque E_i en fonction de la température pour différents niveaux de dopage du silicium de type-n et type-p [44]. À très basses températures, le niveau de Fermi reste très proche du niveau des impuretés (donneurs ou accepteurs) en raison de la faible énergie thermique ($k_B T$), qui est insuffisante pour ioniser les dopants. Ceux-ci restent neutres et liés aux niveaux d'impuretés : c'est le régime de gel.

Lorsque la température augmente, E_F se déplace vers le niveau intrinsèque E_i, cela reflète le fait que la génération thermique des porteurs de charges devient dominante, ce qui réduit l'effet relatif du dopage. Cet effet est d'autant plus prononcé que le dopage est faible. En effet, pour de faibles dopages, (~ 10^{12} cm^{-3}), E_F rejoint rapidement E_i. Pour des dopages plus élevés (10^{16}-10^{18}cm^{-3}), E_F reste plus proche du niveau correspondant (E_V ou E_C pour les accepteurs et les donneurs respectivement) et ne rejoint E_i que pour des températures plus élevées. Cela reflète le caractère dominant du dopage à ces concentrations. La position du niveau de Fermi dépend donc à la fois de la température, mais aussi de la concentration initiale de dopants. À basse température E_F est proche du niveau des impuretés, à haute température il se rapproche du niveau intrinsèque et à température ambiante il est défini par les relations suivantes selon le type d'impuretés.

$$E_F = E_i + k_B T \ln\left(\frac{N_D}{n_i}\right) \quad (4)$$

$$E_F = E_i + k_B T \ln\left(\frac{N_A}{n_i}\right) \quad (5)$$

où N_D et N_A représentent respectivement la concentration de donneurs et d'accepteurs. n_i est la concentration intrinsèque de porteurs dans le semi-conducteur non dopé. Il s'agit en réalité du nombre d'électrons par unité de volume dans la bande de conduction ou de trous dans la bande de valence à une température donnée lorsque le semiconducteur n'est pas dopé, ou bien à haute température lorsque les porteurs intrinsèques dominent devant les porteurs extrinsèques.

$$n_i = \sqrt{N_V N_C}\exp[-\frac{Eg}{2k_B T}] \quad (6)$$

Il existe cependant des conditions de dopage pour lesquelles un semiconducteur adopte un comportement proche de celui d'un métal. La littérature établit que lorsque la concentration de dopants est de l'ordre de la densité d'états effectifs (~ 10^{19} cm^{-3} pour le silicium) l'ionisation ou le niveau de Fermi ne dépendent quasiment plus de la température ; on parle alors de semi-conducteur dégénéré. En effet, pour des concentrations importantes d'impuretés, les niveaux d'énergies de dopants se chevauchent et forment une bande d'énergie continue suffisamment proche de la bande de valence ou de conduction pour fusionner avec cette bande, pouvant d'ailleurs conduire à un rétrécissement du gap [48–51].
L. Pearson et J. Bardeen expliquent, pour le cas du silicium type-n, que ce chevauchement rendrait les électrons essentiellement libres, faisant qualitativement correspondre le phénomène à une transition de Mott [52]. Par ailleurs, leurs résultats montrent une réduction rapide de l'énergie d'ionisation avec l'augmentation de la concentration de dopants. Cela serait dû, d'après les auteurs, à une réduction de l'énergie potentielle moyenne d'un électron causé par la présence d'autres donneurs. Leurs mesures montrent une énergie d'ionisation qui tend à être nulle pour des concentrations de donneurs et d'accepteurs de l'ordre de 2×10^{18} cm^{-3} et 7×10^{18} cm^{-3} respectivement.

Le modèle proposé par Kuzmicz et al. montre entre 250 et 400 K, qu'en dépit d'une ionisation incomplète, la densité de porteurs est constante et de l'ordre de la concentration d'impuretés à partir et $3{,}6\times10^{18}$ cm^{-3} de dopants [53]. L'auteur estime qu'à cette concentration de dopants dans le silicium, la différence entre la concentration de dopants et la densité de porteurs libres serait d'environ 10 % pour le bore et de 4 % pour le phosphore. Ces études permettent de conclure qu'à partir d'une certaine concentration d'impuretés, une fraction importante reste ionisée, même à très basse température.

Les études de F. Lee et al. [54] sur le silicium dopé au tellure apportent une preuve supplémentaire que la concentration des porteurs peut être indépendante de la température, même lorsque les atomes dopants ne sont pas complètement ionisés.

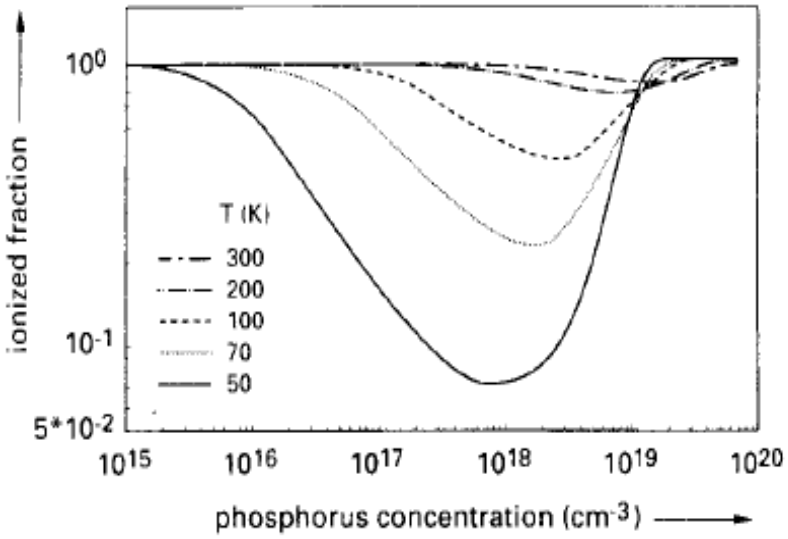


Figure 1.13 : Fraction de dopants ionisés en fonction de leurs concentrations pour différentes températures [55,56].

La figure 1.13 présente les résultats de Klaassen et Graaff [55,56], compatibles avec ceux de Kuzmicz et al. mais sur une plage de température plus importante. Il s'agit de l'évolution du taux d'activation en fonction de la concentration de phosphore dans le silicium massif pour différentes températures. On peut y voir une augmentation de l'activation thermique avec la température pour une concentration donnée, mais aussi une augmentation du taux d'ionisation pour les très forts dopages. Ainsi, dans le cas du Si massif, au-delà d'un dopage de 10^{19} cm^{-3}, la quasi-totalité des dopants est ionisée indépendamment de la température. Cependant, la mobilité des porteurs de charges générés varie fortement avec la température en raison de l'interaction électron-phonon, électron-défaut et électron-ion.

1.3.1 Effet de la température et de la concentration de dopants sur la mobilité

La mobilité des porteurs de charge reste, aussi bien dans le régime de dopage modéré que dans celui de l'hyperdopage, fortement dépendante de la température. Plusieurs modèles prenant en compte les différentes interactions susceptibles d'affecter la mobilité des électrons et des trous permettent de décrire son évolution avec la température. Les plus utilisés sont ceux de Dorkel, Arora et Klaassen [56–59]. Ils présentent cependant des écarts par rapport aux données expérimentales à des concentrations de dopants élevées, essentiellement dus aux hypothèses sur lesquelles reposent ces modèles tels que l'ionisation complète de dopants à toutes les températures.

Un exemple est la relation empirique d'Arora et al. [57], décrivant la mobilité des porteurs majoritaires

en fonction de la concentration en dopants N et de la température T.

$$\mu_e = 88T_n^{-0,57} + \frac{7,4 \times 10^8\ T_n^{-2,33}}{1 + \left[N/\left(1,26 \times 10^{17}\ T_n^{2,4}\right)\right] + 0,88T_n^{-0,146}} \quad (7)$$

Avec $T_n = \frac{T}{300}$. La relation est établie à partir des résultats théoriques à faible dopage et des mesures expérimentales pour des niveaux de dopage plus élevés. Les auteurs appliquent également une méthode de lissage afin d'assurer la continuité dans la zone de transition, autour de 2×10^{18} cm⁻³.
De plus, ces auteurs supposent une ionisation complète des dopants, quelle que soit la température et la concentration. Cette hypothèse, associée à la conception propre du modèle, limite la validité des équations, qui ne reflètent correctement la dépendance en température de la mobilité que pour de faibles concentrations de dopants. En conséquence, à des dopages plus élevés, la variation de la mobilité avec la température est certainement erronée par la dépendance en température de la concentration des porteurs majoritaires d'où les divergences observées. Les auteurs soulignent d'ailleurs eux-mêmes que les résistivités calculées à partir de leurs expressions s'écartent de manière notoire des mesures expérimentales dans la plage de dopage comprise entre 10^{18} cm^{-3} et 10^{19} cm⁻³, en particulier à basse température. Il en est de même pour le modèle de Klaassen qui diverge dès 150K (entre 150 et 0 K) pour des concentrations de phosphore d'environ 10^{20} cm^{-3} [56,58].

Toutefois, les calculs et les mesures expérimentales montrent que la mobilité croît avec la réduction de la température aussi bien pour les électrons que pour les trous, et ceci pour des concentrations connues de dopants allant de 10^{13} à $10^{19}$$cm^{-3}$ [41,60]. Les résultats de S. Swirhn et al. montrent une atténuation de cette croissance pour les électrons avec l'augmentation de la concentration d'impuretés, traduisant une dépendance en température moins marquée [60]. Les travaux de I. Tobehn-Steinhäuser et al. [41] révèlent en outre que, à température donnée, la mobilité diminue lorsque la concentration d'impuretés augmente, en accord avec les modèles de Klaassen, Masetti et Caughey-Thomas sur la dépendance de la mobilité avec la concentration de dopants[58,61,62].

La figure 14a présente les modèles empiriques décrivant l'évolution de la mobilité en fonction de la température et dans le cas d'une densité de dopants type n de 10^{16} cm^{-3} [63]. Les expressions convergent toutes pour les températures supérieures à 300 K, synonyme d'une description uniforme à ces températures. Les modèles présentent des descriptions différentes à basse température, traduites par la divergence des courbes en partie pour les raisons que nous avons évoquées plus haut.

La figure 14b présente la décroissance de la mobilité avec l'augmentation de la température pour différents niveaux de dopage [41]. Cela est dû à l'accentuation du mécanisme de diffusion des porteurs de charges par les phonons lorsque la température augmente. Une réduction de la mobilité est également

observée avec la concentration des impuretés, causée par la diffusion qu'engendre la présence de ces dernières. La baisse est d'autant plus importante que la concentration des impuretés est élevée. Ces résultats révèlent par ailleurs que la réduction est plus prononcée pour les électrons que pour les trous.

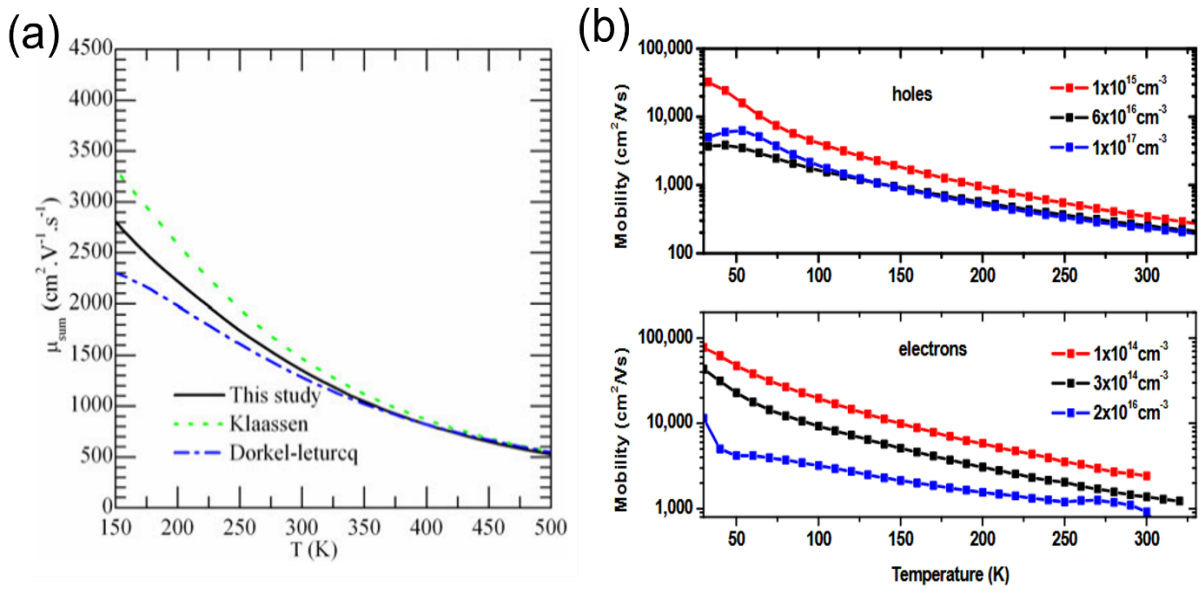


Figure 1.14 : (a)- Modèles empiriques proposés par P. Zheng, Klaassen et Dorkel pour une concentration d'impuretés de 10^{16} cm^{-3} [63]. (b)- Mesures expérimentales de I. Tobehn-Steinhäuser et al. pour différentes densités d'électrons et de trous en fonction de la température [41].

1.4 Résonance Plasmonique de surface

1.4.1 Historique et généralité sur les plasmons de surface

Le terme plasmon fut introduit en 1956 par David Pines pour décrire le quantum d'excitation associé à ce qu'il considère alors comme un mouvement collectif à haute fréquence des électrons de valence dans un volume [64]. L'énergie de ce mouvement d'ensemble, ressemblant étroitement aux oscillations du plasma électronique observées quelques années plus tôt (en 1929) par Tonks et Langmuir dans les décharges gazeuses, dépendrait selon lui de la masse des charges et de leur densité dans le solide [65]. L'appellation « plasmon » est alors à partir de ce moment adoptée et largement reprise par la communauté scientifique.

Une description plus précise du plasmon de surface est proposée par Rufus Ritchie en 1957. Il décrit les plasmons de surface comme une forte densité d'électrons localisée à l'interface entre deux matériaux, dont l'un possède une grande réserve d'électrons libres et l'autre est un isolant empêchant la diffusion des électrons [66]. Le nuage d'électrons oscillant collectivement sous l'effet d'une onde électromagnétique, en raison des interactions coulombiennes, confère aux matériaux des propriétés optiques remarquables. On distingue les plasmons de surface délocalisés, qui se propagent sur des surfaces métalliques planes et les plasmons de surface localisés qui sont des excitations de plasma d'électrons à l'intérieur des structures

nanométriques. Cette catégorie est celle qui retiendra notre attention pour la suite.

Bien que les mécanismes à l'origine des plasmons n'aient été élucidés qu'à la fin des années cinquante, cette propriété était déjà connue et exploitée depuis l'antiquité, notamment dans des procédés de fabrication utilisés dans l'art étrusque. De petites quantités de métaux nobles étaient alors ajoutées à des matériaux tels que du verre fondu ou de la céramique, au sein desquels ils formaient des nanoparticules modifiant le comportement optique des objets ainsi fabriqués. L'un des exemples les plus célèbres est la coupe romaine de Lycurgue, datant du IVe siècle après J.C, qui contient des nanoparticules d'or et d'argent. L'apparence de cette coupe dépend de la position de la source lumineuse qui l'éclaire. Lorsqu'elle est éclairée de l'extérieur, un observateur perçoit la lumière réfléchie, résultant de la diffusion des courtes longueurs par les particules contenues dans la coupe. Elle apparaît alors verte, couleur résultant de la superposition de couleurs correspondant aux longueurs d'onde réfléchies. En revanche, lorsqu'elle est éclairée de l'intérieur, le rayonnement perçu par l'observateur correspond à la lumière transmise à travers la coupe. La superposition des couleurs correspondant à ces grandes longueurs d'onde conduit à une apparence rouge (voir figure 1.15). Ce phénomène, dû à la présence de particules plasmoniques, ne sera expliqué que plusieurs siècles plus tard grâce aux travaux de Garnett et J.C. Maxwell en 1904, puis à ceux de G. Mie en 1908, qui ont respectivement permis de décrire la réponse optique de petites particules métalliques dispersées dans une matrice diélectrique, et d'établir une solution rigoureuse au problème de la diffusion électromagnétique par une sphère métallique excitée par une onde plane[67,68].



Figure 1.15 : La coupe de Lycurgue éclairée de l'extérieur (couleur verte), et de l'intérieur (couleur rouge).

1.4.2 Détermination de la fonction diélectrique

L'interaction entre une onde électromagnétique et la matière peut convenablement être décrite classiquement par les équations de Maxwell (absorption, dispersion, conduction dans les métaux…). Cette

description macroscopique peut, dans une certaine mesure, s'étendre aux structures nanométriques sans mettre en jeu le formalisme de la mécanique quantique. La nature de l'interaction ou la réponse d'un milieu soumis à une onde électromagnétique est conditionnée par ses caractéristiques intrinsèques, lesquelles sont encodées dans sa fonction diélectrique complexe. Les équations gouvernant cette réponse sont celle de Maxwell qui, dans leur forme macroscopique s'écrivent :

Maxwell-Gauss $$\nabla.\vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0} \quad (8)$$

Maxwell-Faraday $$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (9)$$

Maxwell-flux $$\nabla.\vec{B} = 0 \quad (10)$$

Maxwell-Ampère $$\nabla \times \vec{B} = \mu_0\left(\vec{j} + \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}\right) \quad (11)$$

où $\vec{E}$ et $\vec{B}$ sont respectivement le champ électrique et l'induction magnétique, ρ et $\vec{j}$ les densités volumiques de charges et de courants, μ_0 et ε_0 la perméabilité magnétique et la permittivité du vide. Les quatre champs macroscopiques sont reliés à travers la polarisation $\vec{P}$ et l'aimantation $\vec{M}$ par :

$$\vec{D} = \varepsilon_0\vec{E} + \vec{P} \quad (12)$$

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (13)$$

La polarisation étant le moment électrique dipolaire par unité de volume à l'intérieur du matériau, elle est liée à la densité de charge par : $\vec{\nabla}.\vec{P} = -\rho$, La conservation de charge imposant $\vec{\nabla}.\vec{j} = -\frac{\partial \rho}{\partial t}$. Dans les milieux diélectriques isotropes et linaires, la polarisation $\vec{P}$ est colineaire au champ électrique $\vec{E}$:

$$\vec{P} = \vec{E}\varepsilon_0(\varepsilon - 1) = \varepsilon_0\vec{E}\chi \quad (14)$$

avec $\chi + 1 = \varepsilon$. Cette relation permet d'introduire la densité de courant j.

$$\vec{j} = \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} \quad (15)$$

L'exploitation des relations (12-14) permettent de retrouver les relations constitutives :

$$\vec{D} = \varepsilon_0\varepsilon\vec{E} \quad (16)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \mu \vec{H} \tag{17}$$

Outre la permittivité relative ou constante diélectrique ε, la perméabilité relative μ ($\mu = 1$ pour un milieu non magnétique) et les champs, l'une des propriétés importantes et particulière aux métaux est la conductivité électrique σ, reliée à la densité de courant et au champ électrique par :

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \tag{18}$$

1.4.2.1 Modèle de Drude adapté au système de taille réduite

Développé au début du XXe siècle par P. Drude, ce modèle est une adaptation de la théorie cinétique des gaz appliquée au comportement des électrons délocalisés dans les métaux [69,70]. Il permet de rendre compte, via un traitement classique, du déplacement des charges libres sous l'action d'un champ électrique en prenant en compte les interactions avec les modes vibrationnels du réseau cristallin. L'application de la deuxième loi de Newton dans la limite non relativiste permet d'établir l'évolution temporelle de la position des électrons de valence (libres) comme suit :

$$m^* \frac{d^2x}{dt^2} + m^* \Gamma \frac{dx}{dt} = -eE_0 e^{-i\omega t} \tag{19}$$

avec m^* la masse effective du porteur de charge, e la charge élémentaire, E_0 l'amplitude du champ électrique et ω la pulsation de l'onde électromagnétique incidente. Γ traduit la fréquence de collision des électrons avec les phonons. En supposant que le mouvement oscillatoire des électrons est décrit par $x(t) = e^{-i\omega t}$, la résolution de l'équation précédente donne

$$x = \frac{e}{m^*(\omega^2 + i\omega\Gamma)} E_0 \tag{20}$$

La position ainsi déterminée permet de retrouver le moment dipolaire $p = -ex$ ainsi que la polarisation du P milieu (moment dipolaire électrique par unité de volume)

$$P = Np = -eNx = \frac{Ne^2}{m^*(\omega^2 + i\omega\Gamma)} E_0 \tag{21}$$

Avec N le nombre de charges par unité de volume. Par substitution dans l'équation (12) le déplacement peut s'écrire

$$D = E_0 \varepsilon_0 \left(1 - \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m^*(\omega^2 + i\omega\Gamma)}\right) \tag{22}$$

La comparaison des équations (21) et (14) permet d'exprimer la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma} \tag{23}$$

La grandeur $\varepsilon(\omega)$ décrit la capacité des électrons d'un milieu à induire une polarisation de ce dernier lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique ou une onde électromagnétique.

La propagation d'une onde électromagnétique de fréquence ω dans ledit milieu n'est permise que si cette dernière est supérieure à la fréquence de plasma $\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m^*}}$ encore appelée fréquence de Langmuir.

Le modèle du gaz d'électrons libres, pour rester valide dans le cas d'un métal réel, doit être modifié. En effet, pour un domaine de fréquence de l'onde incidente supérieure à la fréquence de plasma du matériau, les électrons de cœur liés aux noyaux atomiques créent un environnement fortement polarisé [71]. Cette polarisation résiduelle ($P_\infty = \varepsilon_0 E(\varepsilon_\infty - 1)$ due aux noyaux ioniques contribue à la permittivité diélectrique à hautes fréquences. La prise en compte de P_∞ permet de déterminer la permittivité diélectrique totale comme suit

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + i\omega\Gamma)} = \big(n(\omega) + ik(\omega)\big)^2 \tag{24}$$

ε_∞, la constante diélectrique à haute fréquence, est généralement comprise entre 1 et 10 (celle du silicium est égale à 11,7) ; $n(\omega)$ et $k(\omega)$ sont respectivement l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction.

Transitions interbandes

La théorie quantique des bandes est une conception rigoureuse de la structure électronique représentant l'ensemble des états accessibles dans un matériau. Lesdits états forment un continuum de bandes d'énergies entres lesquelles peuvent s'opérer des transitions dans les limites imposées par la règle d'or de Fermi. Ces transitions bande à bande, intervenant à partir d'un certain seuil d'énergie, ont un grand impact sur la réponse optique des matériaux.

La fonction diélectrique précédemment obtenue à partir du modèle de Drude ne tient compte que des électrons de valence délocalisés et de la polarisation résiduelle induite par les électrons de cœur. Cette réponse optique n'est valable que si l'énergie de l'onde incidente n'est pas suffisante pour induire des transitions entre bandes électroniques. Pour l'or par exemple, ces transitions interviennent dès 1,8 eV invalidant de fait la prédiction de l'évolution de la constante diélectrique du modèle de Drude [72,73]. L'approche généralement utilisée pour tenir compte de ce phénomène consiste à rajouter à la fonction diélectrique de Drude, un terme $\varepsilon(\omega)_{interbande}$ qui rend compte des contributions interbandes.

Dans cette étude, la contribution interbande $\varepsilon(\omega)_{\text{interbande}}$ à la fonction diélectrique n'est pas prise en compte en raison de la faible énergie des photons utilisée (infrarouge). Celle-ci est inférieure à l'énergie seuil nécessaire pour induire de telles transitions dans le silicium qu'il soit massif, plus encore s'il est confiné.

Termes d'amortissement

Plusieurs contributions sont à l'origine du mécanisme global d'amortissement qui entrave le mouvement des électrons ou entraîne les pertes d'énergies dans des systèmes plasmoniques. La formulation originale du modèle de Drude supposait que les électrons de conduction étaient uniquement sujets à des collisions avec les ions du solide. On sait cependant que les collisions avec les phonons, les défauts ou entre électrons ont toujours lieu dans un solide. On peut donc considérer les collisions introduites par Drude et traduite par Γ comme étant une description phénoménologique de l'ensemble de ces processus. Cette conception est pleinement valable lors de la description des matériaux massifs ou de particules dont la taille est suffisamment grande devant le libre parcours moyen des électrons.

Lors du traitement des particules de faibles dimensions, il devient indispensable de considérer les effets d'interaction des électrons avec l'interface entre la particule et la matrice hôte. La diffusion des électrons aux interfaces des particules engendre donc une contribution $\Gamma_{e-s}(r)$ à l'amortissement global du système, lequel est exprimé comme suit :

$$\Gamma = \Gamma_{e-ph} + \Gamma_{e-e} + \Gamma_{e-i} + \Gamma_{e-d} + \Gamma_{e-s} + \cdots \tag{25}$$

où Γ_{e-ph}, Γ_{e-e}, Γ_{e-i}, et Γ_{e-d} sont les contributions dues aux interactions électron-phonon, électron-électron, électron-ion, et électron-défaut. Le temps de relaxation totale τ est obtenu par sommation des différentes contributions suivant la règle de Matthiessen.

La contribution Γ_{e-s} due aux collisions des électrons avec la surface des particules peut s'écrire sous la forme [74] :

$$\Gamma_{e-s} \propto \frac{v_F}{L_{eff}} \tag{26}$$

avec v_F la vitesse des électrons au niveau de Fermi et L_{eff} le libre parcours moyen réduit des électrons souvent assimilé au rayon de la particule. Cette grandeur sera davantage discutée dans la section (3.3.4) du chapitre 3.

1.4.3 Théorie de Mie et approximation quasi-statique

La théorie de Mie fournit une description rigoureuse de la diffusion électromagnétique et de

l'absorption par une particule sphérique chargée de taille arbitraire, en prenant en compte l'ensemble des ordres multipolaires induits par l'interaction avec la lumière [68].

Afin de mieux illustrer le concept de résonance plasmonique au sein de nanoparticules sphériques, considérons tout d'abord une particule dont le diamètre est très inférieur à la longueur d'onde de l'onde excitatrice. Dans ce cas, le champ électrique peut être considéré à tout instant comme uniforme dans le volume de la particule. Les charges se répartissent alors de façon symétrique de part et d'autre de la particule et oscillent à la manière d'un dipôle. Ce mode de résonance appelé mode dipolaire, est généralement considéré comme le mode fondamental de résonance d'une nanoparticule. L'approximation dipolaire électrique, ou quasi-statique, peut alors être utilisée pour rendre compte des phénomènes de diffusion et d'absorption de l'onde incidente. Cela permet de considérablement simplifier les calculs de la probabilité d'absorption des photons (section efficace).

Dans le cas d'une particule plus grande, la composante électrique de l'onde incidente varie spatialement dans le volume de la particule. Cela engendre une répartition de charge plus complexe à la surface de la particule. De manière générale, différents modes de résonance peuvent être excités sur une même particule, chacun de ces modes étant caractérisé par une fréquence de résonance propre.

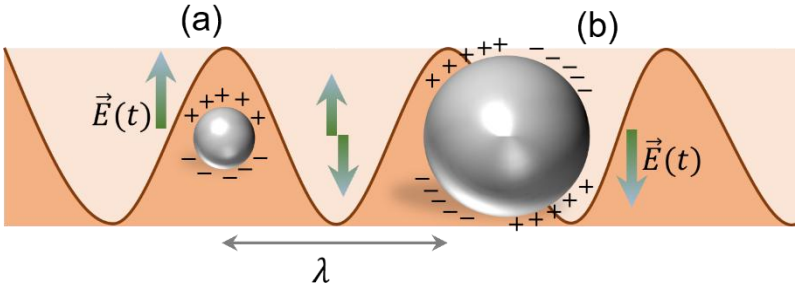


Figure 1.16 : Schéma illustrant (a)- le mode dipolaire pour un particule de rayon $R \ll \lambda$ (b)- l'inhomogénéité de la polarisation conduisant à l'apparition du mode quadripolaire pour une particule rayon $R > \lambda$.

Sections efficaces d'extinction : absorption et diffusion

En considérant une nanoparticule uniformément polarisée en volume sous l'effet d'un champ extérieur $\vec{E}$, chaque élément de son volume peut être assimilé à un dipôle élémentaire qui engendre une contribution au champ de dépolarisation. Ce dernier est donc la somme, sur l'ensemble du volume, des différentes contributions calculées au centre de la nanoparticule. Dans la limite quasi-statique, le champ de dépolarisation dans la particule est donné par :

$$\vec{E}_{dep} = -\frac{\vec{P}}{3\varepsilon_m\varepsilon_0} = \vec{E}_{int} - \vec{E} \tag{27}$$

où $\vec{E}_{int}$ et ε_m sont respectivement le champ à l'intérieur de la nanoparticule et la constante diélectrique du milieu dans lequel elle est placée.

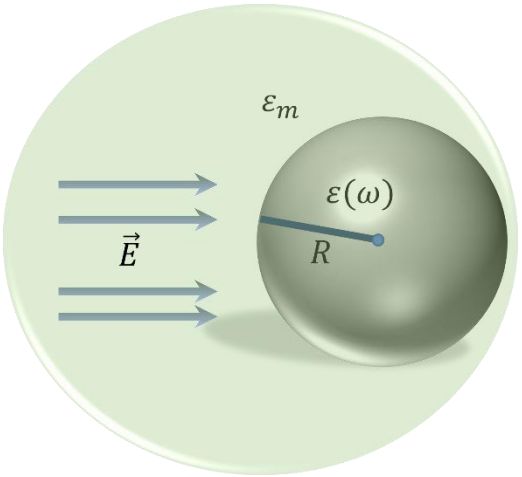


Figure 1.16 : Schéma d'une nanoparticule de rayon R, caractérisée par sa constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$, dans un environnement caractérise par ε_m, et soumise à un champ statique $\vec{E}$.

L'exploitation de l'équation 14 en tenant compte du milieu environnant (ε_m) et de l'équation 27 permet d'exprimer le champ à l'intérieur de la particule comme suit :

$$\vec{E}_{int} = -\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}\vec{E} \tag{28}$$

Sachant que la polarisation $\vec{P}$ est définie comme le moment dipolaire volumique ($\vec{p}/V$), les équations 14 et 28 nous permettent d'écrire

$$\vec{p} = V\varepsilon_0(\varepsilon - \varepsilon_m)\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}\vec{E} \tag{29}$$

La comparaison de l'équation 29 à l'expression $\vec{p} = \alpha\varepsilon_0\varepsilon_m\vec{E}$, permet d'extraire la polarisabilité relative de la nanoparticule par rapport au milieu environnant.

$$\alpha(\omega) = 3V\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \tag{30}$$

Avec $V = \frac{4}{3}\pi r^3$. La dissipation de l'énergie incidente par le dipôle correspond au phénomène d'extinction défini par sa section efficace σ_{ext}.

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{diff} \tag{31}$$

Elle intègre à la fois les phénomènes d'absorption et de diffusion dont les sections efficaces sont respectivement proportionnelles à la partie imaginaire et au carré de la polarisabilité $\alpha(\omega)$ tel que défini par les équations ci-dessous.

$$\sigma_{abs} = K\mathrm{Im}[\alpha(\omega)] = \frac{8\pi^2\omega R^3\sqrt{\varepsilon_m}}{c}\,\mathrm{Im}\left[\frac{\varepsilon(\omega)-\varepsilon_m}{\varepsilon(\omega)+2\varepsilon_m}\right] \tag{32}$$

$$\sigma_{diff} = \frac{K^4}{6\pi}|\alpha(\omega)|^2 = \frac{8\pi^2\omega^4R^6\varepsilon_m^2}{3c^4}\left|\frac{\varepsilon(\omega)-\varepsilon_m}{\varepsilon(\omega)+2\varepsilon_m}\right|^2 \tag{33}$$

où $K = \frac{\omega\sqrt{\varepsilon_m}}{c}$ avec c la célérité de la lumière dans le vide. Dans la limite de l'approximation quasi-statique ($R \ll \lambda$) et pour les faibles fluctuations de $\varepsilon(\omega)$, les sections efficaces d'extinction et d'absorption se confondent ($\sigma_{ext} \approx \sigma_{abs}$) en raison de la faible diffusion. Pour cette particule caractérisée par $\varepsilon(\omega)$, plongée dans un environnement de constante diélectrique ε_m et soumise à une onde électromagnétique, une résonance peut apparaître lorsque la quantité $|\varepsilon(\omega)+2\varepsilon_m|$ est minimale ou nulle. Cette fréquence de résonance, appelée fréquence de Fröhlich, est caractérisée par la partie réelle de $\varepsilon(\omega)$ et par ε_m [75]. En effet, $\varepsilon(\omega)$ étant complexe, peut s'écrire sous la forme $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$. En considérant la dispersion suffisamment faible, la résonance se produira à une fréquence caractérisée par :

$$\varepsilon_1(\omega) = -2\varepsilon_m \tag{34}$$

Cette relation rend compte du rôle de l'environnement diélectrique dans le processus de résonance à travers la polarisabilité relative et son impact sur la fréquence. L'exploitation des équations (23-33) permet de calculer la fréquence de résonance plasmonique.

$$\omega_{sp} = \sqrt{\frac{Ne^2}{m^*\varepsilon_0(\varepsilon_\infty + 2\varepsilon_m)} - \Gamma^2} \tag{35}$$

L'amortissement est souvent considéré comme étant faible devant le terme dépendant de la densité électronique, la contribution de Γ est ainsi très souvent négligée. Cet aspect sera discuté plus en détail dans le chapitre 3 en évaluant l'impact de Γ sur la fréquence de résonance du plasmon, laquelle devient :

$$\omega_{sp} \approx \sqrt{\frac{Ne^2}{m^*\varepsilon_0(\varepsilon_\infty + 2\varepsilon_m)}} \tag{36}$$

Elle dépend du nombre d'électrons libres par unité de volume et de l'environnement diélectrique.

1.4.4 Plasmon de surface dans les métaux et applications

Les matériaux possédant des densités électroniques élevées, à l'instar de certains métaux, peuvent être convenablement décrits par le modèle des électrons libres. Cela consiste à traiter les électrons de valence d'un métal comme un gaz d'électrons, en faisant abstraction du réseau métallique. Cette importante densité de particules chargées peut se coupler à une onde électromagnétique pour donner lieu à des oscillations plasmoniques.

Parmi les matériaux susceptibles de générer cette onde confinée, les métaux nobles ont reçu une attention particulière, en raison de leurs grandes densités d'électrons libres, de l'ordre de 10^{22} à 10^{23} cm^{-3}. Cette propriété leur confère une fréquence de plasma élevée permettant d'obtenir une résonance de plasmon entre les régions spectrales ultraviolette et proche infrarouge [76,77].

L'intérêt croissant pour les nanoparticules métalliques plasmoniques repose sur leurs propriétés optiques remarquables, aujourd'hui exploitées dans de nombreux domaines. Par exemple des guides d'onde plasmoniques sont obtenus à partir de réseaux de nanoparticules d'or, permettant une manipulation de la lumière à des échelles sub-longueur d'onde. Dans le domaine du photovoltaïque, ces nanoparticules permettent d'améliorer l'absorption de la lumière et de fait le rendement des cellules. Leur capacité à confiner fortement les champs aux interfaces métal/diélectrique ou entre particules, ainsi qu'à exalter localement ce champ, est également à la base de nombreuses techniques de spectroscopie exaltée. Ces propriétés permettent de maintenir un niveau de détection élevé, même pour un très faible nombre de molécules. C'est notamment le cas de la spectroscopie infrarouge exaltée (SEIRA pour Surface-enhanced infrared spectroscopy) et de la spectroscopie Raman exaltée de surface (SERS pour Surface-enhanced Raman spectroscopy), largement utilisées en détection chimique et biologique [78–83].

1.4.4.1 Effet de la taille et de la morphologie des nano-objets sur la réponse plasmonique.

Le phénomène de diffusion à l'origine de la résonance plasmonique au sein de structures métalliques est fortement influencé par les caractéristiques morphologiques de l'objet irradié. La taille et la forme des nano-objets jouent un rôle crucial dans la définition des modes excités ainsi que dans leurs énergies de résonance [84,85]. Les matériaux plasmoniques les plus communs tels que l'or, l'argent et l'aluminium, sont généralement associés à des résonances plasmoniques dans le visible et l'ultraviolet en raison de leurs fortes densités électroniques. Cette description reste toutefois limitée au cas de particules sphériques de tailles bien inférieures à la longueur d'onde des photons excitateurs. L'augmentation des dimensions ou la conception d'autres formes de nanostructures métalliques constituent aujourd'hui de puissants leviers pour ajuster la fréquence et le facteur de qualité des modes plasmoniques. La maîtrise des techniques de synthèse de nanoparticules métalliques a permis d'étudier comment la morphologie, le rapport d'aspect

et les dimensions influencent la réponse plasmonique. La littérature montre qu'à partir de ces leviers, il est possible considérablement décaler la fréquence de résonance du plasmon vers des énergies plus faibles, étendant le domaine spectral accessible à partir d'un même métal [86–88].

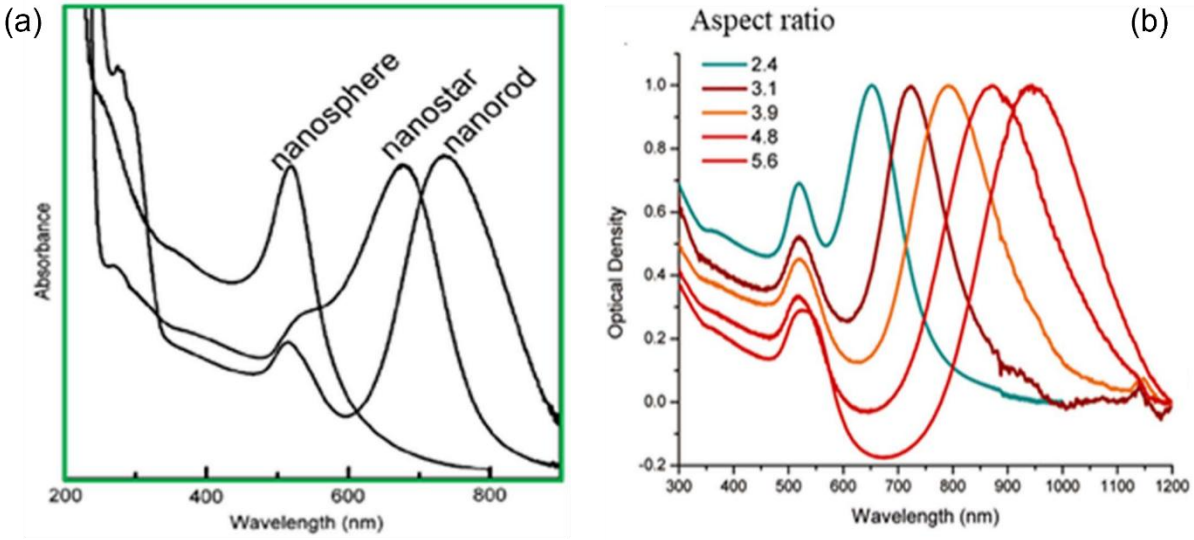


Figure 1.17 : dépendance de la réponse plasmonique à la forme et au rapport d'aspect. (a)- Spectres d'absorption UV-Vis de manosphères, nanobâtonnets et nanoétoiles d'or. (b)- Spectres de nanobâtonnets d'or avec différents rapports d'aspect [89].

La figure 1.17 présente les réponses plasmonique de nanostructures d'or de différentes formes ainsi que la sensibilité du mode longitudinal au rapport d'aspect [89]. Sur la figure 1.17a, on observe une seule contribution plasmonique étroite centrée dans le visible (~520 nm) correspondant au mode dipolaire. Les nanoétoiles présentent une bande beaucoup plus large, constituée de plusieurs contributions (modes multipolaires) et décalée vers le rouge. En ce qui concerne les nanobâtonnets, un mode de faible intensité, correspondant au mode transversal, apparaît à plus haute énergie, tandis qu'un second mode, longitudinal et plus intense, se situe à plus basse énergie. Ce dernier se décale progressivement du visible jusqu'au proche infrarouge lorsque le rapport longueur/largeur augmente (figure 1.17b).
Par ailleurs, l'augmentation de la longueur par rapport à la largeur provoque un élargissement du mode longitudinal, en raison des pertes radiatives accrues et de l'excitation de modes d'ordre supérieur. Cette étude illustre ainsi la stabilité du mode transversal et la sensibilité du mode longitudinal au rapport d'aspect.

De nombreuses autres études rapportent également, dans le cas de nanoparticules sphériques de grandes tailles, l'apparition de nouveaux modes ainsi que des modifications importantes du facteur de qualité des résonances. Cela met en évidence l'importance cruciale de la taille et de la géométrie pour le contrôle des propriétés optiques des structures métalliques nanométriques [90–93].

1.4.4.2 Influence de la température sur la réponse plasmonique

Les variations thermiques sont bien connues pour induire des modifications de comportement et influencer les interactions à l'échelle atomique et subatomique. Elles peuvent provoquer des changements de structure et modifier les interactions entre particules chargées et modes vibrationnels propres au matériau. C'est notamment le cas avec la dilatation du réseau cristallin et les interactions électron-phonon induites par la variation de température, qui peuvent avoir des répercussions significatives sur la réponse optique et électronique des matériaux. De nombreuses études se sont consacrées à ces phénomènes, et plusieurs mettent en évidence une forte dépendance entre les propriétés plasmoniques et la température du matériau.

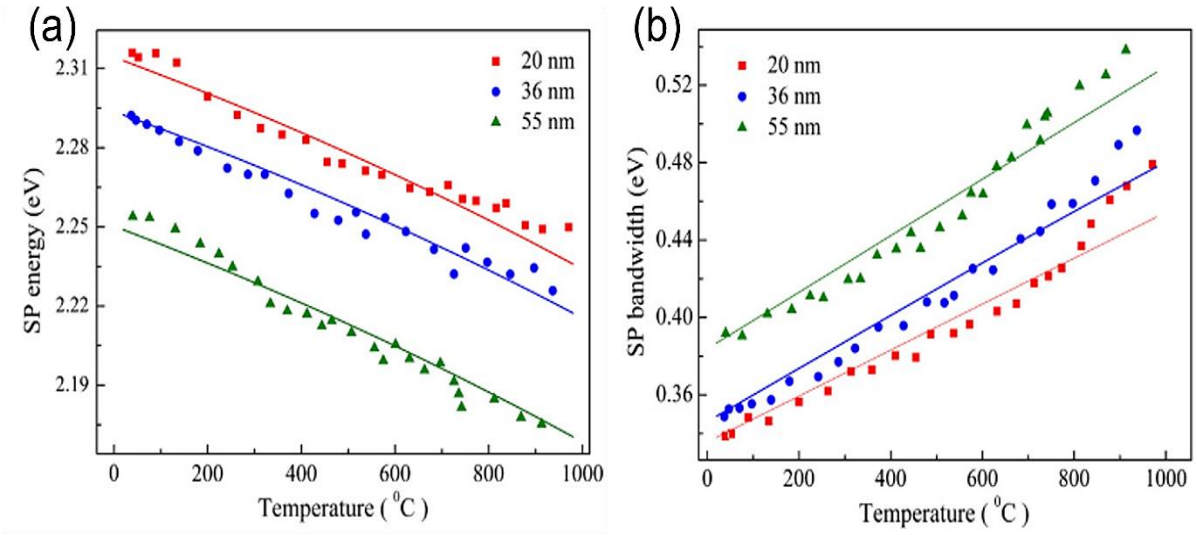


Figure 1.18 : Dépendance de l'énergie du plasmon (a) et sa largeur de bande (b) pour différentes tailles de nanoparticule d'or entourés de silice, en fonction de la température [94]. Les points représentent les données expérimentales et les lignes correspondent à la théorie.

La figure 1.18 représente les données expérimentales ainsi que les prédictions théoriques de l'évolution de la fréquence du plasmon et de la largeur de bande, pour différentes tailles de nanoparticules d'or dans une plage de températures comprises entre 19 à 915 °C [94]. Ces résultats montrent que l'énergie du plasmon est plus élevée dans les petites particules et qu'une augmentation de la température du système induit un décalage vers le rouge. Le facteur de qualité est meilleur dans les petites particules, mais diminue pour toutes les tailles lorsque la température augmente. La modélisation proposée par les auteurs prend en compte la dilatation thermique des nanoparticules, l'interaction électron-phonon, ainsi que la dépendance en température de la permittivité diélectrique de la matrice de silice. Elle permet de conclure que la dilatation thermique des nanoparticules constitue le facteur principal responsable de la diminution de l'énergie plasmonique avec l'élévation de température. Les auteurs montrent également que le coefficient de dilatation thermique dépend de la taille des particules. Par ailleurs, l'élargissement de la bande

plasmonique observé à haute température est attribué à l'amplification des interactions électron-phonon, qui deviennent dominantes dans ce régime.

1.5 Propriétés plasmoniques de nanocristaux de silicium hyperdopés

Les nanoparticules métalliques précédemment décrites ont une densité de porteurs imposée par le métal considéré, ce qui restreint les moyens d'adaptation ou de modification de leurs fréquences de résonance à des paramètres secondaires tels que l'environnement diélectrique des particules, leurs tailles ou leurs formes. Cette caractéristique limite considérablement leur potentiel et limite leur utilisation uniquement à certainement applications ou technologies dans le domaine spectral UV, visible et proche infrarouge, en raison de leur forte densité électronique. Les plasmons de surface localisés ont été étudiés dans de nombreux matériaux tels que les oxydes de métaux, les nitrures et chalcogénures métalliques [95,96]. Une nouvelle perspective a été ouverte au cours de la dernière décennie, celle de l'exploration du potentiel qu'offrent les nanocristaux de semi-conducteurs dopés pour la plasmonique. Ces matériaux à mi-chemin entre les métaux et les isolants sont d'excellents moyens d'obtenir des résonances à des énergies non couvertes par les métaux. La génération de faibles densités de porteurs (comparées à celles des métaux) dans les semi-conducteurs par hyperdopage (10^{18}-10^{21} cm^{-3}) se présente aujourd'hui comme une piste prometteuse pour la plasmonique car il est envisageable d'atteindre les résonances de plasmon dans le domaine spectral moyen et lointain infrarouge [97]. De plus, la fréquence de résonance est accordable par modification de la densité de porteurs via un ajustement de la concentration des dopants, ou par injection de charge, ou encore en agissant sur des paramètres thermodynamiques à l'instar de la température [98–101]. En raison de la dépendance de la densité électronique avec la taille des nanocristaux via la dépendance de l'énergie d'ionisation des dopants avec la taille, il est également possible de moduler la fréquence de résonance du plasmon en ajustant simplement la taille des objets [18,34,35,37]. L'obtention de propriétés plasmoniques à partir de matériaux compatibles avec la technologie CMOS, tels que le silicium ou le germanium, constitue un enjeu majeur, car elle ouvre la voie à l'intégration de la nanophotonique au sein des dispositifs microélectroniques.

1.5.1 Etat de l'art

1.5.1.1 Etude théorique

Xiaodong Pi et Christophe Delerue ont étudié en 2013 les propriétés optiques de nanocristaux de silicium de différentes tailles, dopés à des concentrations de phosphore comprises entre 0,3 % et 30 %, en utilisant le modèle théorique des liaisons fortes [101]. Les auteurs ont montré que, lorsque le nombre d'atomes de phosphore occupant des sites substitutionnels est inférieur à 10, la réponse optique est caractérisée par plusieurs pics associés aux excitations individuelles d'électrons libres des niveaux de

dopants vers la bande de conduction. L'augmentation du nombre d'atomes dopants entraîne l'apparition, dans les spectres d'absorption, d'une bande caractéristique d'une réponse collective des électrons. Les auteurs concluent ainsi à une réponse dominée par des plasmons pour des concentrations élevées et des tailles de nanocristaux suffisamment grandes. X. Pi et al. retrouvent notamment une évolution de la fréquence plasmonique en $\sqrt{n}$ (où n est la densité électronique) pour des particules dont la taille caractéristique dépasse 4 nm. Cette augmentation de l'énergie plasmonique est attribuée aussi bien à la concentration de dopants qu'à la taille des nanocristaux, comme précisé à la figure 1.19b.

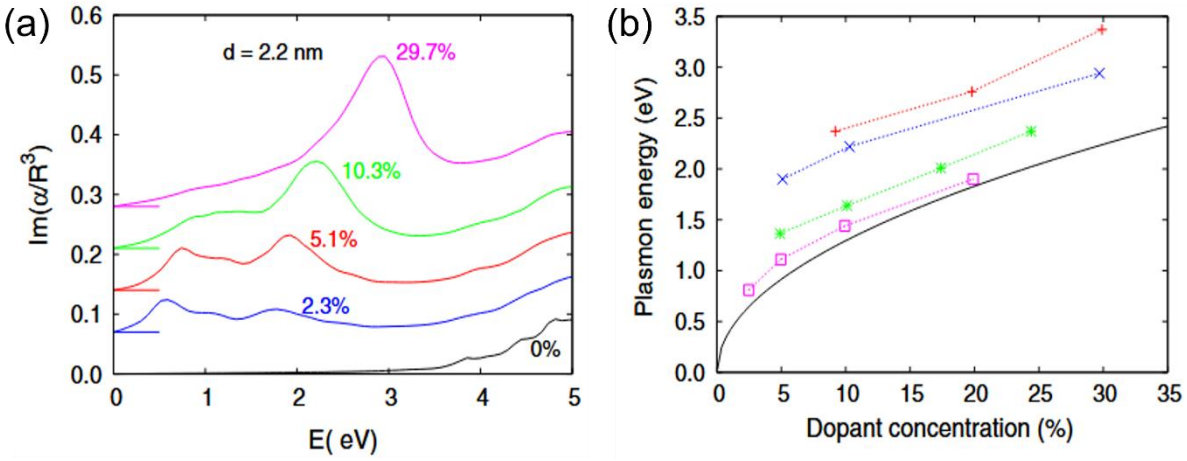


Figure 1.19 : (a)-Spectres d'absorption de la polarisabilité $\{\mathrm{Im}\left(\frac{\alpha(E)}{R^3}\right)\}$ de nanocristaux de silicium de diamètre 2R=2 nm, (Si_{175}). (b)- évolution de l'énergie du pic d'absorption le plus intense en fonction de la concentration de dopants pour les cristaux de diamètre 1,8 (plus), 2,2 (croix), 3,2 (étoile) et 4 nm (carré) [101].

Sur les spectres représentés dans la figure 1.19a, on remarque que, jusqu'à 5% de phosphore, les spectres sont caractérisés par plusieurs contributions correspondant aux excitations individuelles mentionnées plus haut. À partir de 10%, ce qui correspond à 18 atomes de phosphore pour ce nanocristal, la réponse commence à être dominée par une seule contribution correspondant au mouvement collectif des électrons, c'est-à-dire d'un plasmon. L'augmentation de la concentration de dopants conduit par ailleurs au décalage de la bande principale vers les énergies plus grandes, comme illustré par la figure 1.19b qui montre l'évolution de l'énergie du plasmon.

1.5.1.2 Mise en évidence expérimentale

La mise en évidence des plasmons de surface localisés par hyperdopage dans le silicium nanocristallin est relativement récente. La première étude, publiée en 2012 par Li-Wei Chou et al. porte sur le dopage au phosphore de nanofils de silicium synthétisés par la technique vapeur-liquide-solide (VLS) [102]. Grâce à des mesures de transmission optique, les auteurs observent une bande d'absorption intense dans le

moyen infrarouge, qu'ils attribuent au mode de résonance longitudinal du plasmon de surface localisé. La fréquence modulable de cette résonance varie entre 740 et 1260 cm^{-1} pour des nanofils de longueurs comprises entre 135 et 1160 nm. L'exploitation de la théorie de Mie-Gans qui est une extension de la théorie de Mie développée par Richard Gans (1912), applicable aux objets allongés tels que les ellipsoïdes ou les bâtonnets leur a permis d'estimer une densité de dopants actifs comprise entre 10^{19} et 10^{20} cm^{-3}, comme le montre la figure 1.20b.

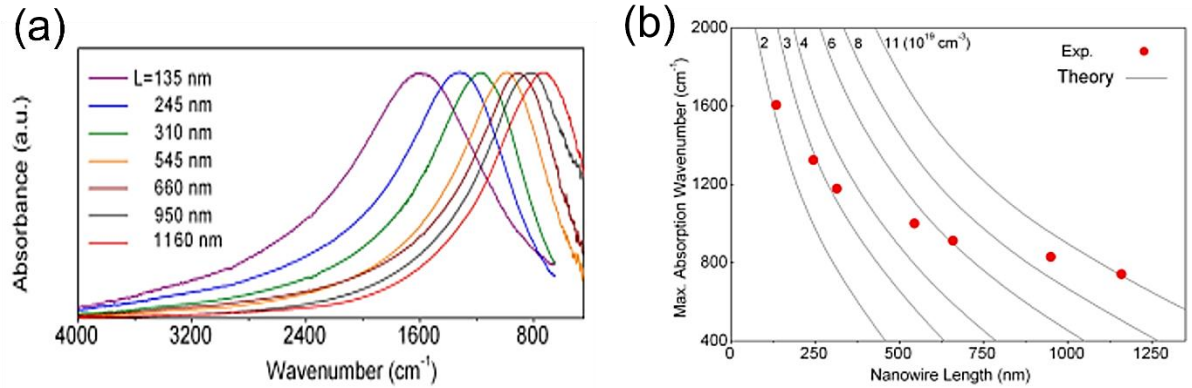


Figure 1.20 : (a)-Spectres IR normalisés de nanofils de silicium de différentes longueurs pour un angle d'incidence de 58°. (b)- évolution de la position du pic d'absorption (cercle rouge) et prédiction de la fréquence du plasmon en fonction de la longueur du fil par la théorie de Mie-Gans et du modèle de Drude [102].

La figure de gauche (1.20a) présente les spectres d'absorption normalisés à partir desquels les points rouges de la figure 1.20a ont été obtenus, ils révèlent une diminution claire de la fréquence de résonance avec l'augmentation de la longueur du nanofil.

Parmi les techniques utilisées pour l'hyperdopage de nanocristaux de silicium, la méthode par plasma non thermique est l'une des plus prometteuses à ce jour ayant déjà permis d'obtenir des résultats concluants. Elle permet l'élaboration en phase gazeuse de nanocristaux de silicium de tailles contrôlées, qui sont ensuite déposés sur un substrat. L'incorporation du phosphore au cours du processus est réalisée à partir d'une source gazeuse de phosphine (PH_3) [103].

En 2013, Rowe et al. ont réussi, grâce à cette technique, à fabriquer des échantillons plasmoniques présentant une fréquence de résonance accordable dans la plage spectrale 600-2500 cm^{-1} soit 0,07–0,3 eV [98]. Outre l'accroissement de la fréquence plasmonique à travers l'augmentation de la concentration de PH3, les auteurs ont également mis en évidence un changement de la fréquence par la modification de l'environnement diélectrique. En effet, en ajoutant de l'acrylonitrile et du 2-octanone, deux solvants à constante diélectrique élevée (33 et 9,5 respectivement) sur les films contenant les nc-Si dopés, les auteurs observent un décalage de la bande plasmonique vers le bleu. Cette bande retourne à sa fréquence initiale lorsque les solvants s'évaporent.

Moyennant la même approche, Shu Zhou et al. ont pu mener une étude comparative des propriétés de nanocristaux dopés au phosphore et au bore [100]. Les deux systèmes montrent des plasmons dont les énergies varient entre 0,26-0,40 eV et 0,09-0,13 eV respectivement pour le bore et le phosphore. Leur étude montre que, pour des niveaux de dopage similaires, l'énergie du plasmon est significativement plus élevée dans les nanocristaux dopés au bore. Cette différence est attribuée à un taux d'activation des dopants plus élevé pour le bore. Shu Zhou et al. estiment, selon les densités de porteurs libres extraites grâce à la théorie de Mie, une efficacité d'activation de dopants comprise entre 2,8 % et 5,2 % pour le bore, contre seulement 0,3 % à 0,9 % pour le phosphore. Cette disparité pourrait s'expliquer, au moins en partie, par une localisation préférentielle différente des deux types de dopants, comme discuté plus haut (section 1.2.2).

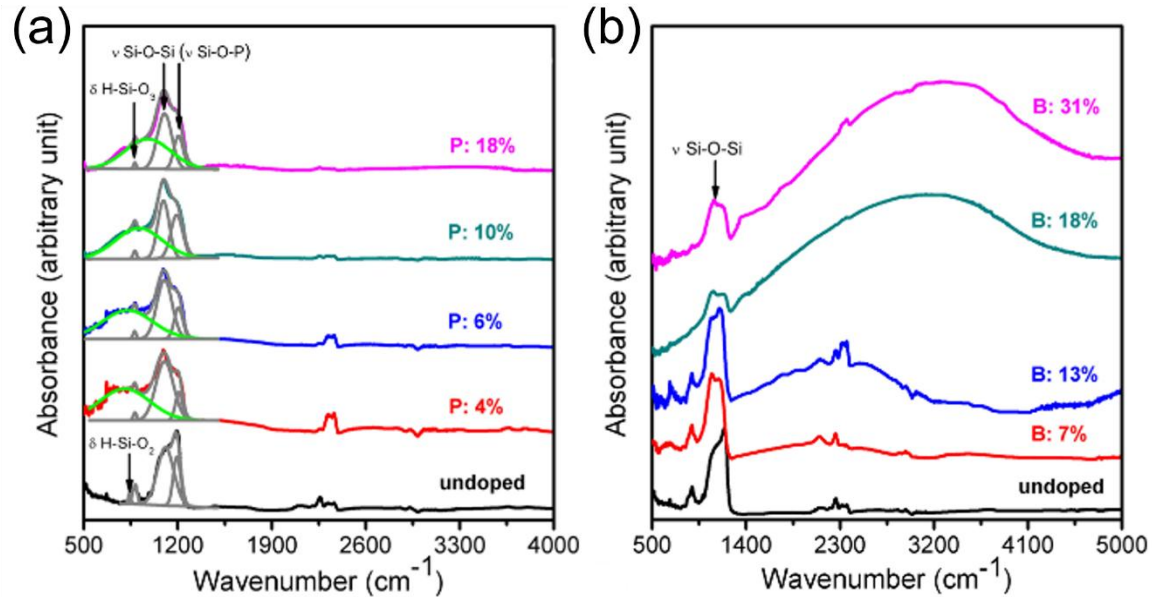


Figure 1.21 : (a)-Spectres d'absorption IR de nc-Si non dopé, et dopé à différentes teneurs de (a)- phosphore. (b)- bore [100].

La figure 1.21 montre les spectres d'absorption obtenus par les auteurs. Ils présentent un accroissement de la fréquence de résonance du plasmon avec l'augmentation de la concentration de dopants. Toutefois, le pic de plasmon obtenu par dopage au phosphore (le pic chevauche les bandes de vibration Si-O-Si et Si-O-P) se situe, à dopage équivalent avec le bore, à une énergie plus faible. Par ailleurs, la mobilité des trous dans les nanocristaux dopés au bore est plus faible que celle des électrons en dépit d'un nombre de dopants inactifs plus faible. Cela est lié à leur différence de masses effectives, les trous étant plus lourds. La réduction de la mobilité des trous avec l'augmentation de la concentration de dopants, est cohérente avec les résultats de la littérature que nous avons discutés plus haut. Par ailleurs, le tableau 1 présente les densités d'électrons libres et les mobilités en fonction de la concentration de phosphore [100].

Cp (at.%)	N ($\times 10^{19}$ cm^{-3})	μ ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)
4	1,8	362
6	1,8	383
10	2	407
18	2,7	425

Les mobilités extraites par S. Zhou et al. présentent une évolution avec la concentration de phosphore contraire à celle généralement reportée dans la littérature. L'augmentation de cette grandeur avec la concentration de dopants est attribuée à une accumulation de phosphore à la surface des nc-Si. L'ionisation étant moins efficace au voisinage de cette surface, le mouvement des électrons y est retardé en raison de l'électronégativité de cet environnement. Cependant, en comparant ces valeurs à celles rapportées dans la littérature ainsi qu'aux prédictions théoriques de Masetti et Caughey-Thomas [62,104], on constate qu'elles sont au minimum trois fois supérieures à celles attendues pour un dopage équivalent dans le silicium massif. Cette observation soulève alors la question de la pertinence, voire de la fiabilité de ces estimations.

Si la technique permet de réaliser des structures plasmoniques, elle présente cependant des limites, notamment une hypersensibilité à l'oxydation des nanoparticules. En 2015, N. J. Kramer et al. [105] ont expérimenté au cours de leurs études, l'effet de l'exposition à l'air sur les propriétés plasmoniques de nanocristaux de silicium dopé au bore et au phosphore. Ils ont observé une stabilité relative uniquement pour les échantillons dopés au bore, tandis que ceux dopés au phosphore ne présentent une réponse plasmonique qu'immédiatement après leur synthèse.

D'autres techniques ont été explorées avec des résultats tout aussi concluants. En 2018, S. Bubenov et al. [106] ont réussi à synthétiser des NC-Si plasmoniques par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) induit par laser, en utilisant un précurseur de silane. Ils ont incorporé le phosphore par diffusion thermique, atteignant 10% de dopage. Les auteurs ont utilisé, pour extraire la densité électronique, la théorie de Mie en considérant des cristaux de structures cœur/coquille. La densité d'électrons libres présentée varie entre $1{,}95\times10^{19}$ et $1{,}6\times10^{20}$, grâce à un taux d'activation atteignant 34 %.

J-M. Poumirol et al. ont réalisé en 2021 un réseau de nanodisques de silicium de 100 nm de diamètre et 22 ± 1 nm de hauteur, par gravure de la couche supérieure d'un substrat de type SOI (silicon-on-insulator) [107]. Ces nanodisques ont été dopés à des concentrations comprises entre 10^{20}et 10^{21} cm^{-3}, par implantation ionique à 4 keV, suivie de recuits thermiques par laser. Ce procédé initialement optimisé pour chaque concentration permet de réduire la durée de recuit à quelques dizaines de nanosecondes.

Cette approche favorise l'incorporation de dopants à des niveaux bien supérieurs au seuil de solubilité du phosphore dans le silicium massif. Les taux d'activation observés décroissent avec l'augmentation de la concentration en dopants, passant de 70 ± 10 % à 32 ± 15 % lorsque celle-ci évolue de 1,8 % à 18 %. Des mesures d'absorption infrarouge ont permis aux auteurs d'identifier des bandes plasmoniques situées entre 2,5 et 5 μm. Les résultats de simulation révèlent des densités électroniques comprises entre 3×10^{20} et 10^{21} cm^{-3}. Ils montrent, par ailleurs, un temps de diffusion des porteurs qui diminue avec l'augmentation de la concentration, passant d'environ 9,2 fs à 2,8 fs pour des variations de teneur en phosphore entre 1,8 % et 18 %.

En 2022, M. Zhang et al. ont élaboré des nanocristaux de silicium plasmoniques de diamètres compris entre 2,6 et 5,5 nm, insérés dans une matrice de silice [108]. Les cristaux sont obtenus en implantant du silicium à 8 keV dans une couche de 200 nm de silice thermique déposée sur un substrat de silicium. Un premier recuit rapide de 60 secondes sous azote à 1050 °C est effectué afin d'induire une séparation de phase et la formation des nc-Si. Le dopage au phosphore est réalisé par implantation ionique à une énergie de 7 keV, suivie d'un deuxième recuit de 60 secondes à 1050 °C, destiné à activer les dopants. Enfin, un dernier recuit sous atmosphère N_2+10 % H_2 est effectué afin de passiver les liaisons pendantes à l'interface nc-Si/silice. Les concentrations en phosphore, mesurées par sonde atomique tomographique, sont comprises entre $3,2\times10^{21}$ et $6,3\times10^{21}$ cm^{-3} dans les plus gros nanocristaux. Les spectres d'extinction révèlent la présence de résonances plasmoniques dont la longueur d'onde caractéristique est comprise entre 4 et 7 μm. Les simulations indiquent des temps de diffusion très courts, de l'ordre de 1,88 à 3,24 fs, et des densités électroniques variant entre $1,0\times10^{20}$ et $3,1\times10^{20}$ cm^{-3}. Les auteurs démontrent par ailleurs, qu'à partir de seulement 10 électons libres au sein d'un nanocristal, une résonance plasmonique peut être induite. Cette conclusion est en accord avec les prédictions théoriques de X. Pi et al. [101].

Au sein de l'équipe de l'IJL, une méthode de fabrication de nanocristaux de silicium dopés et insérés dans une matrice de silice a été développée en utilisant l'évaporation successive de couches de SiO et SiO_2 sous ultravide [8,9,14,42]. Dans cette approche, le phosphore est introduit par chauffage de cristaux de phosphure de gallium, tandis que la formation des nanocristaux est rendue possible par la décomposition thermique de SiO en Si et SiO_2.

En 2023, A. Valdenaire et al. ont utilisé cette méthode pour élaborer des nanocristaux contenant entre 0,7 % et 1,9 % de phosphore. La structure multicouche est représentée sur la figure 1.20a. Les mesures d'absorption infrarouge révèlent une bande située autour de 0,25 eV, attribuée au plasmon de surface localisé [99]. La modélisation, basée sur la théorie de Mie et considérant une structure cœur-coquille, indique une densité d'électrons de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} et une mobilité maximale de 27 $cm^2V^{-1}s^{-1}$, bien

inférieure à celle attendue dans le silicium massif pour des niveaux de dopage équivalents [104]. Les auteurs expliquent la faible mobilité des électrons par un faible taux d'activation du phosphore qui est d'environ 8% et éventuellement par des effets de collision avec les interfaces.

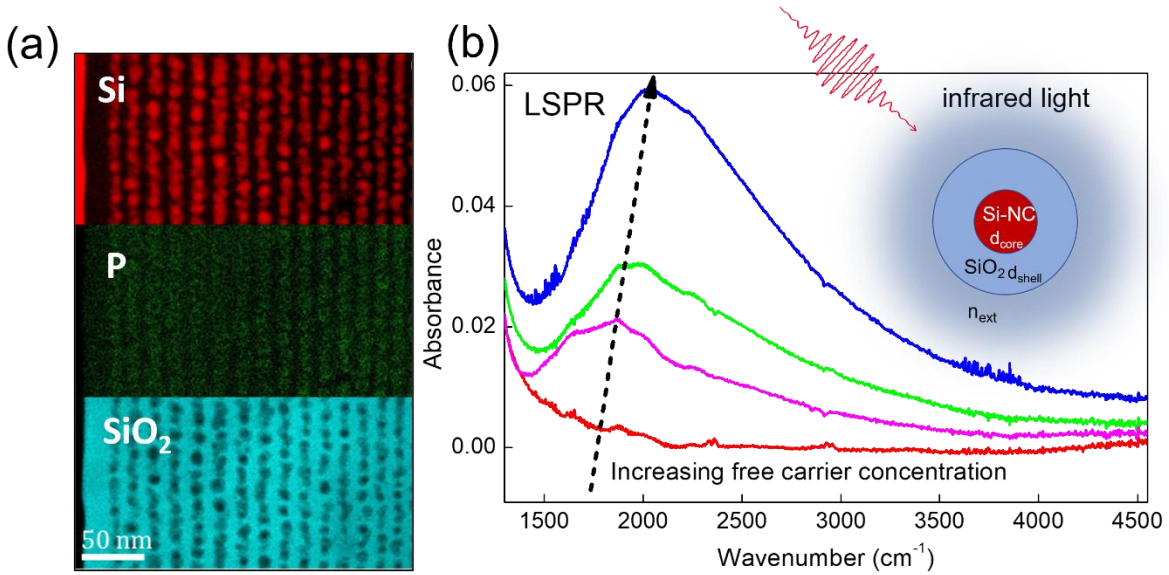


Figure 1.22 : À gauche, images EELS d'une multicouche contenant des nc-Si dans une matrice de silice, obtenues par un traitement par rapport à Si^0, P et SiO_2. À droite, spectres d'absorption IR de nc-Si contenant différentes concentrations de phosphore [99].

La figure 1.22b présente des spectres d'absorption infrarouge correspondant aux pics de plasmons dont l'intensité et la fréquence du maximum augmentent avec la concentration croissante de phosphore.

1.6 Couplage avec des nanoparticules plasmoniques

1.6.1 Généralités et concepts de base

Le couplage avec des nanoparticules plasmoniques peut s'exprimer via l'interaction entre plusieurs particules plasmoniques, ou bien entre une particule plasmonique et un autre type d'objet tel qu'un oscillateur vibrationnel ou excitonique par exemple (molécules, quantum dots). Il est caractérisé par des effets particulièrement riches qui ont fait l'objet de nombreuses études.

Bien que le cœur de ce travail de thèse ne soit pas consacré aux effets de couplage, ceux-ci constituent une extension importante de ce travail. Ainsi, nous présentons ici quelques aspects liés au couplage plasmon-exciton. Le couplage entre un plasmon et un exciton résulte de l'excitation des modes de résonance plasmonique et excitonique. Cette interaction conduit à la formation d'une quasi-particule appelée plexciton. L'existence du plexciton résulte du couplage dit « fort » entre un plasmon et un exciton. Son existence est conditionnée par des caractéristiques particulières telles que la largeur spectrale des bandes

plasmonique et excitonique et leur position spectrale relative qui contribue particulièrement à déterminer la nature de l'interaction ; forte ou faible [109].

Le régime de couplage fort a été intensément étudié dans divers systèmes, notamment dans les cavités et les J-agrégats, qui sont des arrangements moléculaires (mis bout-à-bout), généralement des cyanines et possédant d'excellentes propriétés d'absorption et d'émission [110]. Les J-agrégats sont caractérisés par une bande d'absorption intense et étroite qui, grâce à la longueur de la chaîne, peut être décalée vers le rouge. Ils présentent un avantage pour le couplage en raison de la modulation de la longueur d'onde d'absorption et de la durée de vie relativement longue de l'exciton, favorable au couplage fort.

1.6.2 Description théorique et régimes de couplage : fort, intermédiaire et faible

Dans une première approche, le couplage plasmon-exciton peut être décrit à l'aide d'un modèle classique de deux oscillateurs harmoniques amortis, reliés par un terme de couplage g. Chacun des sous-systèmes est caractérisé par sa fréquence angulaire propre (ω_{sp} et ω_{ex}) pour le plasmon et l'exciton respectivement) et son facteur d'amortissement (γ_{sp} et γ_{ex}).

$$\begin{aligned} \ddot{x}_{sp}(t) + \gamma_{sp}\dot{x}_{sp}(t) + \omega_{sp}^2 x_{sp}(t) + g\dot{x}_{ex}(t) &= F_{sp}(t) \\ \ddot{x}_{ex}(t) + \gamma_{ex}\dot{x}_{ex}(t) + \omega_{ex}^2 x_{ex}(t) + g\dot{x}_{sp}(t) &= F_{ex}(t) \end{aligned} \qquad (37)$$

x_{sp} et x_{ex} sont les déplacements effectifs des charges associés respectivement au plasmon de surface et à l'exciton. $F_{ex}(t)$ et $F_{ex}(t)$ sont respectivement les forces extérieures appliquées par le champ électromagnétique excitateur sur les résonateurs plasmonique et excitonique. Si la constante de couplage est nulle ($g = 0$), les oscillateurs sont isolés et chacun oscille à sa fréquence angulaire propre ω_{sp} ou ω_{ex}. Lorsqu'ils sont mis en interaction ($g \neq 0$), l'énergie ne reste plus confinée dans l'un ou l'autre oscillateur, mais se partage et s'échange entre les deux, donnant naissance à deux nouvelles fréquences propres hybrides $\omega^{\pm}$, solutions du système d'équations (37).

$$\omega_{-}^{+} = \frac{(\omega_{sp} + \omega_{ex})}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{g}{\hbar}\right)^2 + \frac{(\omega_{sp} - \omega_{ex})^2}{4}} \qquad (38)$$

Selon l'intensité du couplage g par rapport aux pertes du système (γ_{sp} et γ_{ex}), trois régimes peuvent être distingués :

Lorsque $\frac{g}{\hbar} \ll \frac{\gamma_{sp} + \gamma_{ex}}{2}$, l'interaction entre plasmon et exciton est plus faible que les pertes, on parle de couplage faible. Il se manifeste par le décalage de la résonance du plasmon vers le rouge et l'absence totale

d'hybridation ou d'interférences entre les résonances.

Si $\frac{g}{\hbar} < \frac{\gamma_{sp}+\gamma_{ex}}{2}$, ce qui décrit la situation où les pertes sont légèrement supérieures au couplage, on n'observe toujours pas de modes hybrides. L'exciton se manifeste simplement comme une modification du spectre plasmonique, généralement par une résonance de type Fano ou une atténuation locale de l'intensité. Il s'agit du régime de couplage intermédiaire.

En revanche, lorsque $\frac{g}{\hbar} \gg \frac{\gamma_{sp}+\gamma_{ex}}{2}$, le couplage dépasse de loin les pertes, on parle alors de couplage fort caractérisé par une séparation nette des deux modes hybrides, visible sous la forme d'un anticroisement dans les spectres. Cette séparation, appelée « Rabi splitting », traduit la formation de nouveaux états collectifs séparés par une énergie $\hbar\Omega_R = 2g$.

Cette approche classique trouve son prolongement dans une description quantique, où les résonateurs sont représentés par des bosons et le système global par un Hamiltonien de type couplage fort. Nous considérons pour cela un système composé d'un exciton et d'une onde électromagnétique. En l'absence d'interaction entre les deux modes, le système peut se trouver dans deux états propres. Le premier correspond à un quantum d'excitation de l'onde électromagnétique, l'exciton restant dans son état fondamental. Le second correspond à un exciton dans son état excité, en l'absence d'onde électromagnétique. Lorsque les deux modes interagissent, les deux nouveaux états hybrides formés sont séparés par l'énergie $\hbar\Omega = 2g$ où g désigne toujours la force du couplage. L'Hamiltonien d'interaction s'écrit alors :

$$H = \begin{pmatrix} \omega_{ex} & \hbar\Omega/2 \\ \hbar\Omega/2 & \omega_{EM} \end{pmatrix} \tag{39}$$

avec ω_{ex} et ω_{EM} les énergies de l'exciton et de l'onde électromagnétique (EM) respectivement. Les nouveaux états propres du système appelés branche supérieure (s) et inférieure (i) sont alors caractérisés par les énergies :

$$\omega_{s,i} = \omega_{-}^{+} = \frac{(\omega_{ex}+\omega_{EM})}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{g}{\hbar}\right)^2 + \frac{(\omega_{ex}-\omega_{EM})^2}{4}} \tag{40}$$

De façon analogue à l'équation (38),ils désignent respectivement pour $\omega_s \equiv \omega_+$ et $\omega_i \equiv \omega_-$ l'état de haute et basse énergie. La quantité $\delta = (\omega_{ex} - \omega_{EM})$ représente l'écart en énergie entre le mode excitonique et plasmonique.

Définissons les deux états propres initiaux précédemment présentés par $|f, 1\rangle$ et $|e, 0\rangle$, correspondant respectivement à la présence d'un quantum d'excitation du mode EM avec l'exciton dans son état fondamental, et à l'absence d'excitation du mode EM avec l'exciton dans son état excité. Selon le principe

de la mécanique quantique, le système global peut se trouver dans une superposition des deux états définis par.

$$|\phi\rangle = \alpha|e,0\rangle + \beta|f,1\rangle \tag{41}$$

Cette équation décrit simplement la situation selon laquelle le système ne choisit pas encore s'il se trouve dans l'un ou l'autre état.

Lorsque l'exciton possède la même énergie que le mode électromagnétique ($\omega_{exc} = \omega_{EM}$), l'interaction provoque une levée de dégénérescence. Deux états hybrides qui sont des superpositions asymétrique et symétrique émergent alors :

$$|\phi_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|e,0\rangle + |f,1\rangle) \tag{42}$$

$$|\phi_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|e,0\rangle - |f,1\rangle) \tag{43}$$

L'écart d'énergie entre ces deux états correspond à l'énergie de Rabi $\hbar\Omega$, caractéristique du couplage fort.

La figure 1.23 illustre clairement la situation de couplage que nous venons de décrire. la figure 1.23b montre les deux états initiaux qui s'hybrident pour donner lieu à de nouveaux états séparés par l'énergie de couplage. La figure de gauche quant à elle représente l'anticroisement des branches supérieure et inférieure, issues des dispersions plasmonique (EM) et excitonique.

C'est précisément cette signature, l'anticroisement entre les modes, qui est généralement mise en évidence expérimentalement pour attester de l'entrée dans le régime de couplage fort, comme le démontre la figure 1.25b.

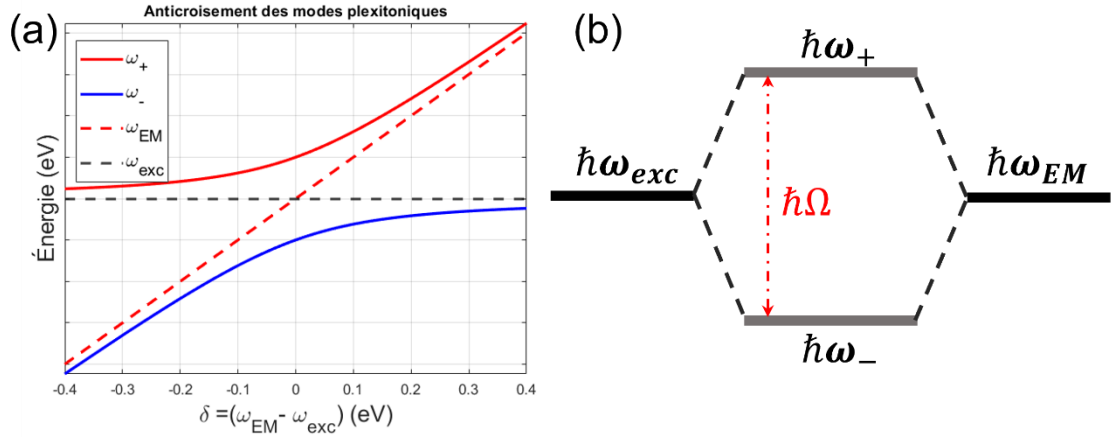


Figure 1.23: Représentation (a)- des énergies $\omega_{\pm}^{+}$ des plexcitons en fonction de l'écart d'énergie entre les deux modes initiaux (b)- Levée de dégénérescence entre les états initiaux lors du couplage fort : les états hybrides sont séparés par l'énergie de Rabi $\hbar\Omega$.

Mise en évidence expérimentale

Une étude récente du couplage fort entre plasmons et excitons, réalisée en 2023 par A. Sangeetha et al., porte sur le système de tellurure d'argent et de tellurure de cadmium AgTe/CdTe [111]. Les auteurs ont préparé un cœur constitué de nanoparticules de CdTe par des procédés classiques de synthèse colloïdale en milieu aqueux. La coquille est ensuite formée par l'ajout d'une solution contenant des ions Ag^+, qui réagissent avec les ions tellurure présents en surface pour donner naissance à une couche de AgTe. Le système ainsi obtenu est constitué de points quantiques (QDs) de CdTe entourés d'une coquille de AgTe, formant une structure cœur-coquille aux propriétés optiques similaires à celles des cavités optiques classiques. Ce système hybride semi-conducteur/métal permet le couplage entre les plasmons issus de AgTe et les excitons de CdTe.

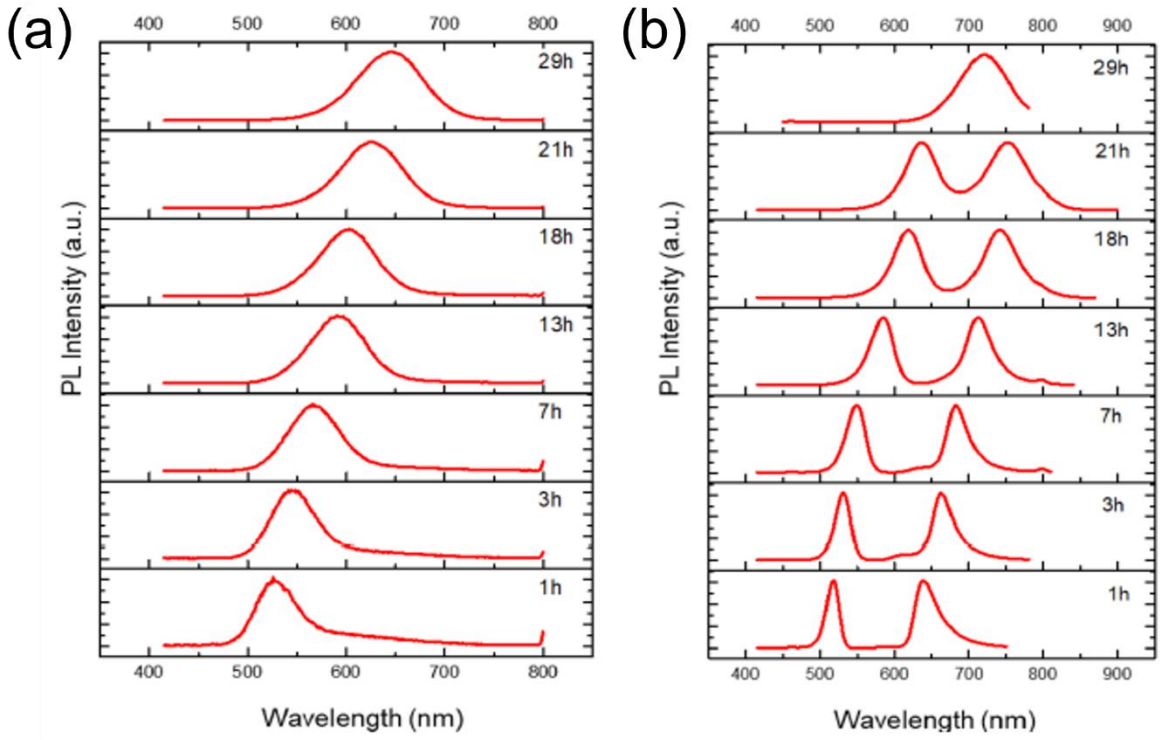


Figure 1.24 : Spectres d'émission en fonction de la durée de relation de (a)- QDs de CdTe (b)- l'ensemble AgTe/CdTe pour une concentration de Ag [111].

Des mesures de photoluminescence ont été effectuées sur les échantillons de CdTe seuls, puis sur les systèmes AgTe/CdTe en fonction du temps de réaction pour une concentration donnée en argent. Les spectres d'émission présentés dans la figure 1.24a révèlent, pour les particules de CdTe seuls, une bande d'émission après 1, 3, 7, 13, 18, et 21 heures de réaction centrée à 531, 547, 568, 591, 601, et 625 nm respectivement. En revanche, dans le système AgTe/CdTe, (figure 1.24b) les spectres présentent des caractéristiques distinctes, avec l'apparition d'une double bande autour de la fréquence de résonance de l'exciton, à l'exception de l'échantillon correspondant à 29 heures de réaction, qui montre une bande unique. Pour mieux comprendre le rôle de l'argent dans ce système, les auteurs ont étudié différentes

concentrations en Ag, ainsi qu'un autre système plasmonique basé sur de l'or. Un comportement similaire de séparation a été observé. Ces mesures, combinées aux spectres d'absorption des CdTe seuls et des AgTe/CdTe [111], permettent de conclure à l'existence d'un couplage fort entre excitons et plasmons, avec une énergie maximale de de Rabi égale 225 meV à température ambiante. L'extraction des branches supérieure et inférieure à partir de la figure 1.24b est en accord avec le modèle de Jaynes-Cummings, et montre un anticroisement caractéristique. Cela est une preuve supplémentaire du régime de couplage fort. La figure 1.25b résume ces résultats, avec un décalage $\delta = (\omega_{pl} - \omega_0)$ nul correspondant à un temps de réaction de 7 heures.

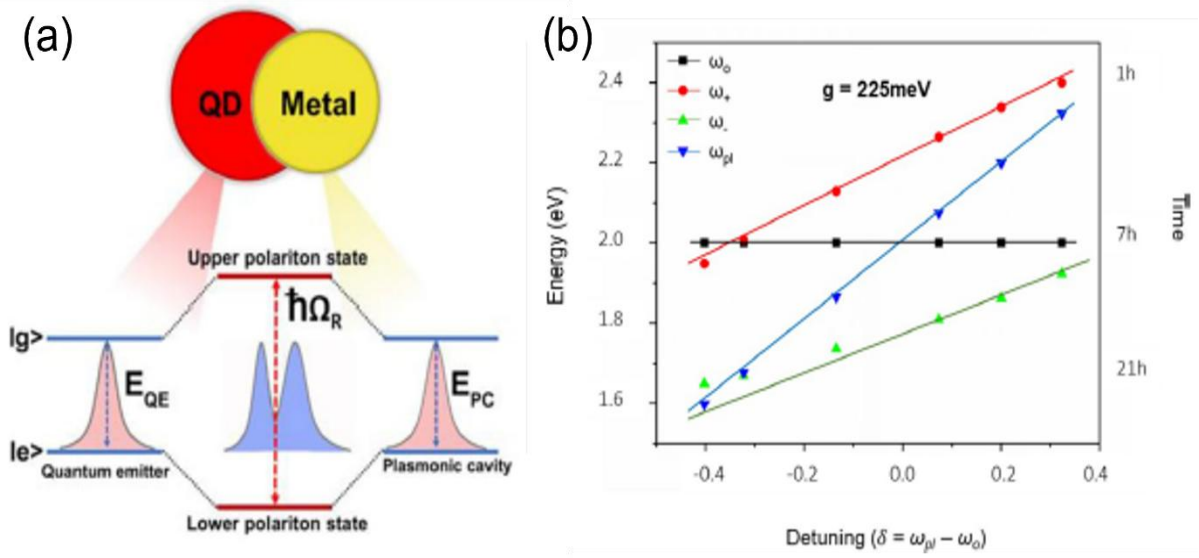


Figure 1.25 : (a)- Principe de formation des états hybrides plexcitoniques (b)- Comportement d'anticroisement en fonction de l'écart énergétique δ [111].

La figure 1.25a montre la formation de plexcitons, causée par l'échange de manière cohérente et réversible d'énergie entre les systèmes plasmonique et excitonique. La figure 1.25b quant à elle traduit l'anticroisement des branches supérieure et inférieure de la figure 1.24b. Dans cette dernière, ω_+ et ω_- désignent respectivement les énergies des branches supérieure et inférieure extraites de la figure 1.24a, ω_{pl} et ω_0 correspondent respectivement à l'énergie de résonance plasmonique et l'énergie moyenne de l'exciton. On note une diminution des énergies ω_{pl}, ω_+ et ω_- à mesure que le temps de réaction augmente. Bien que les dispersions des résonances plasmonique et excitonique individuelles se croisent au point de décalage nul ($\delta = 0$), les dispersions plexcitoniques supérieure et inférieure présentent un comportement d'anticroisement, indiquant un couplage fort entre plasmon et exciton. Cet anticroisement est semblable à celui présenté à la figure 1.23.

De nombreuses autres études similaires ont été réalisées avec une mise en évidence de couplage fort dont les énergies couvrent une importante plage. C'est le cas de N. Zhou et al. qui en 2016 ont observé,

grâce à des mesures de luminescence, une séparation de Rabi de 160 meV à température ambiante dans un système CdSe/ZnS couplé à une coquille d'argent [112]. En 2018, K. Evan et al. ont mis en évidence un couplage fort entre plasmon et exciton en utilisant un film plasmonique d'argent à nanocavités, préparé par lithographie colloïdale, associé à des molécules de type J-agrégats. Leurs mesures d'absorption et d'extinction révèlent la formation de deux résonances polaritoniques séparées de 300 meV, correspondant à l'énergie de Rabi [113]. En 2015, B. Delacy et al. ont réalisé une structure constituée d'un cœur en argent et d'une coquille excitonique de J-agrégats. L'énergie de couplage reportée pour cette architecture est de 207 meV [114].

H. Leng et al. en 2018 ont exploré les régimes de couplage faible, intermédiaire et fort dans un système constitué de colloïdes de CdSe/CdS placées entre une nanoparticule d'or et un film d'argent. Leurs mesures de diffusion réalisées en mode réflexion à l'aide d'un microscope adapté et de photoluminescence ont mis en évidence la formation de plexcitons dans différents régimes dont les énergies de couplage varient entre 10 et 230 meV [115]. La figure 1.24 résume certains des résultats obtenus par H. Leng et al. Les figures 1.26 (a), (b) et (c) présentent les spectres expérimentaux de mesures de photoluminescence (vert) et de diffusion (bleu). Elles correspondent respectivement au régime de couplage faible, intermédiaire et fort traduit par les spectres qui, initialement inchangés (a), subissent une modification claire (b), puis une séparation nette (c). La figure montre une signature de couplage plus marquée lorsque le régime est renforcé.

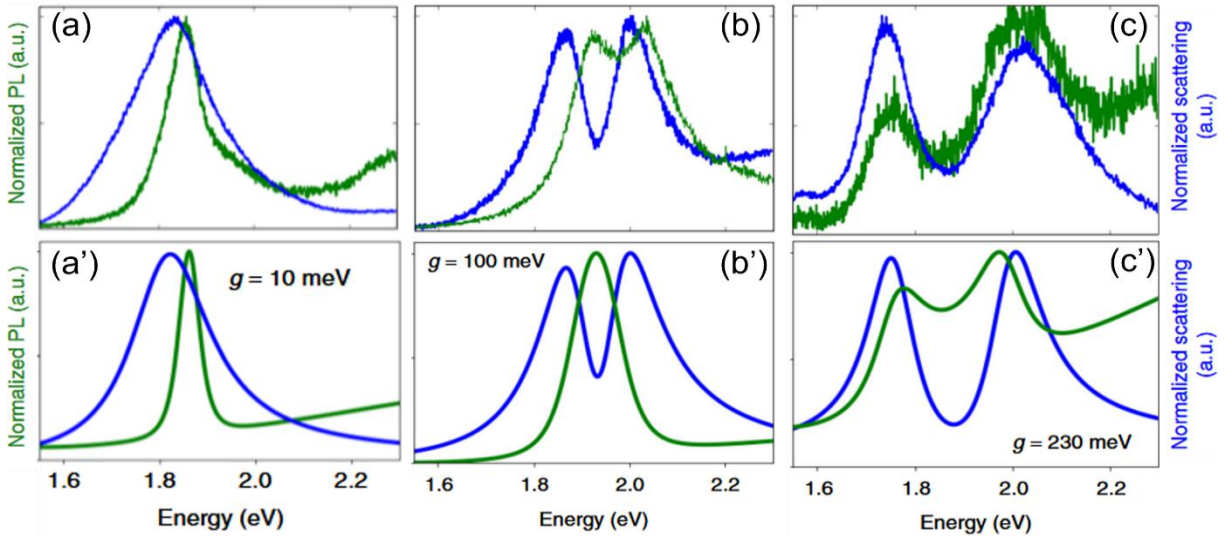


Figure 1.26 : Système de QDs CdSe/CdS placées entre deux matériaux plasmoniques Au et Ag. (a), (b) et (c) : mesures expérimentales de diffusion (bleu) et photoluminescence (vert) respectivement pour le régime de couplage faible, intermédiaire et fort. (a'), (b') et (c') : estimation théorique des grandeurs mesurées [115].

Cela conduit à une énergie de couplage $\hbar\Omega = 2g$ croissante lorsqu'on va du régime de faible couplage vers celui du couplage fort. Ainsi, l'énergie évolue de $\hbar\Omega = 10$ meV pour le régime de faible couplage à $\hbar\Omega = 230$ meV pour celui du couplage fort en passant par $\hbar\Omega = 100$ meV pour le régime de couplage intermédiaire. L'article examine également les effets d'une irradiation laser intense sur le couplage plasmon–exciton, ainsi que le comportement du système lorsque les QDs CdSe/CdS sont déposés directement sur le film d'argent ou séparés de celui-ci par une couche de silice de 5 nm. Pour davantage de détails, le lecteur est invité à consulter la référence [115].

1.7 Objectif de la thèse

La thèse porte sur l'élaboration ainsi que sur la caractérisation structurale poussée et optique de matériaux à base de silicium fortement dopé au phosphore.

Plusieurs objectifs centraux motivent les études présentées dans les chapitres 3 à 5. Le premier défi majeur consiste à contrôler précisément la taille des nanocristaux de silicium dopés, obtenus à partir d'une architecture en couches SiO/SiO_2. Cette optimisation structurale permettra ensuite d'étudier de manière décorrélée les effets de la concentration en dopants et de la taille des nanocristaux sur la résonance plasmonique, déjà mise en évidence par l'équipe dans ces matériaux.

L'un des objectifs essentiels est d'élucider, à l'échelle nanométrique, les mécanismes d'activation des dopants, la diffusion des porteurs libres générés par dopage et leur impact sur la réponse optique des nanocristaux. Nous étudierons de manière inédite dans ce type de systèmes les effets de la température et leurs répercussions sur l'activation des dopants à différentes concentrations ainsi que sur la diffusion des porteurs de charge par les phonons à cette échelle. En effet, en raison de la mise en évidence récente de plasmons de surface dans des nanocristaux semi-conducteurs hyperdopés, les études expérimentales des effets de la taille de ces nanocristaux et de la température sur la réponse plasmonique n'ont pas encore été effectuées. Cette lacune s'explique en partie par les limitations des techniques d'élaboration, qui rendent difficile le contrôle précis de la taille des objets, par la sensibilité des matériaux obtenus à partir de certains procédés, ainsi que par l'absence d'instruments adaptés à certaines mesures.

Un objectif majeur de la thèse est donc le développement d'une instrumentation dédiée à la mesure de l'absorption infrarouge en fonction de la température, afin d'étudier l'incidence des différents régimes du comportement semi-conducteur sur les propriétés électroniques de ces matériaux. Combinées aux mesures de photoluminescence, ces expériences permettront une caractérisation optique complète des nanocristaux de silicium fortement dopé.

Enfin, la thèse vise également à générer, à partir d'une seule couche de SiO, dite couche active, une résonance plasmonique dans des films ultraminces et de s'en servir comme levier pour moduler la distance entre les nanocristaux dans le plan de la couche afin d'étudier les interactions entre dipôles en fonction de leur distance de séparation. Cela nécessitera de développer sur les films plasmoniques ultraminces, des protocoles de gravure en vue de préparer des structures adaptées au couplage plasmonique et de mettre en évidence leur efficacité à travers l'étude du couplage plasmon-exciton.

Références du chapitre 1

(1) Green, M. A.; Zhao, J.; Wang, A.; Reece, P. J.; Gal, M. Efficient Silicon Light-Emitting Diodes. Nature 2001, 412 (6849), 805–808. https://doi.org/10.1038/35090539.

(2) P. J. Dean, J. R. Haynes, and W. F. Flood. New Radiative Recombination Processes Involving Neutral Donors and Acceptors in Silicon and Germanium. Physical Review 1967, 711–729.

(3) Kovalev, D.; Heckler, H.; Polisski, G.; Koch, F. Optical Properties of Si Nanocrystals. phys. stat. sol. (b) 1999, 215 (2), 871–932. https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3951(199910)215:2%253C871::AID-PSSB871%253E3.0.CO;2-9.

(4) Chelikowsky, J. R.; Cohen, M. L. Electronic Structure of Silicon. Phys. Rev. B 1974, 10 (12), 5095–5107. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.10.5095.

(5) Frova, A.; Handler, P.; Germano, F. A.; Aspnes, D. E. Electro-Absorption Effects at the Band Edges of Silicon and Germanium. Phys. Rev. 1966, 145 (2), 575–583. https://doi.org/10.1103/PhysRev.145.575.

(6) Grover, J. W.; Handler, P. Electroreflectance of Silicon. Phys. Rev. B 1974, 9 (6), 2600–2606. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.9.2600.

(7) Aspnes, D. E.; Studna, A. A. Dielectric Functions and Optical Parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV. Phys. Rev. B 1983, 27 (2), 985–1009. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.985.

(8) Trad, F.; Giba, A. E.; Devaux, X.; Stoffel, M.; Zhigunov, D.; Bouché, A.; Geiskopf, S.; Demoulin, R.; Pareige, P.; Talbot, E.; Vergnat, M.; Rinnert, H. Influence of Phosphorus on the Growth and the Photoluminescence Properties of Si-NCs Formed in P-Doped SiO/SiO $_2$ Multilayers. Nanoscale 2021, 13 (46), 19617–19625. https://doi.org/10.1039/D1NR04765E.

(9) Geiskopf, S.; Stoffel, M.; Devaux, X.; André, E.; Carteret, C.; Bouché, A.; Vergnat, M.; Rinnert, H. Formation of SiP $_2$ Nanocrystals Embedded in SiO $_2$ from Phosphorus-Rich SiO $_{1.5}$ Thin Films. J. Phys. Chem. C 2020, 124 (14), 7973–7978. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b11416.

(10) Fujii, M.; Toshikiyo, K.; Takase, Y.; Yamaguchi, Y.; Hayashi, S. Below Bulk-Band-Gap Photoluminescence at Room Temperature from Heavily P- and B-Doped Si Nanocrystals. Journal of Applied Physics 2003, 94 (3), 1990–1995. https://doi.org/10.1063/1.1590409.

(11) Jia, X.; Zhang, P.; Lin, Z.; Anthony, R.; Kortshagen, U.; Huang, S.; Puthen-Veettil, B.; Conibeer, G.; Perez-Wurfl, I. Accurate Determination of the Size Distribution of Si Nanocrystals from PL Spectra. RSC Adv. 2015, 5 (68), 55119–55125. https://doi.org/10.1039/C5RA02805A.

(12) Sumikura, H.; Nishiguchi, K.; Ono, Y.; Fujiwara, A.; Notomi, M. Bound Exciton Photoluminescence from Ion-implanted Phosphorus in Thin Silicon Layers. Opt. Express 2011, 19 (25), 25255. https://doi.org/10.1364/OE.19.025255.

(13) Fujii, M.; Yamaguchi, Y.; Takase, Y.; Ninomiya, K.; Hayashi, S. Control of Photoluminescence Properties of Si Nanocrystals by Simultaneously Doping N- and p-Type Impurities. Applied Physics Letters 2004, 85 (7), 1158–1160. https://doi.org/10.1063/1.1779955.

(14) Jambois, O.; Rinnert, H.; Devaux, X.; Vergnat, M. Influence of the Annealing Treatments on the Luminescence Properties of SiO/SiO2 Multilayers. Journal of Applied Physics 2006, 100 (12), 123504. https://doi.org/10.1063/1.2402976.

(15) Franceschetti, A. First-Principles Calculations of the Temperature Dependence of the Band Gap of Si Nanocrystals. Phys. Rev. B 2007, 76 (16), 161301. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.161301.

(16) Delerue, C.; Allan, G.; Lannoo, M. Theoretical Aspects of the Luminescence of Porous Silicon. Phys. Rev. B 1993, 48 (15), 11024–11036. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.11024.

(17) Olkhovets, A.; Hsu, R.-C.; Lipovskii, A.; Wise, F. W. Size-Dependent Temperature Variation of the Energy Gap in Lead-Salt Quantum Dots. Phys. Rev. Lett. 1998, 81 (16), 3539–3542. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.3539.

(18) Chan, T.-L.; Tiago, M. L.; Kaxiras, E.; Chelikowsky, J. R. Size Limits on Doping Phosphorus into Silicon Nanocrystals. Nano Lett. 2008, 8 (2), 596–600. https://doi.org/10.1021/nl072997a.

(19) Chan, T.-L.; Zhang, S. B.; Chelikowsky, J. R. An Effective One-Particle Theory for Formation Energies in Doping Si Nanostructures. Appl. Phys. Lett. 2011, 98 (13), 133116. https://doi.org/10.1063/1.3571552.

(20) Dalpian, G. M.; Chelikowsky, J. R. Self-Purification in Semiconductor Nanocrystals. Phys. Rev. Lett. 2006, 96 (22), 226802. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.226802.

(21) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Phys. Rev. 1965, 140 (4A), A1133–A1138. https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133.

(22) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. Phys. Rev. 1964, 136 (3B), B864–B871. https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864.

(23) Olesinski, R. W.; Kanani, N.; Abbaschian, G. J. The P−Si (Phosphorus-Silicon) System. Bulletin of Alloy Phase Diagrams 1985, 6 (2), 130–133. https://doi.org/10.1007/bf02869224.

(24) Liang, S.-M.; Schmid-Fetzer, R. Modeling of Thermodynamic Properties and Phase Equilibria of the Si-P System. J. Phase Equilib. Diffus. 2014, 35 (1), 24–35. https://doi.org/10.1007/s11669-013-0269-3.

(25) Melnikov, D. V.; Chelikowsky, J. R. Quantum Confinement in Phosphorus-Doped Silicon Nanocrystals. Phys. Rev. Lett. 2004, 92 (4). https://doi.org/10.1103/physrevlett.92.046802.

(26) Stegner, A. R.; Pereira, R. N.; Lechner, R.; Klein, K.; Wiggers, H.; Stutzmann, M.; Brandt, M. S. Doping Efficiency in Freestanding Silicon Nanocrystals from the Gas Phase: Phosphorus Incorporation and Defect-Induced Compensation. Phys. Rev. B 2009, 80 (16). https://doi.org/10.1103/physrevb.80.165326.

(27) Sumida, K.; Ninomiya, K.; Fujii, M.; Fujio, K.; Hayashi, S.; Kodama, M.; Ohta, H. Electron Spin-Resonance Studies of Conduction Electrons in Phosphorus-Doped Silicon Nanocrystals. Journal of Applied Physics 2007, 101 (3). https://doi.org/10.1063/1.2432377.

(28) König, D.; Gutsch, S.; Gnaser, H.; Wahl, M.; Kopnarski, M.; Göttlicher, J.; Steininger, R.; Zacharias, M.; Hiller, D. Location and Electronic Nature of Phosphorus in the Si Nanocrystal − SiO2 System. Sci Rep 2015, 5 (1). https://doi.org/10.1038/srep09702.

(29) G. Cantele, Elena Degoli, Eleonora Luppi, Rita Magri, D. Ninno, G. Iadonisi, and Stefano; Ossicini. First-Principles Study of n - and p -Doped Silicon Nanoclusters. Physical Review 2005, B, 72(11),.

(30) König, D.; Gutsch, S.; Gnaser, H.; Wahl, M.; Kopnarski, M.; Göttlicher, J.; Steininger, R.; Zacharias, M.; Hiller, D. Location and Electronic Nature of Phosphorus in the Si Nanocrystal − SiO2 System. Sci Rep 2015, 5 (1). https://doi.org/10.1038/srep09702.

(31) Trad et al. - 2021 - Influence of Phosphorus on the Growth and the Phot.Pdf.

(32) Guerra, R.; Ossicini, S. Preferential Positioning of Dopants and Co-Dopants in Embedded and Freestanding Si Nanocrystals. J. Am. Chem. Soc. 2014, 136 (11), 4404–4409. https://doi.org/10.1021/ja5002357.

(33) Carvalho, A.; Öberg, S.; Barroso, M.; Rayson, M. J.; Briddon, P. P-Doping of Si Nanoparticles: The Effect of Oxidation: P-Doping of Oxidised Si Nanoparticles. Phys. Status Solidi A 2012, 209 (10), 1847–1850. https://doi.org/10.1002/pssa.201200149.

(34) He, W.; Li, Z.; Wen, C.; Liu, H.; Shen, W. Size Dependence of Phosphorus Doping in Silicon Nanocrystals. Nanotechnology 2016, 27 (42), 425710. https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/42/425710.

(35) Pi, X. D.; Gresback, R.; Liptak, R. W.; Campbell, S. A.; Kortshagen, U. Doping Efficiency, Dopant Location, and Oxidation of Si Nanocrystals. Applied Physics Letters 2008, 92 (12). https://doi.org/10.1063/1.2897291.

(36) Chen, X.; Pi, X.; Yang, D. Critical Role of Dopant Location for P-Doped Si Nanocrystals. J. Phys. Chem. C 2011, 115 (3), 661–666. https://doi.org/10.1021/jp1102934.

(37) Kengne, C. B.; Devaux, X.; Stoffel, M.; Vergnat, M.; Rinnert, H. Size Dependence of Plasmonic Response in Phosphorus-Doped Si Nanocrystals: Implication for Infrared Plasmonics. ACS Appl. Nano Mater. 2024, 7 (24), 28612–28618. https://doi.org/10.1021/acsanm.4c05870.

(38) Jiang, Y.; Li, D.; Xu, J.; Li, W.; Chen, K. Size-Dependent Phosphorus Doping Effect in Nanocrystalline-Si-Based Multilayers. Applied Surface Science 2018, 461, 66–71. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.055.

(39) Li, S. S.; Thurber, W. R. THE DOPANT DENSITY AND TEMPERATURE DEPENDENCE OF ELECTRON MOBILITY AND RESISTIVITY IN N-TYPE SILICON't".

(40) Electric Conduction in Phosphorus Doped Silicon at Low Temperature.

(41) Tobehn-Steinhäuser, I.; Reiche, M.; Schmelz, M.; Stolz, R.; Fröhlich, T.; Ortlepp, T. Carrier Mobility in Semiconductors at Very Low Temperatures. In The 8th International Symposium on Sensor Science; MDPI: Basel Switzerland, 2021; p 86. https://doi.org/10.3390/i3s2021dresden-10086.

(42) Rinnert, H.; Jambois, O.; Vergnat, M. Photoluminescence Properties of Size-Controlled Silicon Nanocrystals at Low Temperatures. Journal of Applied Physics 2009, 106 (2), 023501. https://doi.org/10.1063/1.3169513.

(43) Calcott, P. D. J.; Nash, K. J.; Canham, L. T.; Kane, M. J.; Brumhead, D. Spectroscopic Identification of the Luminescence Mechanism of Highly Porous Silicon. Journal of Luminescence 1993, 57 (1–6), 257–269. https://doi.org/10.1016/0022-2313(93)90144-c.

(44) Sze, S. M.; Ng, K. K. Physics of Semiconductor Devices, 3rd ed.; Wiley-Interscience: Hoboken, N.J, 2007.

(45) Y.P. Varshni. Physica Volume 34 Issue 1 1967 (Doi 10.1016 - 0031-8914 (67) 90062-6) Y.P. Varshni - Temperature Dependence of The Energy Gap in Semiconductors | PDF | Band Gap | Electrical Resistivity And Conductivity. Scribd. https://www.scribd.com/document/399305867/Physica-Volume-34-Issue-1-1967-Doi-10-1016-0031-8914-67-90062-6-Y-P-Varshni-Temperature-Dependence-of-the-Energy-Gap-in-Semiconductors (accessed 2025-06-26).

(46) Smith, R. A. Semiconductors, 2d ed.; Cambridge University Press: Cambridge, New York, 1979.

(47) Zeghbroeck, B. V. Principles of Semiconductor Devices.

(48) Slotboom, J. W.; De Graaff, H. C. Measurements of Bandgap Narrowing in Si Bipolar Transistors. Solid-State Electronics 1976, 19 (10), 857–862. https://doi.org/10.1016/0038-1101(76)90043-5.

(49) Morgan, T. N. Broadening of Impurity Bands in Heavily Doped Semiconductors. Phys. Rev. 1965, 139 (1A), A343–A348. https://doi.org/10.1103/physrev.139.a343.

(50) Dhariwal Solid State Electronics 9 (1982) 909 BGN.

(51) Levy, M.; Yu, P. Y.; Zhang, Y.; Sarachik, M. P. Photoluminescence of Heavily Doped, Compensated Si:P,B. Phys. Rev. B 1994, 49 (3), 1677–1684. https://doi.org/10.1103/physrevb.49.1677.

(52) Pearson, G. L.; Bardeen, J. Electrical Properties of Pure Silicon and Silicon Alloys Containing Boron and Phosphorus. Phys. Rev. 1949, 75 (5), 865–883. https://doi.org/10.1103/physrev.75.865.

(53) Kuźmicz, W. Ionization of Impurities in Silicon. Solid-State Electronics 1986, 29 (12), 1223–1227. https://doi.org/10.1016/0038-1101(86)90127-9.

(54) Lee, T. F.; Pashley, R. D.; McGill, T. C.; Mayer, J. W. Investigation of Tellurium−implanted Silicon. Journal of Applied Physics 1975, 46 (1), 381–388. https://doi.org/10.1063/1.321347.

(55) Graaff, H. C. de; Klaassen, F. M. Compact Transistor Modelling for Circuit Design; Computational microelectronics; Springer: Wien, 1990.

(56) Klaassen, D. B. M. A UNIFIED MOBILITY MODEL FOR DEVICE SIMULATION--II. TEMPERATURE DEPENDENCE OF CARRIER MOBILITY AND LIFETIME.

(57) Arora, N. D.; Hauser, J. R.; Roulston, D. J. Electron and Hole Mobilities in Silicon as a Function of Concentration and Temperature. IEEE Trans. Electron Devices 1982, 29 (2), 292–295. https://doi.org/10.1109/t-ed.1982.20698.

(58) Klaassen, D. B. M. A Unified Mobility Model for Device Simulation—I. Model Equations and Concentration Dependence. Solid-State Electronics 1992, 35 (7), 953–959. https://doi.org/10.1016/0038-1101(92)90325-7.

(59) Dorkel1981.

(60) Swirhun, S. E.; Kane, D. E.; Swanson, R. M. Temperature Dependence of Minority Electron Mobility and Bandgap Narrowing in p/Sup +/ Si. In Technical Digest., International Electron Devices Meeting; IEEE: San Francisco, CA, USA; pp 298–301. https://doi.org/10.1109/iedm.1988.32816.

(61) Masetti, G.; Severi, M.; Solmi, S. Modeling of Carrier Mobility against Carrier Concentration in Arsenic-, Phosphorus-, and Boron-Doped Silicon. IEEE Trans. Electron Devices 1983, 30 (7), 764–769. https://doi.org/10.1109/T-ED.1983.21207.

(62) Caughey, D. M.; Thomas, R. E. Carrier Mobilities in Silicon Empirically Related to Doping and Field. Proc. IEEE 1967, 55 (12), 2192–2193. https://doi.org/10.1109/proc.1967.6123.

(63) Zheng, P.; Rougieux, F. E.; Macdonald, D.; Cuevas, A. Measurement and Parameterization of Carrier Mobility Sum in Silicon as a Function of Doping, Temperature and Injection Level. IEEE J. Photovoltaics 2014, 4 (2), 560–565. https://doi.org/10.1109/jphotov.2013.2294755.

(64) Pines, D. Collective Energy Losses in Solids. Rev. Mod. Phys. 1956, 28 (3), 184–198. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.28.184.

(65) Tonks, L.; Langmuir, I. Oscillations in Ionized Gases. Phys. Rev. 1929, 33 (2), 195–210. https://doi.org/10.1103/physrev.33.195.

(66) Ritchie, R. H. Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films. Phys. Rev. 1957, 106 (5), 874–881. https://doi.org/10.1103/PhysRev.106.874.

(67) Garnett, J. C. M.; Larmor, J. Colours in Metal Glasses and in Metallic Films. Proc. R. Soc. Lond. 1904, 73 (488-496), 443-445. https://doi.org/10.1098/rspl.1904.0058.

(68) Mie, G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. Ann. Phys. 1908, 330 (3), 377-445. https://doi.org/10.1002/andp.19083300302.

(69) Drude, P. Zur Elektronentheorie Der Metalle. Ann. Phys. 1900, 306 (3), 566–613. https://doi.org/10.1002/andp.19003060312.

(70) Salem Marhaba influence de la morphologie sur les proprietes optiques de nano-objets metalliques uniques. 232.

(71) Maier, S. A Book Plasmonics Fundamentals And Applications 2007.

(72) Johnson, P. B.; Christy, R. W. Optical Constants of the Noble Metals. Phys. Rev. B 1972, 6 (12), 4370–4379. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.6.4370.

(73) Derkachova, A.; Kolwas, K.; Demchenko, I. Dielectric Function for Gold in Plasmonics Applications: Size Dependence of Plasmon Resonance Frequencies and Damping Rates for Nanospheres. Plasmonics 2016, 11 (3), 941–951. https://doi.org/10.1007/s11468-015-0128-7.

(74) Kheirandish, A.; Sepehri Javan, N.; Mohammadzadeh, H. Modified Drude Model for Small Gold Nanoparticles Surface Plasmon Resonance Based on the Role of Classical Confinement. Sci Rep 2020, 10 (1), 6517. https://doi.org/10.1038/s41598-020-63066-9.

(75) Bohren, C. F.; Huffman, D. R. Absorption and Scattering of Light by Small Particles; A Wiley-Interscience publication; Wiley-CH Verlag GmbH & Co KGaA: New York, 2004. https://doi.org/10.1002/9783527618156.

(76) Kawata, S.; Ohtsu, M.; Irie, M. Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons; Springer Science & Business Media, 2001.

(77) Kreibig, U.; Vollmer, M. Optical Properties of Metal Clusters; Toennies, J. P., Gonser, U., Osgood, R. M., Panish, M. B., Sakaki, H., Lotsch, H. K. V., Series Eds.; Springer Series in Materials Science; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1995; Vol. 25. https://doi.org/10.1007/978-3-662-09109-8.

(78) Rissin, D. M.; Kan, C. W.; Campbell, T. G.; Howes, S. C.; Fournier, D. R.; Song, L.; Piech, T.; Patel, P. P.; Chang, L.; Rivnak, A. J.; Ferrell, E. P.; Randall, J. D.; Provuncher, G. K.; Walt, D. R.; Duffy, D. C. Single-Molecule Enzyme-Linked Immunosorbent Assay Detects Serum Proteins at

Subfemtomolar Concentrations. Nat Biotechnol 2010, 28 (6), 595–599. https://doi.org/10.1038/nbt.1641.

(79) Rodríguez-Lorenzo, L.; de la Rica, R.; Álvarez-Puebla, R. A.; Liz-Marzán, L. M.; Stevens, M. M. Plasmonic Nanosensors with Inverse Sensitivity by Means of Enzyme-Guided Crystal Growth. Nature Mater 2012, 11 (7), 604–607. https://doi.org/10.1038/nmat3337.

(80) Anker, J. N. Biosensing with Plasmonic Nanosensors. Nat. Mater. 2008, 7, 442.

(81) Kundu, J.; Le, F.; Nordlander, P.; Halas, N. J. Surface Enhanced Infrared Absorption (SEIRA) Spectroscopy on Nanoshell Aggregate Substrates. Chemical Physics Letters 2008, 452 (1), 115–119. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.12.042.

(82) Aroca, R. F.; Ross, D. J.; Domingo, C. Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy. Appl. Spectrosc. 2004, 58, 324A.

(83) Chang, R. K. Surface Enhanced Raman Scattering; Furtak, T. E., Ed.; Springer US: Boston, MA, 1982.

(84) Bernard, V. Les fascinantes couleurs de l'or pur dans toutes ses subtilités. Questions de couleurs. https://questionsdecouleur.wordpress.com/2021/06/23/les-fascinantes-couleurs-de-lor-pur-dans-toutes-ses-subtilites/ (accessed 2025-02-06).

(85) Peng, S.; McMahon, J. M.; Schatz, G. C.; Gray, S. K.; Sun, Y. Reversing the Size-Dependence of Surface Plasmon Resonances. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2010, 107 (33), 14530–14534. https://doi.org/10.1073/pnas.1007524107.

(86) Chen, H.; Kou, X.; Yang, Z.; Ni, W.; Wang, J. Shape- and Size-Dependent Refractive Index Sensitivity of Gold Nanoparticles. Langmuir 2008, 24, 5233.

(87) Sørensen, L. K.; Khrennikov, D. E.; Gerasimov, V. S.; Ershov, A. E.; Polyutov, S. P.; Karpov, S. V.; Ågren, H. Nature of the Anomalous Size Dependence of Resonance Red Shifts in Ultrafine Plasmonic Nanoparticles. J. Phys. Chem. C 2022, 126 (39), 16804–16814. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c03738.

(88) Ringe, E.; Langille, M. R.; Sohn, K.; Zhang, J.; Huang, J.; Mirkin, C. A.; Van Duyne, R. P.; Marks, L. D. Plasmon Length: A Universal Parameter to Describe Size Effects in Gold Nanoparticles. J. Phys. Chem. Lett. 2012, 3 (11), 1479–1483. https://doi.org/10.1021/jz300426p.

(89) Tang, H.; Zhu, C.; Meng, G.; Wu, N. Review—Surface-Enhanced Raman Scattering Sensors for Food Safety and Environmental Monitoring. J. Electrochem. Soc. 2018, 165 (8), B3098–B3118. https://doi.org/10.1149/2.0161808jes.

(90) Schmidl, G.; Jia, G.; Gawlik, A.; Kreusch, J.; Schmidl, F.; Dellith, J.; Dathe, A.; Lin, Z.-H.; Huang, J.-S.; Plentz, J. Fabrication of Self-Assembled Spherical Gold Particles by Pulsed UV Laser Treatment. Sci Rep 2018, 8 (1), 11283. https://doi.org/10.1038/s41598-018-29661-7.

(91) Kolwas, K. Optimization of Coherent Dynamics of Localized Surface Plasmons in Gold and Silver Nanospheres; Large Size Effects. Materials 2023, 16 (5), 1801. https://doi.org/10.3390/ma16051801.

(92) Eustis, S.; El-Sayed, M. A. Why Gold Nanoparticles Are More Precious than Pretty Gold: Noble Metal Surface Plasmon Resonance and Its Enhancement of the Radiative and Nonradiative Properties of Nanocrystals of Different Shapes. Chem. Soc. Rev. 2006, 35, 209.

(93) Kossoy, A.; Merk, V.; Simakov, D.; Leosson, K.; Kéna-Cohen, S.; Maier, S. A. Optical and Structural Properties of Ultra-thin Gold Films. Advanced Optical Materials 2015, 3 (1), 71-77. https://doi.org/10.1002/adom.201400345.

(94) Yeshchenko, O. A.; Bondarchuk, I. S.; Gurin, V. S.; Dmitruk, I. M.; Kotko, A. V. Temperature Dependence of the Surface Plasmon Resonance in Gold Nanoparticles. Surface Science 2013, 608, 275-281. https://doi.org/10.1016/j.susc.2012.10.019.

(95) Rabenau, A. The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1985, 24 (12), 1026-1040. https://doi.org/10.1002/anie.198510261.

(96) Guler, U.; Shalaev, V. M.; Boltasseva, A. Nanoparticle Plasmonics: Going Practical with Transition Metal Nitrides. Materials Today 2015, 18 (4), 227-237. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.039.

(97) Luther, J. M.; Jain, P. K.; Ewers, T.; Alivisatos, A. P. Localized Surface Plasmon Resonances Arising from Free Carriers in Doped Quantum Dots. Nat. Mater. 2011, 10, 361.

(98) Rowe, D. J.; Jeong, J. S.; Mkhoyan, K. A.; Kortshagen, U. R. Phosphorus-Doped Silicon Nanocrystals Exhibiting Mid-Infrared Localized Surface Plasmon Resonance. Nano Lett. 2013, 13 (3), 1317-1322. https://doi.org/10.1021/nl4001184.

(99) Valdenaire, A.; Giba, A. E.; Stoffel, M.; Devaux, X.; Foussat, L.; Poumirol, J.-M.; Bonafos, C.; Guehairia, S.; Demoulin, R.; Talbot, E.; Vergnat, M.; Rinnert, H. Heavily Doped Si Nanocrystals Formed in P-(SiO/SiO_2) Multilayers: A Promising Route for Si-Based Infrared Plasmonics. ACS Appl. Nano Mater. 2023, 6 (5), 3312–3320. https://doi.org/10.1021/acsanm.2c05088.

(100) Zhou, S.; Pi, X.; Ni, Z.; Ding, Y.; Jiang, Y.; Jin, C.; Delerue, C.; Yang, D.; Nozaki, T. Comparative Study on the Localized Surface Plasmon Resonance of Boron- and Phosphorus-Doped Silicon Nanocrystals. ACS Nano 2015, 9 (1), 378-386. https://doi.org/10.1021/nn505416r.

(101) Pi, X.; Delerue, C. Tight-Binding Calculations of the Optical Response of Optimally P-Doped Si Nanocrystals: A Model for Localized Surface Plasmon Resonance. Phys. Rev. Lett. 2013, 111 (17), 177402. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.177402.

(102) Chou, L.-W.; Shin, N.; Sivaram, S. V.; Filler, M. A. Tunable Mid-Infrared Localized Surface Plasmon Resonances in Silicon Nanowires. J. Am. Chem. Soc. 2012, 134 (39), 16155–16158.

(103) Zhang, H.; Zhang, R.; Schramke, K. S.; Bedford, N. M.; Hunter, K.; Kortshagen, U. R.; Nordlander, P. Doped Silicon Nanocrystal Plasmonics. ACS Photonics 2017, 4 (4), 963–970. https://doi.org/10.1021/acsphotonics.7b00026.

(104) Masetti, G. Modeling of Carrier Mobility Against Carrier Concentration in Arsenic-, Phosphorus-, and Boron-Lhped Silicon.

(105) Kramer, N. J.; Schramke, K. S.; Kortshagen, U. R. Plasmonic Properties of Silicon Nanocrystals Doped with Boron and Phosphorus. Nano Lett. 2015, 15 (8), 5597–5603. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02287.

(106) Bubenov, S. S.; Dorofeev, S. G.; Eliseev, A. A.; Kononov, N. N.; Garshev, A. V.; Mordvinova, N. E.; Lebedev, O. I. Diffusion Doping Route to Plasmonic Si/SiO_x Nanoparticles. RSC Adv. 2018, 8 (34), 18896–18903. https://doi.org/10.1039/C8RA03260B.

(107) Poumirol, J.-M.; Majorel, C.; Chery, N.; Girard, C.; Wiecha, P. R.; Mallet, N.; Monflier, R.; Larrieu, G.; Cristiano, F.; Royet, A.-S.; Alba, P. A.; Kerdiles, S.; Paillard, V.; Bonafos, C. Hyper-Doped Silicon Nanoantennas and Metasurfaces for Tunable Infrared Plasmonics. ACS Photonics 2021, 8 (5), 1393–1399. https://doi.org/10.1021/acsphotonics.1c00019.

(108) Zhang, M.; Poumirol, J.-M.; Chery, N.; Majorel, C.; Demoulin, R.; Talbot, E.; Rinnert, H.; Girard, C.; Cristiano, F.; Wiecha, P. R.; Hungria, T.; Paillard, V.; Arbouet, A.; Pécassou, B.; Gourbilleau, F.; Bonafos, C. Infrared Nanoplasmonic Properties of Hyperdoped Embedded Si Nanocrystals in the Few Electrons Regime. Nanophotonics 2022, 11 (15), 3485–3493. https://doi.org/10.1515/nanoph-2022-0283.

(109) Hertzog, M.; Wang, M.; Mony, J.; Börjesson, K. Strong Light–Matter Interactions: A New Direction within Chemistry. Chem. Soc. Rev. 2019, 48 (3), 937–961. https://doi.org/10.1039/c8cs00193f.

(110) Bricks, J. L.; Slominskii, Y. L.; Panas, I. D.; Demchenko, A. P. Fluorescent J-Aggregates of Cyanine Dyes: Basic Research and Applications Review. Methods Appl. Fluoresc. 2017, 6 (1), 012001. https://doi.org/10.1088/2050-6120/aa8d0d.

(111) Sangeetha, A.; Reivanth, K.; Thrupthika, T.; Ramya, S.; Nataraj, D. Strong Coupling of Hybrid States of Light and Matter in Cavity-Coupled Quantum Dot Solids. Sci Rep 2023, 13 (1), 16662. https://doi.org/10.1038/s41598-023-42105-1.

(112) Zhou, N.; Yuan, M.; Gao, Y.; Li, D.; Yang, D. Silver Nanoshell Plasmonically Controlled Emission of Semiconductor Quantum Dots in the Strong Coupling Regime. ACS Nano 2016, 10 (4), 4154-4163. https://doi.org/10.1021/acsnano.5b07400.

(113) Kang, E. S. H.; Chen, S.; Sardar, S.; Tordera, D.; Armakavicius, N.; Darakchieva, V.; Shegai, T.; Jonsson, M. P. Strong Plasmon–Exciton Coupling with Directional Absorption Features in

Optically Thin Hybrid Nanohole Metasurfaces. ACS Photonics 2018, 5 (10), 4046–4055. https://doi.org/10.1021/acsphotonics.8b00679.

(114) DeLacy, B. G.; Miller, O. D.; Hsu, C. W.; Zander, Z.; Lacey, S.; Yagloski, R.; Fountain, A. W.; Valdes, E.; Anquillare, E.; Soljačić, M.; Johnson, S. G.; Joannopoulos, J. D. Coherent Plasmon-Exciton Coupling in Silver Platelet-J-Aggregate Nanocomposites. Nano Lett. 2015, 15 (4), 2588–2593. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00157.

(115) Leng, H.; Szychowski, B.; Daniel, M.-C.; Pelton, M. Strong Coupling and Induced Transparency at Room Temperature with Single Quantum Dots and Gap Plasmons. Nat Commun 2018, 9 (1). https://doi.org/10.1038/s41467-018-06450-4.

Chapitre 2 : Techniques expérimentales

2.1 Introduction 64
2.2 Elaboration 64
2.2.1 Évaporation sous ultravide 64
2.2.2 Cellule à décomposition de phosphure de gallium (GaP) 65
2.2.3 Four à recuit rapide 67
2.2.3.1 Recuit sous azote 68
2.2.3.2 Recuit d'hydrogénation sous N_2H_2 69
2.2.4 Four tubulaire à recuits longs 69
2.2.5 Techniques de gravure 70
2.2.5.1 Gravure par faisceau d'ion : IBE 71
2.2.5.2 Gravure chimique à l'acide fluorhydrique : HF 72
2.3 Spectroscopie d'absorption infrarouge 72
2.3.1 Mesures à température ambiante 74
2.3.2 Mesures à basse température 74
2.4 Caractérisations par photoluminescence 76
2.4.1 Photoluminescence à température ambiante 77
2.4.2 Photoluminescence à basse température 77
2.5 Caractérisations structurales 78
2.5.1 Microscope électronique à balayage : MEB 78
2.5.2 Préparation de lames minces par faisceau d'ions focalisés : FIB 79
2.5.3 Microscope électronique en transmission : MET 80
2.5.3.1 Microscope électronique en transmission filtré en énergie : EFTEM 82
2.5.4 Microscope électronique à balayage en transmission : STEM 82
2.5.4.1 Imagerie STEM 82
2.5.4.2 Spectroscopie à dispersion d'énergie de rayons X : EDXS 83
2.5.4.3 Spectroscopie de perte d'énergie des électrons 84
2.6 Conclusion 86
Références du chapitre 2 88

2.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous décrirons les principales techniques et principaux dispositifs expérimentaux mis en place et exploités pour mener à bien les différentes études qui seront présentées dans les chapitres 3, 4 et 5. Le chapitre sera composé de deux grandes parties dont une axée sur les techniques d'élaboration des matériaux et l'autre sur celles ayant permis de caractériser ceux-ci. Cette dernière partie sera essentiellement consacrée aux techniques de caractérisation optique et vibrationnelle d'une part et techniques de caractérisation structurale d'autre part.

2.2 Elaboration

2.2.1 Evaporation sous ultravide

L'ensemble des films minces qui seront caractérisés par la suite ont subi une étape d'élaboration sous ultravide réalisée par évaporation sous vide poussé à l'aide d'un évaporateur de type MBE (Molecular Beam Epitaxy).

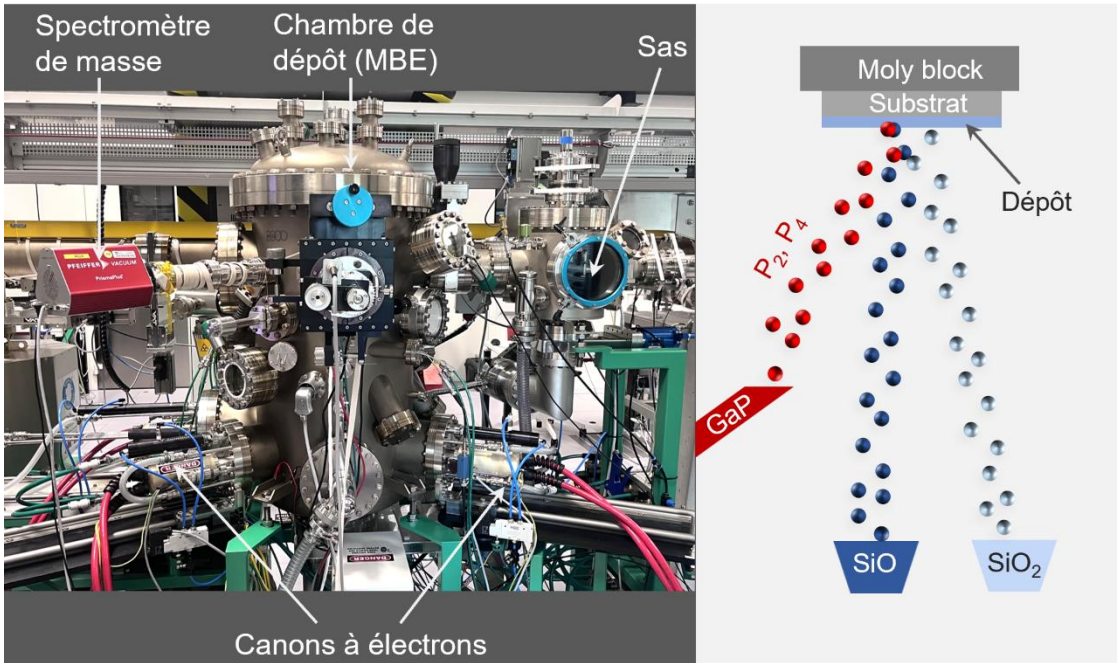


Figure 2.1 : Photographie du dispositif d'évaporation (gauche) et le schéma descriptif du dépôt (droite).

L'évaporateur est constitué d'une enceinte d'évaporation et d'un sas d'introduction. Cette dernière partie est relié à un tunnel également maintenu sous ultravide, permettant de transférer les échantillons élaborés vers d'autres équipements d'analyse chimique (spectromètre XPS, ARPES, Auger), physique (effet Kerr magnéto-optique), ou structurale : diffraction d'électrons (RHEED, LEED), microscopie (STM, AFM).

L'avantage de cette architecture est de permettre le transfert des couches soigneusement préparées vers les équipements de caractérisation sans aucun contact avec l'air, ce qui évite toute contamination ou altération des matériaux. Nous en avons précisément fait usage pour acheminer nos échantillons vers le spectromètre XPS.

Le sas est maintenu sous vide à une pression de l'ordre de 10^{-9} mbar à l'aide d'une pompe primaire et d'une pompe turbomoléculaire. Il permet le stockage des blocs de molybdène servant de support aux substrats. Il est séparé du tunnel ultravide et de l'enceinte d'évaporation par des vannes d'ultravide, qui assurent l'isolation avec ces parties lors de l'introduction des substrats ou le retrait des échantillons. Les vannes restent fermées après l'introduction des substrats ou le retrait des couches élaborées, jusqu'à ce que la pression dans le sas soit comparable à celle de l'enceinte d'évaporation.

L'enceinte d'évaporation est également maintenue sous ultravide, entre 10^{-9} et 10^{-10} mbar, grâce à une pompe primaire et une pompe cryogénique refroidie à 10K. Cette enceinte est équipée de trois cellules d'effusion et de trois canons à électrons, dont deux sont à monocreuset et un à multicreuset (quatre creusets). Les deux canons monocreusets sont ceux que nous utilisons pour sublimer l'oxyde de silicium (SiO) et la silice (SiO_2). Le canon à multicreuset offre quant à lui la possibilité d'évaporer différents matériaux suivant la position des creusets. Il a été utilisé dans le cadre de notre étude pour l'évaporation du silicium pur, nécessaire à la réalisation d'alliages SiOx dont la stœchiométrie de l'oxygène est inférieure à 1. Les éléments évaporés se déposent sur un substrat de silicium maintenu à température ambiante et en rotation constante afin d'uniformiser le dépôt.

Les vitesses de dépôt des éléments SiO, SiO_2 et Si sont calculées en fonction de la stœchiométrie des couches souhaitées et sont vérifiées en temps réel à l'aide d'oscillateurs à quartz. Pour les couches de stœchiométries SiO/SiO_2, la vitesse de dépôt des deux éléments est la même et de l'ordre de 1 Å/s. Le dopage des couches est assuré par une cellule d'effusion dédiée à la décomposition du phosphure de gallium (GaP). Des mesures de spectrométrie de masse sont effectuées en cours d'élaboration afin de s'assurer de la présence effective du phosphore dans l'enceinte. L'évaporateur est par ailleurs équipé d'un système de pompage spécifique permettant d'évacuer la phosphine formée lors du retour à l'air de l'enceinte, notamment à des fins de maintenance.

2.2.2 Cellule à décomposition de phosphure de gallium (GaP)

La phosphine (PH_3) est généralement utilisée dans la plupart des procédés d'élaboration pour incorporer des dopants phosphore dans les matériaux [1–3]. Cependant, en raison de la dangerosité de ce gaz et des mesures de sécurité imposées par le laboratoire (Institut Jean Lamour), son utilisation reste pour nous

contraignante. Il est toutefois possible d'évaporer des atomes de phosphore à partir de composés solides tels que l'hémipentoxyde de phosphore (P_2O_5) ou le phosphore pure (P), qui demeurent incompatibles avec des techniques d'élaboration sous ultravide en raison leurs importantes pressions partielles même à des températures proches de l'ambiante. nous utilisons comme alternative dans le cadre de nos travaux, des cristaux de GaP. Ceux-ci sont placés dans une cellule d'effusion, permettant une incorporation contrôlée du phosphore par régulation de la température de ladite cellule, généralement entre 600 et 900 °C.

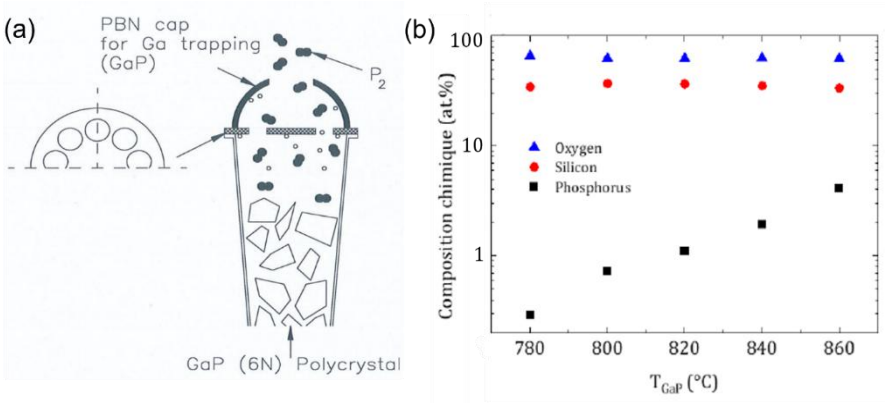


Figure 2.2 : (a)- Schéma d'une cellule à décomposition de GaP. (b)- évolution de la concentration de phosphore dans les couches SiO/SiO_2 en fonction de la température de la cellule.

La figure 2.2. présente respectivement le schéma de la cellule GaP, avec un couvercle constitué d'un filtre de nitrure de bore (a), et l'évolution de la concentration des éléments oxygène (O), silicium (Si) et phosphore (P) en fonction de la température de la cellule GaP dans des couches SiO/SiO_2 (b) [4].

La différence de pression de vapeur entre les éléments P et Ga, combinée à l'action du filtre de piégeage intégré à la cellule, permet l'évaporation préférentielle de molécules P_2. Les mesures de spectrométrie de masse effectuées en temps réel au cours de l'élaboration montrent également des molécules de P_4 évaporées, pouvant également provenir de la recombinaison des molécules de P_2. Les différents pics détectés et qui témoignent de l'abondance relative des espèces sont repérées par le rapport m/z où m est la masse de l'ion et z leurs nombres de charge.

Les positions m/z identifiées sur le spectre de masse pour le phosphore sont 31, 62, et 93, correspondant aux fragments des molécules P_2 et P_4. Le spectromètre de masse étant limité à la gamme [1-100], les ions P_4^+, de rapport m/z =124 ne peuvent être détectés.

La masse 93 ne peut provenir que du P4, qui, en étant ionisé plus d'une fois, peut aussi donner lieu aux masses 62 et 31. l'abondance relative correspondant aux différents degrés d'ionisation des espèces dépend de la température de la cellule.

la figure 2.3 présente le logarithme népérien des intensités de courants ioniques I pour les rapports

m/e égaux à 31, 62 et 93, en fonction de l'inverse de la température de la cellule mesurées par A. Valdenaire au cours de sa thèse [4]. Ces intensités correspondent à une fraction ionisée des atomes évaporés et est proportionnelle à la quantité de matière évaporée, et donc proportionnelle à la vitesse de dépôt V.

$$V = ve^{-\frac{E}{RT}} \quad (1)$$

où v est un facteur pré-exponentiel. Le terme $e^{-\frac{E}{RT}}$ représente la probabilité thermique qu'une molécule possède suffisamment d'énergie pour franchir la barrière d'activation E. En d'autres termes, E est l'énergie nécessaire à la sublimation des atomes de phosphore dans la molécule de GaP. R et T désignent respectivement la constante des gaz parfaits et la température en Kelvin du filament chauffant que nous pouvons assimiler à celle de la cellule. En traçant $\ln(I) \equiv \ln(V)$ en fonction de la température comme le montre la figure 2.3

$$\ln(V) = \ln(v) - \frac{E}{R}.\frac{1}{T} \quad (2)$$

On obtient une droite dont la pente $-\frac{E}{R}$ permettant d'extraire l'énergie d'activation. Pour les différents rapports m/e égaux à 31, 62 et 93 les énergies d'activation sont respectivement de 3,9, 4,2, et 5,2 eV/molécule. Ces mesures sont similaires à celle de F.Trad et C. Farrow.[5,6].

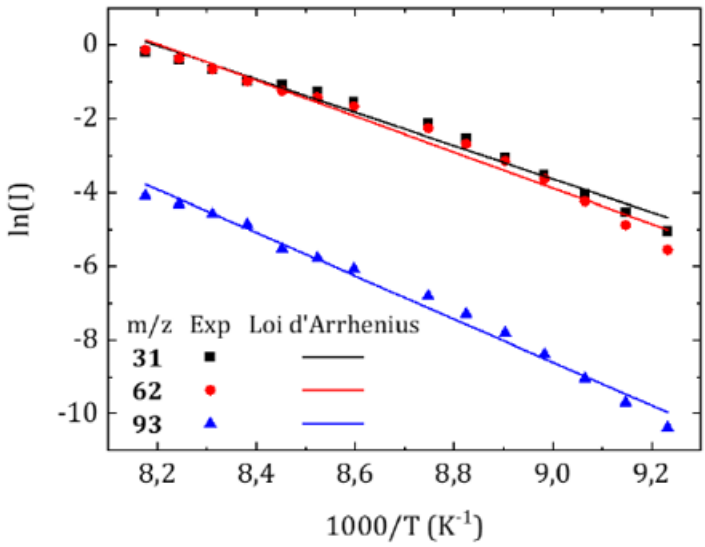


Figure 2.3 :Tracé des intensités pour les rapport z (masse sur degré d'ionisation) égaux à 31, 62, et 93 en fonction de l'inverse de la température [4].

2.2.3 Four à recuit rapide

Le four à recuit rapide, ou RTA (Rapid Thermal Annealing), permet d'effectuer des traitements

thermiques sous atmosphère contrôlée avec des rampes de température très rapides. L'appareil que nous avons utilisé est un four Jipelec-JetFirst, dont l'enceinte de recuit est reliée à une pompe primaire ainsi qu'à un ensemble de bouteilles de gaz (N_2, Ar, N_2H_2), permettant d'effectuer les traitements sous l'atmosphère souhaitée. L'apport thermique est assuré par des lampes halogènes infrarouges, capables de faire monter la température jusqu'à 200 °C/s. Durant l'opération de recuit, le système est constamment refroidi par un flux d'eau. L'équipement est couplé à un ordinateur qui permet de gérer le circuit de pompage et les différentes vannes (eau et gaz) ainsi que le processus de recuit.



Figure 2.4: Photographie du four à recuit rapide RTA

Ce dernier comprend plusieurs étapes, dont la première consiste à épurer l'enceinte en effectuant successivement un vide primaire suivi d'une remontée à la pression atmosphérique sous azote. La montée en température s'effectue ensuite par paliers, selon un programme prédéfini adapté à la température de recuit visée, généralement à un rythme de 5 °C/s. La température est mesurée au moyen d'un thermocouple ou d'un pyromètre, selon la température cible.

2.2.3.1 Recuit sous azote

Le traitement thermique sous atmosphère inerte est généralement privilégié dans l'industrie de la microélectronique et en fabrication de matériaux. Il permet à la fois de limiter les contaminations atmosphériques et de préserver la stœchiométrie des matériaux préparés grâce au caractère inerte des gaz utilisés.

Au cours de nos expériences, nous avons constaté que le non-respect de ce protocole pouvait conduire à une oxydation de quelques dizaines de nanomètres des couches SiO/SiO_2., pour les recuits les plus longs (15 min) Pour éviter cela, un étuvage de l'enceinte (sous azote) est effectué à 300 °C pendant 10 minutes avant chaque recuit, permettant de désorber les molécules d'eau fixées sur les parois de l'enceinte. Les échantillons sont ensuite recuits à 1100 °C pendant 15 minutes, sous un flux constant de 200 sccm d'azote, ce qui correspond aux conditions optimales de cette étape de l'élaboration. Ce traitement thermique permet d'apporter l'énergie nécessaire au système pour activer la séparation de phase du SiO en nanograins de silicium et en silice. Il favorise également l'incorporation et l'activation du phosphore dans les cristaux de silicium (dopage).

2.2.3.2 Recuit d'hydrogénation sous N_2H_2

Le recuit d'hydrogénation intervient généralement dans des procédés de fabrication susceptibles de générer des défauts d'interface, notamment des liaisons pendantes. Il est utilisé pour passiver ces défauts en saturant les liaisons non compensées.
F. Trad et al en 2018 ont fait usage de cette méthode afin d'améliorer la luminescence des nc-Si dopé au phosphore préparé par évaporation. Ils ont par ailleurs démontré la passivation de défauts d'interface de de type centre P_B [6].
M. Zhang et al. ont également démontré que ce recuit permet d'améliorer l'activation des atomes de phosphore dans des nc-Si dopés fabriqués par implantation [7].

Le four RTA a également été utilisé pour réaliser des recuits de passivation sous un mélange gazeux de N_2 (90%) + H_2 (10%) communément appelé gaz de formage (forming gas). Les échantillons ont alors été recuits à 500 °C pendant 15 minutes, après le recuit à haute température nécessaire à la cristallisation et au dopage des nanograins de silicium.

2.2.4 Four tubulaire à recuits longs

Le four tubulaire est utilisé pour effectuer des recuits de longue durée, non réalisables avec un four à recuit rapide en raison de ses limites de conception (la durée maximale d'un recuit à 1100 °C est limitée à 15 min). Ce type de traitement permet d'agir sur la cinétique du système afin d'optimiser la diffusion des dopants, ou encore d'augmenter la granulométrie par le processus du mûrissement d'Ostwald.

Dans le cadre de nos travaux, il a été mis en œuvre pour étudier les effets d'activation, et de diffusion des dopants.
Pour cela, les échantillons sont d'abord soumis à un recuit rapide à 1100 °C pendant 15 minutes, ce qui favorise la formation de grains de silicium et assure une bonne cristallisation. Ils sont ensuite transférés

dans le four tubulaire, où ils subissent un second recuit sous vide, à des températures comprises entre 700 et 900 °C, pour des durées pouvant atteindre plusieurs heures.

Le dispositif (Fig. 2.5) se compose d'un sas d'introduction, relié à une pompe primaire, permettant d'introduire les échantillons, d'un tube en quartz à l'intérieur duquel un thermocouple mesure la température, et dans lequel le recuit est effectué. Ce tube est relié à une pompe ionique capable d'atteindre une pression de 10^{-9} mbar, assurant ainsi un environnement propre. Par ailleurs, le four est équipé d'un module de commande qui permet de définir avec précision les paramètres expérimentaux tels que les paliers de montée en température, la température de recuit et sa durée. L'ensemble est complété par un système de chauffage assurant le maintien des températures programmées.

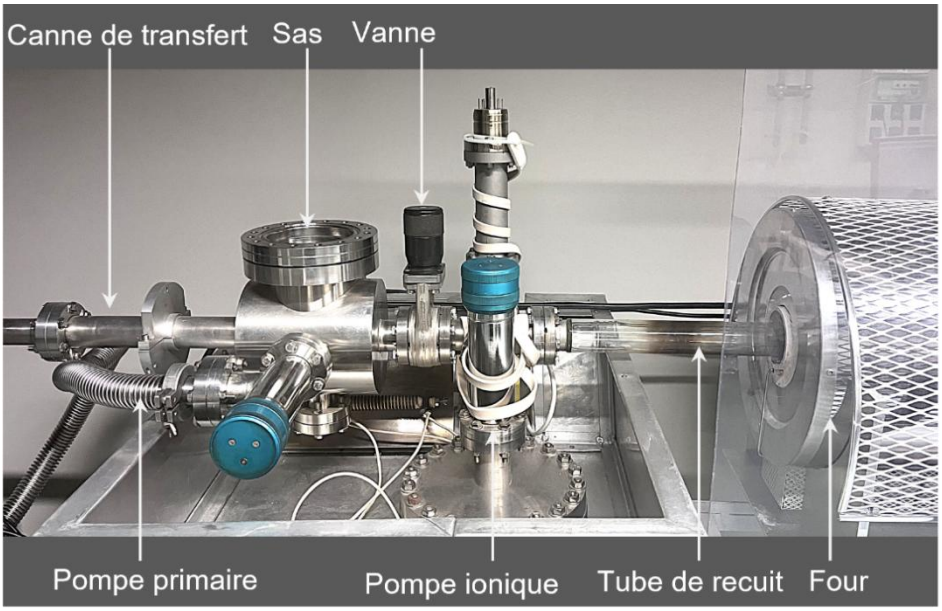


Figure 2.5 : Photographie du four tubulaire pour les expériences de diffusion et d'activation de dopants.

2.2.5 Techniques de gravure

Nous avons utilisé, dans le cadre de nos travaux, deux méthodes de gravure complémentaires qui nous ont permis d'attaquer la surface de nos films pour les adapter au couplage des plasmons générés dans les nanocristaux de silicium avec d'autres oscillateurs, tels que des molécules ou des particules excitoniques. Il s'agit d'une technique physique par voie sèche, non sélective et d'une autre, chimique par voie humide et sélective.

2.2.5.1 Gravure par faisceau d'ion : IBE

La gravure par faisceau d'ions, IBE, (Ion Beam Etching) est une technique de gravure par voie sèche qui utilise l'énergie cinétique des ions issus d'un plasma froid pour pulvériser ou arracher la matière. Il s'agit d'une méthode non sélective, car les ions érodent indifféremment les matériaux en surface. Elle permet toutefois d'obtenir une surface uniforme et régulière, ce qui est un atout non négligeable. L'équipement utilisé est localisé au sein de la plateforme de micro-nanotechnologie de l'IJL (MINALOR).



Figure 2.6 : Photographie de l'IBE pour les expériences de gravure physique.

Il s'agit d'un IBE 4Wave équipé d'un SIMS Hiden qui permet de détecter en temps réel les isotopes créer au cours de la gravure. L'appareil est constitué de deux parties principales. Le sas d'introduction, équipé d'une pompe primaire, permet d'introduire rapidement et facilement les matériaux à graver. Il est séparé de la chambre de gravure par une vanne ultravide. La chambre de gravure est équipée d'une pompe primaire et d'une pompe turbomoléculaire permettant d'atteindre 10^{-8} mbar. De manière générale, la chambre de gravure et toujours sous ultravide. Une fois l'échantillon introduit dans le sas, celui-ci doit d'abord passer dans un vide primaire grâce à la pompe primaire, puis la vanne séparant les deux enceintes s'ouvre, équilibrant le vide entre elles. Au cours de la gravure, la pulvérisation de la matière fait qu'on atteint une pression de 5×10^{-4} mbar. Les conditions expérimentales, ainsi que la méthode de détermination de la vitesse de gravure des matériaux que nous avons étudiés, sont développées dans le chapitre 5.

2.2.5.2 Gravure chimique à l'acide fluorhydrique : HF

La gravure chimique consiste à utiliser un procédé réactif en solution pour structurer un matériau ou fonctionnaliser une surface. Dans le cadre de ces travaux, nous avons mis en œuvre une méthode de gravure chimique humide reposant sur une solution d'acide fluorhydrique (HF).

Ce procédé est utilisé ici pour structurer les films plasmoniques en vue d'un couplage optimisé. La solution de base employée est une solution commerciale d'acide fluorhydrique concentrée à 49 %, qui est diluée avec de l'eau distillée dans les proportions 3/4 H_2O pour 1/4 HF. On obtient ainsi une solution prête à l'emploi avec une concentration finale de 12,25 %. L'attaque chimique de la silice qui sera la cible principale suit la réaction suivante :

$$SiO_{2(s)} + 6HF_{(aq)} \rightarrow H_2[SiF4]_{aq} + 2H_2O_{(l)} \quad (3)$$

Cette réaction peut évoluer vers des processus secondaires, selon les conditions expérimentales. La voie dominante dépend du rapport relatif entre les espèces réactives présentes, notamment les ions fluorure HF^{2-} et les dimères $(HF)_2$ [8].

Mesures de précaution

En plus de faire usage des installations dédiées (sorbonne), la manipulation se fait en utilisant les outils et les équipements de protection individuels adaptés (vases et pinces en téflon, gants en néoprène). La manipulation de l'acide du HF présente de nombreux risques en raison de sa toxicité et de sa capacité à pénétrer les tissus. Il peut être létal, même à faibles concentrations, en l'absence de prise en charge rapide. Son utilisation requiert donc des précautions particulières, notamment le port d'équipements de protection et la connaissance des procédures d'urgence.
Les consignes de sécurité, les dangers associés au HF ainsi que les mesures de premiers secours sont consultables dans le références[9].

L'intérêt de cette technique, la détermination de la vitesse de gravure pour les différents matériaux ainsi que l'exploitation de la sélectivité du procédé sont détaillées dans le chapitre 5.

2.3 Spectroscopie d'absorption infrarouge

La spectroscopie d'absorption infrarouge est généralement une technique d'analyse des modes vibrationnels qui exploite la faible énergie des photons du domaine spectral infrarouge pour sonder les liaisons moléculaires présentes dans un matériau ou une substance. La gamme du moyen infrarouge, utilisée majoritairement dans ce travail s'étend typiquement de 400 à 4000 cm^{-1}, soit de 25 à 2,5 µm.

L'énergie des plasmons mis en œuvre au sein des nanocristaux de silicium hyperdopés est

également localisée dans cette gamme d'énergie.

Lorsque la fréquence de l'onde incidente correspond à la fréquence propre de vibration d'une liaison chimique du matériau, ou à une interaction électronique de type plasmonique, l'onde est absorbée. Il apparaît alors, dans le spectre d'absorption, un pic à l'énergie correspondante. Cette absorption dépend des types de liaisons chimiques présentes dans le matériau ainsi que de leur environnement. La mécanique quantique montre que seules les transitions vibrationnelles induisant une variation du moment dipolaire sont actives dans l'infrarouge. Le dispositif expérimental utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR) Nicolet 6700 de Thermoscientific, équipé d'un interféromètre de Michelson et d'une source infrarouge en nitrure de silicium. Deux détecteurs permettent de couvrir une plage spectrale allant de 100 cm^{-1} à 8000 cm^{-1}. La cavité de mesure est isolée et purgée en continu avec un flux d'azote, afin de réduire la pollution atmosphérique (H_2O et CO_2).

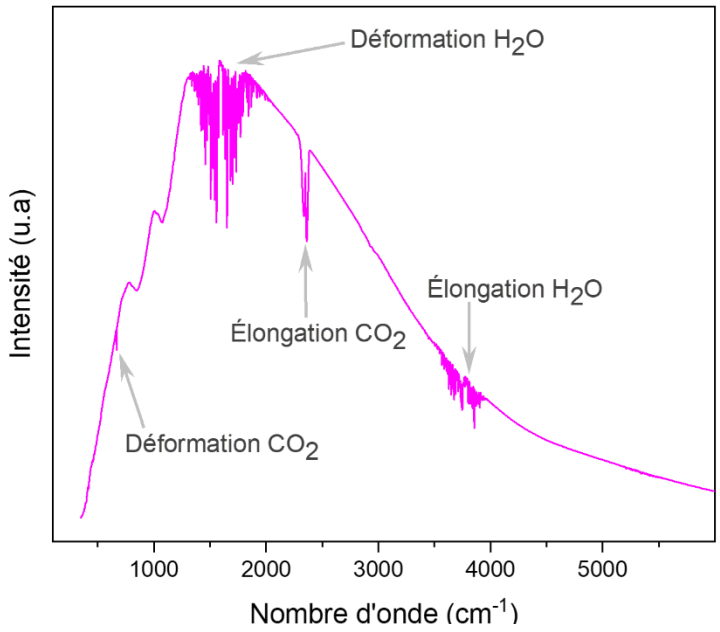


Figure 2.7 : Spectre infrarouge en simple faisceau de la pollution atmosphérique.

La figure 2.7 présente le spectre infrarouge de la cavité de mesure après l'avoir faite communiquer cinq secondes avec l'atmosphère de la salle où a lieu les expériences.

On y voit les modes d'élongation de l'eau et du dioxyde de carbone respectivement autour de 3800 et 2350 cm^{-1}, ainsi que leurs modes de déformation respectifs autours de 1500 et 670 cm^{-1}. Le signal est obtenu en envoyant un paquet d'ondes polychromatiques sur l'interféromètre, avant d'être redirigé vers l'échantillon. Dans l'interféromètre de Michelson, la différence de chemin optique entre les faisceaux (deux) détermine le type d'interférence observé. Lorsque cette différence correspond à un multiple entier de la longueur d'onde associée à une bande d'absorption, les faisceaux se recombinent en phase et produisent une interférence constructive. Une transformée de Fourier est ensuite appliquée à l'enregistrem-

ent de ces variations d'intensité (interférogramme) afin d'obtenir un spectre exploitable.

Les couches étant déposées sur des substrats de silicium, la mesure du signal du substrat est nécessaire pour extraire celui de la couche mince seul. Cela peut être fait automatiquement via le logiciel du spectromètre, la déconvolution se fait alors à partir du spectre du substrat préenregistré. L'opérateur peut également le faire lui-même à partir des spectres mesurés en simples faisceau. Dans ce cas, les étapes du traitement sont les suivantes :

- Acquisition de l'interférogramme de référence $I_0(\delta)$ (cavité vide), en fonction du déplacement δ du miroir mobile ;
- Application de la transformée de Fourier pour obtenir le spectre de référence $|S_0(\sigma)|$ en fonction du nombre d'onde σ;
- Acquisition de l'interférogramme $I(\delta)$ du substrat ou de l'échantillon (substrat + couche mince) ;
- Application de la transformée de Fourier pour obtenir le spectre du substrat ou de l'échantillon $|S(\sigma)|$;
- Calcul point par point de la transmission $T = |S(\nu)|/|S_0(\nu)|$ ou de l'absorbance $A = -\log_{10} T$.

Si on désigne respectivement par T_s et T_e les transmissions du substrat et de l'échantillon (substrat + couche) seuls, l'absorbance A_c due uniquement à la couche mince est donnée par :

$$A_c = -\log_{10}\left(\frac{T_e}{T_s}\right) = A_e - A_s \qquad (4)$$

Où A_e et A_s représentent respectivement les absorbances de l'échantillon et du substrat. Toutes les mesures ont été réalisées en accumulant 50 scans pour améliorer le rapport signal/bruit.

2.3.1 Mesures à température ambiante

Sauf indication contraire, toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante. Elles permettent essentiellement d'étudier les propriétés plasmoniques ainsi que les caractéristiques vibrationnelles de nos échantillons, avant et après recuit.

2.3.2 Mesures à basse température

Les mesures en température permettent d'étudier le comportement thermique de nos matériaux. Un dispositif spécifique a été développé et adapté au spectromètre afin d'étudier l'effet de la température sur la résonance du plasmon. Les échantillons sont collés par de la laque d'argent sur un porte-échantillons

en cuivre OFHC (Oxygen-Free High Thermal Conductivity), matériau assurant un excellent transfert thermique.

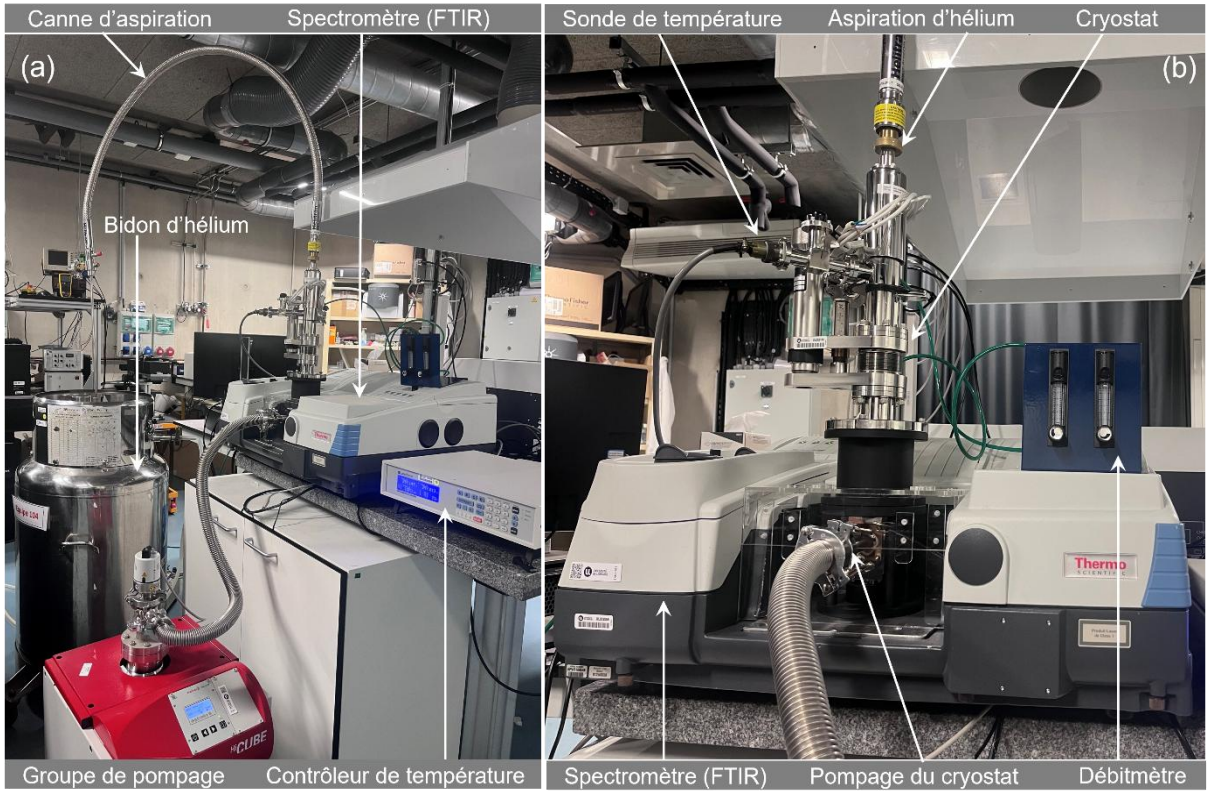


Figure 2.8 : Expérience développée pour réaliser des mesures infrarouges en fonction de la température. (a)- Montage du dispositif. (b)- Cryostat adapté au spectromètre infrarouge.

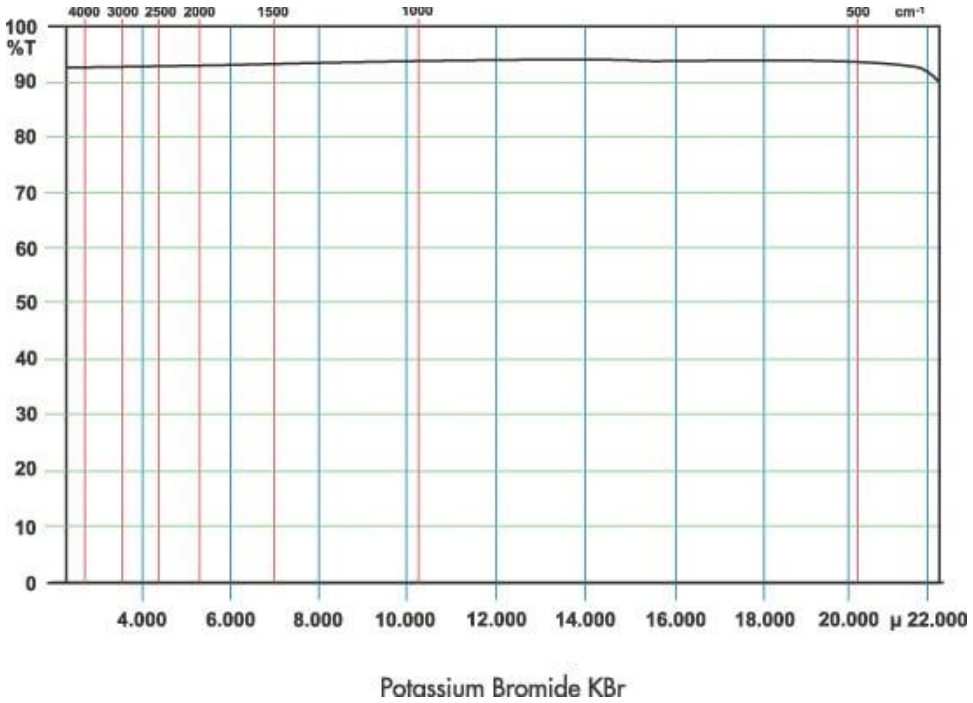


Figure 2.9 : Spectre de transmission infrarouge d'une fenêtre de KBr utilisée.

Ce porte-échantillons est relié à un doigt froid équipé de deux sondes de température et d'un conducteur ohmique permettant de chauffer les échantillons si nécessaire. L'ensemble est placé dans un cryostat du constructeur ARS (Advanced Research Systems), connecté à un groupe de pompage constitué d'une pompe turbomoléculaire et d'une pompe primaire à membrane, permettant d'atteindre des pressions de l'ordre de 10^{-7}mbar. Cela permet d'épurer l'intérieur du cryostat de toute impureté résiduelle, en particulier de l'eau contenue dans l'atmosphère, qui pourrait se condenser sur les échantillons en cas de refroidissement important. Il est assuré par un circuit d'hélium liquide, permettant d'abaisser la température de nos couches jusqu'à 8 K. Les mesures étant faites en transmission, le porte-échantillons est percé de trois orifices, permettant de mesurer trois couches par manipulation en effectuant une simple translation suivante l'axe (Z). Cela permet notamment d'optimiser le temps d'expériences.

La figure 2.8 présente le montage du dispositif expérimental (a) et une vue détaillée du cryostat qui a été modifié et adapté au spectromètre (b). Ce montage assurément l'une des rares expériences développées à ce jour, permettant de réaliser des mesures d'absorption infrarouge en fonction de la température. Le cryostat étant initialement conçu pour des mesures de photoluminescence dans le visible. Son adaptation à la structure du spectromètre seule ne le rend pas opérationnel pour les mesures dans l'infrarouge. En effet, les fenêtres de ce dernier sont faites en silice, matériau qui absorbe fortement dans le domaine spectral d'intérêt. Il est par conséquent indispensable de les remplacer par celles faites dans un matériau qui laisse passer l'onde excitatrice et le signal transmis. Nous avons donc opté pour des fenêtres en bromure de potassium (KBr) de 3 mn d'épaisseur, en raison de sa bonne transmissivité dans cette gamme spectrale. La figure 2.9 montre une transmission de plus de 90% pour les fenêtres en KBr acquises auprès du fournisseur Jasco France.

2.4 Caractérisations par photoluminescence

L'analyse optique des échantillons dans le domaine visible et proche IR a été en partie basée sur les mesures de photoluminescence. Elles permettent d'étudier les propriétés optiques d'émission des matériaux, et particulièrement celles des semi-conducteurs. Cette technique repose sur la génération et la recombinaison de paires électrons-trous. Elle consiste à exciter un échantillon grâce à des photons d'énergie suffisante pour induire des transitions électroniques interbandes. Lorsque les transitions radiatives sont autorisées par les règles de sélection, les paires électrons-trous se recombinent au bout d'un temps fini appelé durée de vie en émettant des photons dont l'énergie est sensiblement égale à celle du gap du matériau.

Deux dispositifs de ce type ont été utilisés pour caractériser nos échantillons en fonction de leurs températures et à température ambiante.

La plupart des spectres qui seront présentés notamment dans le chapitre 4, ont été corrigés de la réponse du détecteur. Les conditions précises d'excitation (longueur d'onde) ainsi que celle d'acquisition telles que la durée d'exposition et nombre d'accumulation seront précisées pour chaque mesures au cours de nos discussions.

2.4.1 Photoluminescence à température ambiante

Le dispositif utilisé pour la caractérisation des matériaux à température ambiante est un spectromètre Fluorolog 3 de la société Horiba, dont la source excitatrice est une lampe spectrale à xénon de 350 W. La longueur d'onde des photons excitateurs est sélectionnée dans le visible grâce à un monochromateur. La luminescence des échantillons est obtenue grâce à un système de détection constitué de deux détecteurs multicanaux :

- Une caméra CCD (charged coupled device) qui permet de couvrir la plage spectrale 300-1050 nm. Il est refroidi à 150 K par effet Peltier afin d'améliorer le rapport signal/bruit.
- Un détecteur à photodiodes InGaAs, refroidi à l'azote liquide et permettant d'opérer entre 900 et 1650 nm.

Au cours de l'acquisition des spectres, un filtre approprié est placé devant le détecteur et permet de stopper les photons excitateurs diffusés ou réfléchis par l'échantillons.

2.4.2 Photoluminescence à basse température

Pour étudier la luminescence des échantillons entre 10 et 350 K, un second dispositif est utilisé. L'excitation de ce dernier est constituée de plusieurs sources laser dont des lasers à semi-conducteur émettant des photons à 375 nm (3,3061 eV), 405 nm (3,06 eV), ou 488 nm (2,540 eV) et dont la puissance peut être modulée entre 0 et 60 mW. Un autre laser He-Cd de puissance moyenne 30 mW permet d'exciter à une longueur d'onde de 325 nm (3,814 eV). L'expérience comporte un cryostat avec deux fenêtres faites de silice fondue qui permettent de laisser passer les photons excitateurs et ceux générés au cours du processus de recombinaison. Un porte échantillons en cuivre, équipés de deux sondes de températures et d'une résistante chauffante permet d'y introduire les échantillons, de contrôler et suivre leur température. Le cryostat est relié à une pompe primaire pour la raison expliquée plus haut (section 2.3.2). Pour effectuer les mesures, un miroir dirige le faisceau laser vers l'échantillon qui est refroidi par un flux d'azote ou, d'hélium ou chauffé en fonction des températures ciblées. La lumière émise par l'échantillon est collectée et focalisée sur le monochromateur à l'aide de deux lentilles. Un filtre interférentiel ou un filtre passe-haut est placé devant le monochromateur et permet de supprimer la longueur d'onde excitatrice. La détection se fait soit à l'aide d'un photomultiplicateur à photocathode InGaAs refroidi à -80 °C par

un flux d'azote liquide et permettant de mesurer la gamme spectrale 800-1600 nm soit à l'aide d'un détecteur CCD comme celui précédemment décrit dans la gamme 300-1050 nm.

2.5 Caractérisations structurales

Les techniques que nous décrirons dans cette partie ont permis de réaliser les études structurales et chimiques de nos couches. Les spécificités des équipements utilisés ainsi qu'une description complémentaire peuvent être consultés dans les ouvrages et thèses suivantes [4,6,10,11].

2.5.1 Microscope électronique à balayage : MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique basée sur l'interaction électrons-matière, permettant de visualiser les surfaces avec un aspect tridimensionnel. Le faisceau incident émis par un canon à électrons est focalisé en un point précis de l'échantillon par de l'optique électronique.

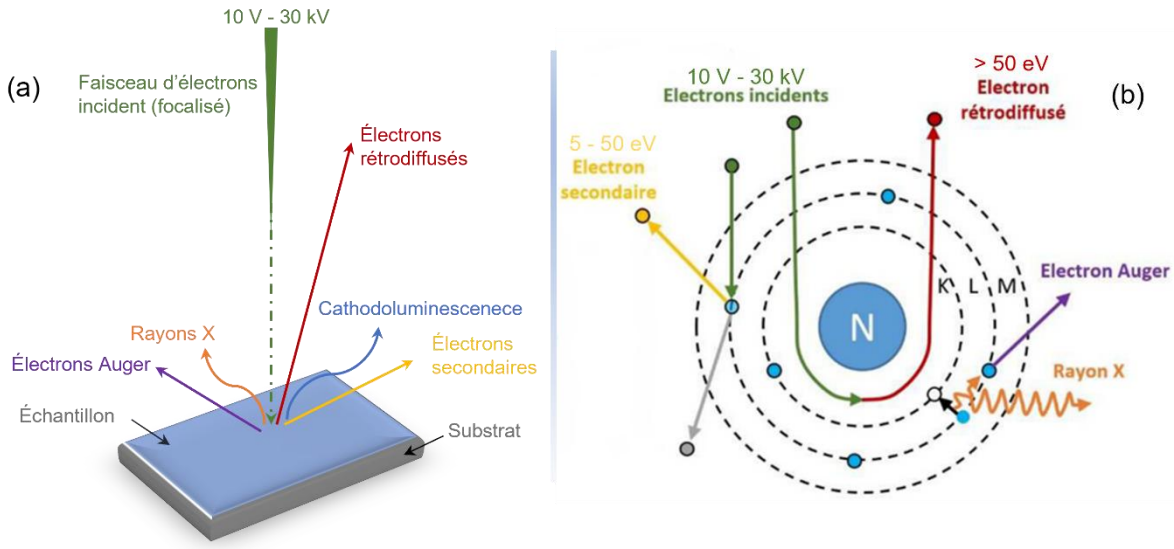


Figure 2.10 : Schéma illustrant le processus de l'interaction électron-matière qu'utilise le MEB (a)- Différents modes de diffusion, des électrons incidents inspiré de Robertson (1995). (b)- Origine des différents signaux de la structure électronique.

Du fait de l'interaction entre les électrons du faisceau et la matière au voisinage du point d'impact, plusieurs signaux sont émis, dont principalement des électrons de basses énergies appelés électrons secondaires. D'autres électrons de plus hautes énergies, appelés électrons rétrodiffusés, ainsi que des rayons X de fluorescence, sont également émis. Les électrons rétrodiffusés, fortement dépendants de la différence du numéro atomique des éléments présents en surface, permettent de mettre en évidences les contrastes entre les différentes phases tandis que les électrons secondaires, sensibles à la topologie de surface, permettent de révéler avec finesse les reliefs.

Le MEB permet donc de visualiser en détail les structures tels que l'évolution de gels, de mousses,

d'émulsions ou encore de feuillets. Il est particulièrement adapté à l'analyse morphologique et à la caractérisation des surfaces, avec une résolution pouvant atteindre jusqu'à 0,5 nanomètre.

L'image MEB est formée en balayant la surface ligne par ligne avec le faisceau électronique, tandis que l'intensité du signal d'intérêt est mesurée en chaque point donnant la valeur du pixel correspondant dans l'image (en nuance de gris). La figures 2.10a illustre les signaux émis au cours de l'interaction du faisceau incident et l'échantillon, et la figure 2.10b, l'origine de ces derniers.

2.5.2 Préparation de lames minces par faisceau d'ions focalisés : FIB

Certaines techniques de microscopie électronique telles que les analyses en transmission requièrent un échantillon fin communément appelé lame mince. De nos jours, ces lames sont préparées par une technique utilisant un faisceau focalisé appelé FIB (Focus Ion Beam). Les lames que nous avons faites ont été amincies par faisceau d'ions gallium (Ga^+). Le FIB permet également de déposer de la matière tel que le platine, indispensable pour la soudure. La préparation d'une lame comporte plusieurs étapes.

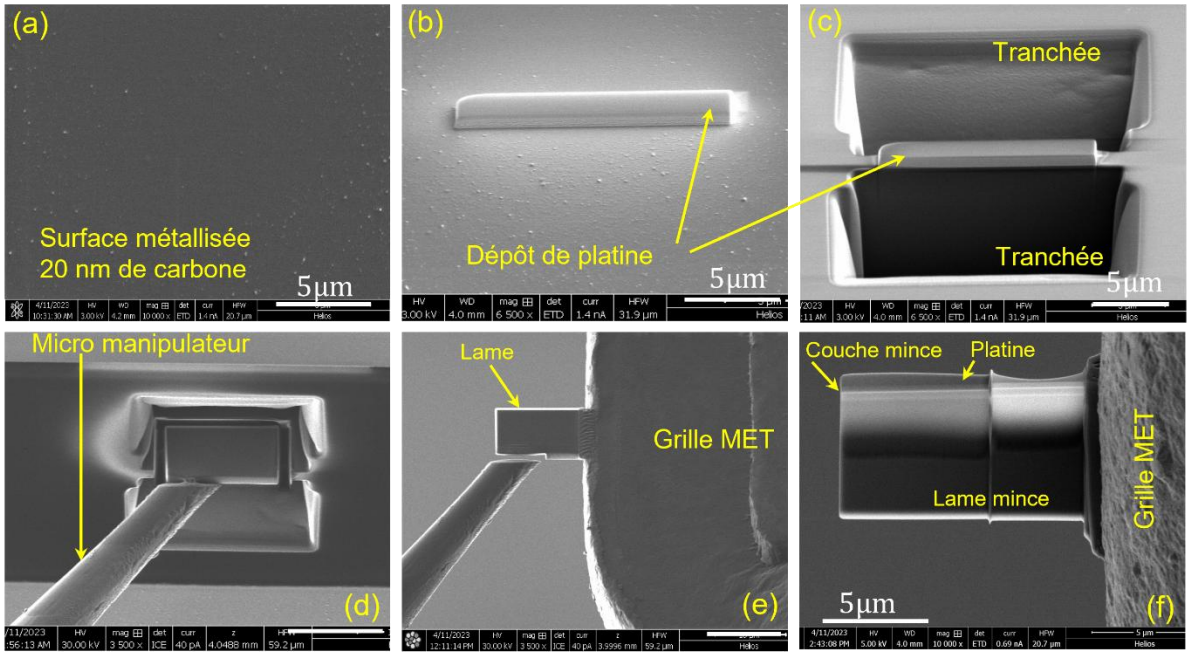


Figure 2.11 : Étapes de préparation d'une lame FIB. (a)- Métallisation de la surface (b)- Dépôt d'une couche de platine. (c)- Réalisations des tranchées. (d)- Prélèvement de la lame grâce au micromanipulateur. (e)- Soudure de la lame sur la grille MET. (f)- Amincissement.

Nos échantillons étant recouverts d'oxyde (SiO_2), ils ne présentent pas une surface idéale pour la préparation en raison principalement du phénomène d'accumulation de charges lié au bombardement par les électrons ou les ions Ga^+. En effet, la préparation des lames est assistée par la technique d'imagerie basée sur l'émission d'électrons. Ces charges ne sont pas évacuées par des diélectriques tels que la silice. Leurs accumulations à la surface de l'échantillon provoque une déviation du faisceau d'ions utilisé pour la

découpe. Cela peut également altérer la qualité des l'images, rendant le contrôle du processus difficile et imprécis. Pour rendre la surface conductrice et éviter l'accumulation des charges, une couche de 10 à 20 nm de carbone est préalablement déposée avant l'usinage des lames. Afin de protéger la zone où la lame doit être prélevée de l'ablation et de l'implantation ionique (Ga^+), deux dépôts de platine de 0,22 et 1,2 μm respectivement assistés par électrons et ions sont effectués. Le premier est une fine couche, parfaitement localisée de 0,22 μm, qui joue également un rôle d'amorçage et permet de faire le contact avec la surface de l'échantillons sans toutefois l'endommager. La seconde couche, moins localisée et plus épaisse (1,2 μm) se dépose à une vitesse plus élevée. Elle constitue la véritable protection vis-à-vis de l'ablation ionique. Une fois la protection mise en place, des tranchées sont creusées autour cette zone afin de libérer la lame qui est ensuite prélevée grâce au micromanipulateur puis soudée sur la grille avec l'apport du platine ionique. La dernière étape consiste à amincir la lame à des courants de plus en plus faibles jusqu'à l'obtention d'une épaisseur inférieure à 100 nm. L'objectif est de préparer des lames très fines pour lesquelles le rapport $t/\lambda \approx 0,7$ à la tension d'accélération ou d'observation dans le MET. t désigne ici l'épaisseur de la lame et λ le libre parcours moyen des électrons diffusés.

2.5.3 Microscope électronique en transmission : MET

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique d'analyse et d'imagerie à haute résolution, reposant sur l'interaction d'un faisceau cohérent d'électrons avec la matière. Le faisceau est focalisé sur l'échantillon qui est une lame mince, grâce à des lentilles magnétiques. La focalisation du faisceau (parallèle ou convergent) et les conditions d'excitation et de projection permettent d'obtenir différents modes d'observation.
Ainsi, dans le cas d'un faisceau parallèle, le fonctionnement est analogue à celui d'un microscope optique. Cette configuration permet de réaliser des images en transmission, de l'imagerie filtrée en énergie ; EF-TEM (Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy), de l'imagerie à haute résolution ; HRTEM, (High-Resolution Transmission Electron Microscopy), ainsi que de la diffraction en faisceau parallèle.

En revanche, lorsque le microscope utilise un faisceau convergent tout en restant en mode transmission, qu'il balaie une zone sélectionnée de l'échantillon en synchronisant le balayage avec la réponse du détecteur ou un spectromètre, il est possible de réaliser des images ou des spectres-images. On parle alors de microscopie électronique à transmission en balayage ; STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy). Plusieurs spectroscopies lui sont associées et seront développées dans les sections qui suivent. Une analyse chimique peut être réalisée à partir des rayons X émis l'échantillon. Cette spectroscopie est appelée spectroscopie de dispersion d'énergie de photon X ; EDXS (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy). Elle peut également être faite à partir de la perte d'énergie subie par les électrons diffusés

inélastiquement ; EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy). Ces deux spectroscopies ont largement été utilisées au cours de nos travaux, notamment dans la détermination de la composition chimique des couches, la distribution des éléments chimiques, l'identification et la localisation des degrés d'oxydation. Par ailleurs, les cartographies réalisées seront indispensables pour l'amélioration de la structure des couches et la détermination de la distribution en taille de particules. Les différents contrastes que montre l'imagerie MET proviennent principalement de deux origines :

- De la diffusion incohérente des électrons incidents par les atomes de l'échantillon observé. L'intensité de diffusion à un donné est proportionnel à la quantité $\left(Z/E\right)^2$ où Z est le numéro atomique des l'éléments sondés, la diffusion est donc plus efficace pour les éléments lourds mais elle augmente également avec la longueur d'onde des électrons.

- De la diffusion cohérente (diffraction) si l'échantillon est cristallin et en position de Bragg, qui à son tour peut permettre deux types de contrastes suivant les conditions d'observation :

  - Lorsqu'il y a un phénomène de diffraction, on peut se servir d'un diaphragme pour réaliser de l'imagerie uniquement avec le faisceau transmis non-diffracté ou avec un faisceau diffracté. Avec le faisceau non diffracté, on obtient une image sur fond clair où les zones diffractantes apparaissent en sombre ; BF (Bright Field). Avec le faisceau diffracté on obtient une image blanche sur fond noir car les électrons enregistrés ne proviennent que des zones diffactrantes dont est issu le faisceau sélectionné pour l'imagerie ; DF (Dark Field).

  - Le contraste de phase est utilisé pour obtenir des images à haute résolution ; HRTEM (High Resolution TEM). Il repose sur l'interférence entre le faisceau transmis et certains faisceaux diffractés. Cela donne naissance à une image interférentielle où la distance entre les franges observées correspond à la distance entre les plans réticulaires (hkl) du cristal qui sont en condition de diffraction.

Description du dispositif expérimental

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un microscope JEOL ARM-200F Cold FEG pouvant travailler avec des électrons accélérés entre 80 et 200 kV. Plus la tension d'accélération est élevée, meilleure est la résolution. Cependant, certains matériaux peuvent être altérés par un faisceau trop énergétique. Le choix de la tension résulte donc d'un compromis entre la résolution souhaitée et la préservation de l'intégrité des matériaux à analyser. Pour nos couches de SiO/SiO_2, les mesures ont été effectuées à 80 kV. Les images TEM sont obtenues à l'aide de deux caméras CCD Gatan, l'une placée dans la colonne du microscope et l'autre à la sortie du filtre de pertes d'énergie.

Pour atteindre une résolution atomique en mode STEM, la cohérence du faisceau électronique est améliorée grâce à un correcteur d'aberration sphérique placé sous les lentilles du microscope. Cinq détecteurs d'électrons (trois détecteurs annulaires et deux pleins) sont positionnés à différentes hauteurs dans la colonne électronique, permettant de réaliser différents types de contrastes : HAADF (High-Angle Annular Dark Field), ADF (Annular Dark Field) et BF (Bright Field).
Le microscope est également équipé d'un spectromètre EDS SDD JEOL, positionné au-dessus de l'échantillon, ainsi que d'un filtre en énergie post-colonne, permettant de réaliser des mesures de perte d'énergie ainsi que de l'imagerie filtrée en énergie (EELS et EFTEM).

2.5.3.1 Microscope électronique en transmission filtré en énergie : EFTEM

L'imagerie filtrée en énergie EFTEM (Energy Filtered TEM) permet de réaliser en mode transmission des images en exploitant uniquement des électrons ayant subi une certaine perte dans une fenêtre en énergie bien déterminée. La plage en énergie utilisée est donc judicieusement choisie pour valoriser un type spécifique de perte. Pour nos échantillons, ce sont essentiellement les énergies correspondant aux plasmons du silicium à 17 eV et de la silice à 23 eV [11,12]. Dans le cas de nc-Si dispersés dans du SiO_2, l'imagerie filtrées sur les pics de plasmons permet d'acquérir rapidement des images pertinentes qui ne nécessitent pas de faire un traitement de données lourd pour pouvoir distinguer le silicium de l'oxyde. Elles sont utiles pour la réalisation d'histogrammes de distributions dimensionnelles des nc-Si car on peut en quelques minutes disposer de plusieurs images 2000 pixels × 2000 pixels alors qu'il faut plus d'une demi-heure pour enregistrer un spectre image STEM EELS de 250 pixels × 250 pixels.

2.5.4 Microscope électronique à balayage en transmission : STEM

2.5.4.1 Imagerie STEM

Le microscope électronique à balayage en transmission permet, comme son nom l'indique, de réaliser de l'imagerie en balayant une zone de l'échantillon. Son principe repose sur la synchronisation du signal collecté par les différents détecteurs annulaires (électrons) placés sous l'échantillon, et le détecteur de rayons X positionné au-dessus. Les détecteurs d'électrons sont disposés à différentes hauteurs dans la colonne, et donc à différents angles par rapport à l'axe du faisceau, comme le montre la figure 2.12. Cela permet de collecter des électrons diffusés selon diverses conditions angulaires, et d'effectuer à la fois des analyses structurales et chimiques. Lorsque les électrons sont diffusés de manière élastique à très grands angles, on obtient des images en mode HAADF. Dans ce mode, l'intensité du signal est approximativement proportionnelle au carré du numéro atomique (z^2), ce qui permet une lecture chimique directe. Les colonnes atomiques d'éléments lourds apparaissent alors plus brillantes que celles des éléments légers.

D'autres détecteurs situés à des angles plus faibles permettent l'imagerie en mode ADF ou BF. Le mode BF collecte essentiellement le faisceau transmis avec une faible déviation et met en évidence les contrastes liés à la diffraction et les différences d'épaisseurs.

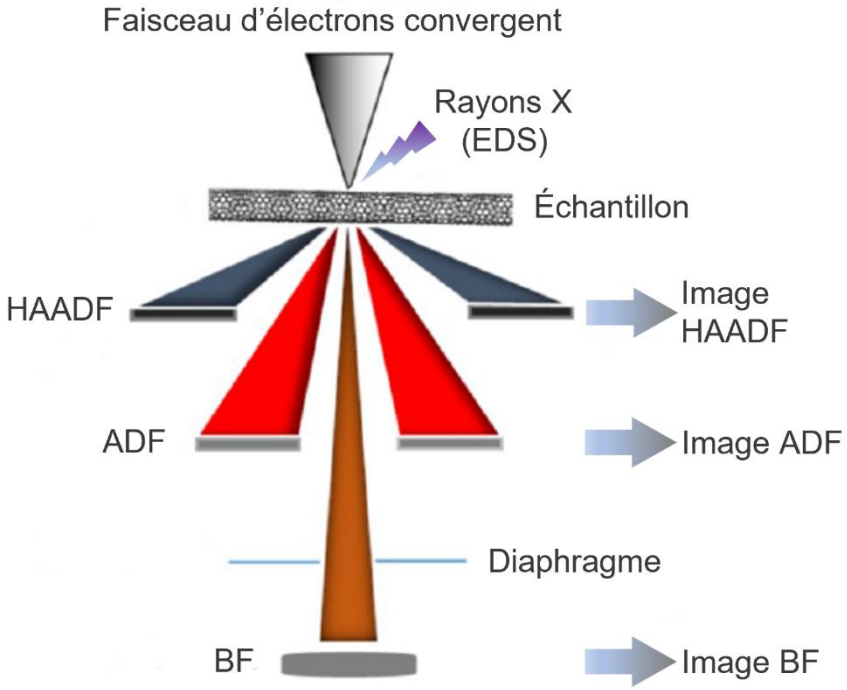


Figure 2.12 : Architecture du système de détection du microscope électronique à balayage en transmission JEOL ARM-200F Cold FEG [11].

2.5.4.2 Spectroscopie à dispersion d'énergie de rayons X : EDXS

La spectroscopie à dispersion d'énergie de photons X permet d'identifier et de quantifier les espèces présentes dans un échantillon. Elle repose sur l'analyse des photons X émis par ce dernier. En effet, lors de l'interaction du faisceau d'électrons incident avec la structure électronique des éléments constituant l'échantillon, des photons X issus de leur désexcitation sont émis.

Chaque élément chimique possédant une structure électronique unique, l'énergie des photons émis est caractéristique de l'élément concerné. L'analyse du spectre d'énergie permet ainsi d'identifier les différentes espèces présentes. De plus, en étudiant le rapport des intensités des raies d'émission, il est possible d'estimer la concentration relative des éléments constituant l'échantillon. Cependant en raison de la nature des détecteurs et surtout de leur faible résolution énergétique, (125 eV par canal) il est impossible de détecter dans un MET les 4 premiers éléments de la classification périodique. L'une des limitations de cette technique est le manque de localisation du signal des rayons X (des électrons diffusés par l'échantillon peuvent avoir une seconde interaction avec l'échantillon et provoquer une émission loin de l'endroit

où est focalisé le faisceau). D'autre part en raison du faible rendement d'émission des éléments légers, la détection de traces de ces éléments est délicate voire impossible, Pour ces raisons les analyses EDS ont été complétées par la spectroscopie de perte d'énergie des électrons

2.5.4.3 Spectroscopie de perte d'énergie des électrons

La spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) mesure le signal résiduel après une interaction inélastique entre le faisceau primaire et l'échantillons. Ces interactions peuvent correspondre à des processus individuels tels que des ionisations, des transitions intrabandes/intrabandes ou à des processus collectifs comme l'excitation de plasmons. Chaque élément chimique possédant une structure électronique singulière, les pertes d'énergies associées sont caractéristiques de l'éléments sondés. La spectroscopie EELS repose ainsi sur l'analyse de l'énergie des électrons ayant subi une diffusion inélastique.

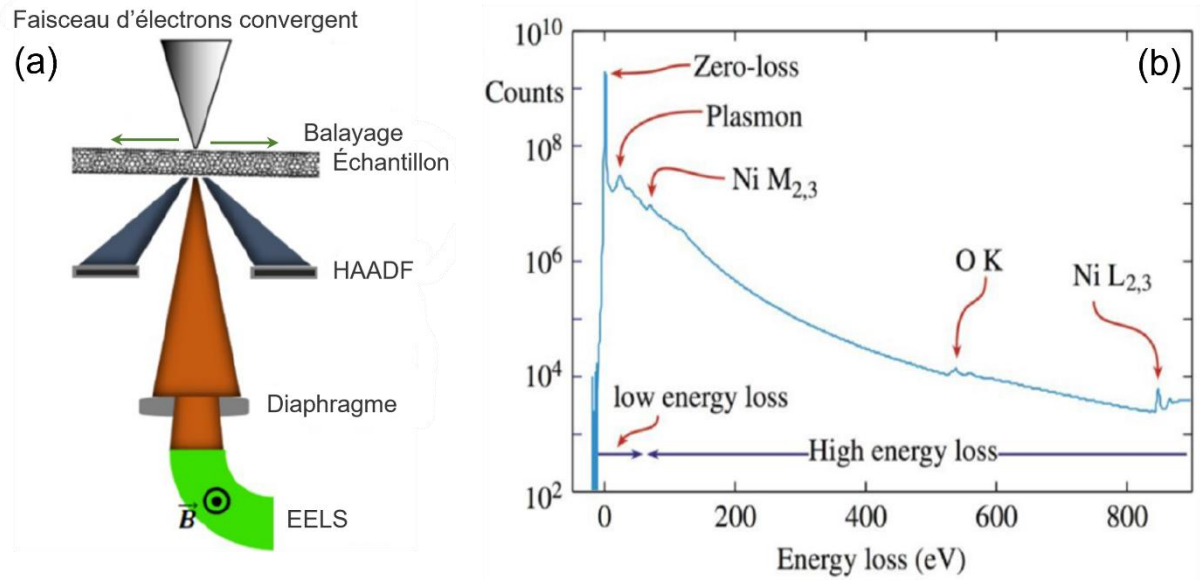


Figure 2.13 : (a)- Schéma d'un spectromètre de perte d'énergie des électrons dans un STEM. (b)- Spectre de perte d'énergie d'un oxyde de nickel [11].

Les figures 2.13a et 2.13b présentent respectivement le schéma d'un spectromètre de perte d'énergies des électrons dans un STEM et un spectre de perte d'énergie d'un oxyde de nickel. Pour la figure 2.13a, le champ magnétique appliqué aux électrons ayant traversé l'échantillon permet d'effectuer une dispersion énergétique dans le spectromètre. Les électrons ayant subi une perte plus importante au cours de l'excitation de l'échantillon sont plus déviés que ceux ayant quasiment conservé leur énergie initiale. Les électrons après leur dispersion sont projetés sur le capteur d'une caméra qui permet la visualisation du spectre (intensité lumineuse en fonction de la position sur la surface de la caméra). Cela permet de séparer spatialement les électrons en fonction de leurs énergies et de mesurer les spectres correspondants.

Le spectre de la figure 2.13b présente plusieurs régions caractéristiques du type de perte associé aux électrons après la traversée de l'échantillon. Les faibles pertes sont à des énergie inferieures à 50 eV. Le

premier pic appelé pic de perte nulle (zero loss) correspond aux électrons n'ayant subi aucune ou une très faible perte d'énergie. La partie située entre 1et 50 eV correspond à des interactions soit individuelles comme des excitations interbandes et intra-bandes, soit collectives de type plasmons.

Les pertes d'énergie de plus de 50 eV, appelées pertes lointaines sont associées aux phénomènes d'ionisation des électrons de cœur et exploitable pour l'identification et la quantification chimique. Elles sont caractéristiques des éléments sondés et de leurs environnements chimiques. Pour chaque élément chimique, un seuil lui est associé pour les différentes transitions électroniques (K, L, M). Ainsi, le seuil L des éléments Si^0, Si^{4+} (SiO_2) et P qui sont pertinents dans le cadre de notre étude sont respectivement de 99 eV, 104 eV et 132 eV.

Couplage de l'imagerie et de la spectrométrie

Des cartographies de perte d'énergie peuvent être réalisées en balayant une zone de l'échantillon en mode STEM-EELS. Les spectres-images associés sont alors obtenus en enregistrant dans chaque pixel, un spectre de perte d'énergie. L'ensemble des spectres obtenus permet ensuite de reconstruire l'image spectrale de la zone balayée (voir figure 2.14).

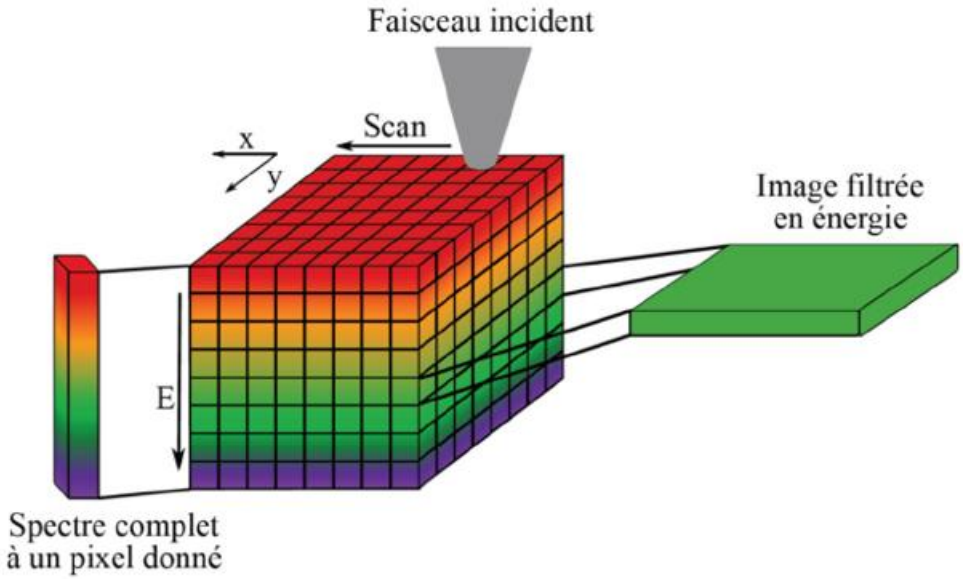


Figure 2.14 : Schéma illustrant un spectre image. En effectuant un balayage dans le plan (x,y) un spectre de perte d'énergie est enregistré dans chaque pixel [11].

Le logiciel associé au microscope est conçu pour suivre la dérive de l'échantillon en comparant les images, ce qui permet de la corriger automatiquement en ajustant en temps réel la position de l'échantillon position. Un traitement complexe des données est nécessaire pour extraire des données qualitative et quantitatives. Une étape cruciale de ce traitement consiste à faire des corrections sur les diffusions multiples. Elles requièrent de disposer sur la même zone de l'échantillon, les spectres high-loss et low-loss. En raison de la dynamique du détecteur, il est nécessaire d'enregistrer simultanément deux spectres images

l'un contenant le zéro-loss, l'autre le high-loss. Le traitement des données comprend dans l'ordre ; une correction en énergie (le pic zéro-los servant de référence), un débruitage par une méthode d'analyse statistique multivariée, la correction des diffusions multiples, l'extraction du bruit de fond, et finalement le traitement des spectres images obtenus par régression linéaire par moindres carrés multiples (Multiple Least Squares fitting) à partir de spectre de références que l'on a préalablement enregistré sur des échantillons témoins pour réaliser les cartographies chimiques quantitatives [4,10]. Les spectres de référence du silicium et de la silice nécessaires à leurs distinctions pour l'extraction du signal du phosphore ont été acquis dans les mêmes conditions expérimentales que celles des échantillons (lames minces). Ces spectres de référence sont ajustés à chaque spectre extrait du spectre-image, selon une méthode de régression linéaire par moindres carrés multiples. Ce traitement permet d'obtenir, pixel par pixel, la pondération relative du silicium et de silice. Un spectre résiduel est également généré pour vérifier que toutes les contributions ont bien été prises en compte. Ainsi, des cartographies par élément chimique peuvent être construites avec une résolution spatiale à l'échelle du pixel.

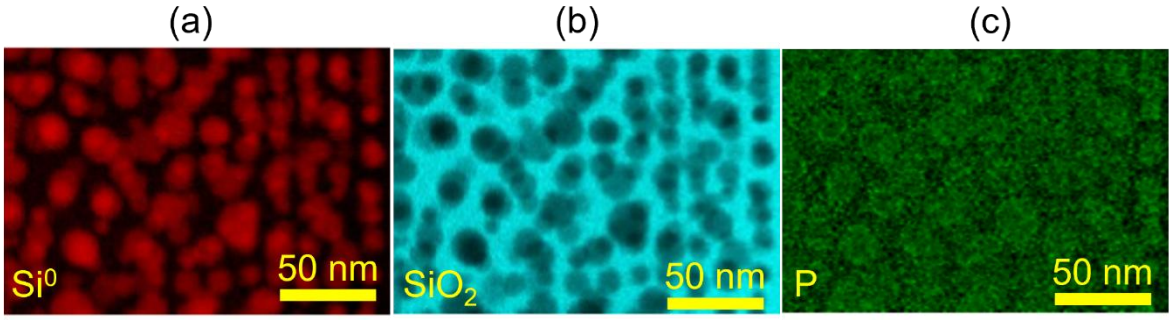


Figure 2.15 : Cartographies EELS d'une lame mince SiO/SiO_2 dopé au phosphore pour les éléments (référence). Si^0 (a), SiO_2 (b) et P (c).

2.6 Conclusion

Les techniques que nous venons de présenter permettront, en ce qui concerne l'évaporation, d'élaborer des films SiO_x/SiO_2 de stœchiométrie x maîtrisée grâce aux différentes vitesses de dépôt parfaitement contrôlées. Les divers processus de recuit permettront d'induire la séparation de phase du SiO, d'assurer une bonne cristallisation des grains de silicium, et éventuellement, la passivation des défauts d'interface pour les recuits rapides sous azote et au gaz de formage, respectivement.

Les méthodes de gravure, quant à elles, permettront de structurer les surfaces des films évaporés et recuits à des fins de couplage et de détection. Les couches soigneusement préparées seront caractérisées par spectroscopie d'absorption infrarouge, adaptée à l'étude de leurs propriétés plasmoniques, aussi bien à température ambiante qu'en fonction de leur température. Il en sera de même pour les mesures de photoluminescence, qui, à partir des propriétés optiques des films, nous renseigneront sur leur structure

électronique.

Les techniques de microscopie engagées et les spectroscopies associées ouvriront la possibilité d'explorer ces couches dans leur intimité la plus fine. Elles permettront de mieux comprendre l'évolution de la structure des films élaborés ainsi que l'impact des conditions d'élaboration sur la formation, la localisation et le dopage des nanocristaux de silicium.

La combinaison de l'ensemble de ces techniques rend possible la conception ainsi que la caractérisation complète de nouveaux matériaux plasmoniques à base de silicium fortement dopé, potentiellement utilisables dans de nombreux domaines scientifiques et technologiques.

Références du chapitre 2

(1) Rowe, D. J.; Jeong, J. S.; Mkhoyan, K. A.; Kortshagen, U. R. Phosphorus-Doped Silicon Nanocrystals Exhibiting Mid-Infrared Localized Surface Plasmon Resonance. Nano Lett. 2013, 13 (3), 1317-1322. https://doi.org/10.1021/nl4001184.

(2) Zhou, S.; Pi, X.; Ni, Z.; Ding, Y.; Jiang, Y.; Jin, C.; Delerue, C.; Yang, D.; Nozaki, T. Comparative Study on the Localized Surface Plasmon Resonance of Boron- and Phosphorus -Doped Silicon Nanocrystals .ACS Nano 2015, 9 (1), 378–386.https://doi.org/10.1021/nn505416r.

(3) Zhang, H.; Zhang, R.; Schramke, K. S.; Bedford, N. M.; Hunter, K.; Kortshagen, U. R.; Nordlander, P. Doped Silicon Nanocrystal Plasmonics. ACS Photonics 2017, 4 (4), 963–970. https://doi.org/10.1021/acsphotonics.7b00026.

(4) Valdenaire, A. Étude de l'insertion de dopants dans des nano-objets semi-conducteurs du groupe IV : de l'hyperdopage aux alliages lamellaires.

(5) Farrow, R. F. C. The Evaporation of InP under Knudsen (Equilibrium) and Langmuir (Free) Evaporation Conditions. J. Phys. D: Appl. Phys. 1974, 7 (17), 2436–2448. https://doi.org/10.1088/0022-3727/7/17/318.

(6) Trad, F. Influence de l'insertion de bore et de phosphore sur les propriétés optiques et structurales des nanocristaux de silicium dans une matrice de silice. phdthesis, Université de Lorraine, 2021. https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03274111 (accessed 2025-02-17).

(7) Zhang, M.; Poumirol, J.-M.; Chery, N.; Majorel, C.; Demoulin, R.; Talbot, E.; Rinnert, H.; Girard, C.; Cristiano, F.; Wiecha, P. R.; Hungria, T.; Paillard, V.; Arbouet, A.; Pécassou, B.; Gourbilleau, F.; Bonafos, C. Infrared Nanoplasmonic Properties of Hyperdoped Embedded Si Nanocrystals in the Few Electrons Regime. Nanophotonics 2022, 11 (15), 3485–3493. https://doi.org/10.1515/nanoph-2022-0283.

(8) Konstantinova, T. G.; Andronic, M. M.; Baklykov, D. A.; Stukalova, V. E.; Ezenkova, D. A.; Zikiy, E. V.; Bashinova, M. V.; Solovev, A. A.; Lotkov, E. S.; Ryzhikov, I. A.; Rodionov, I. A. Deep Multilevel Wet Etching of Fused Silica Glass Microstructures in BOE Solution. Sci Rep 2023, 13 (1), 5228. https://doi.org/10.1038/s41598-023-32503-w.

(9) Inrs. Acide fluorhydrique en solution aqueuse. Risques à l'utilisation en milieu professionnel et mesures de prévention.

(10) Geiskopf, S. Étude de la structure et des propriétés optiques d'alliages de SiP et de films minces d'oxydes de silicium riches en phosphore. 210.

(11) Williams, D. B.; Carter, C. B. Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science, 2nd ed.; Springer: New York, 2008.

(12) Schamm, S.; Bonafos, C.; Coffin, H.; Cherkashin, N.; Carrada, M.; Ben Assayag, G.; Claverie, A.; Tencé, M.; Colliex, C. Imaging Si Nanoparticles Embedded in SiO2 Layers by (S)TEM-EELS. Ultramicroscopy 2008, 108 (4), 346–357. https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2007.05.008.

Chapitre 3 : Étude de l'influence de la taille des nanocristaux sur la résonance plasmonique de surface dans les nanocristaux de silicium hyperdopés au phosphore

3.1 Introduction 92
3.2 Contrôle de la taille des nanocristaux de silicium dopés, insérés en matrice de silice 93
3.2.1 Élaboration des films minces et étude des propriétés structurales 93
3.2.2 Influence de la concentration de dopants 94
3.2.3 Influence de l'épaisseur de la couche barrière de SiO_2 96
3.2.4 Influence de l'épaisseur de la couche active de SiO 98
3.2.5 Détermination de la concentration optimale de phosphore 100
3.3 Influence de la taille des nanocristaux sur le plasmon 107
3.3.1 Spectroscopie d'absorption infrarouge 107
3.3.2 Modélisation de la réponse plasmonique 112
3.3.3 Influence de la taille des nanocristaux sur l'activation des dopants 117
3.3.4 Diffusion de plasmons aux interfaces des nanocristaux 120
3.3.5 Modélisation de la mobilité et détermination de la vitesse de Fermi 124
3.4 Étude de la stabilité temporelle de nanocristaux de silicium plasmoniques : du vieillissement de multicouches SiO/SIO_2 dopées au phosphore 127
3.5 Conclusion 128
Références du chapitre 3 130

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons et discutons les résultats concernant l'impact de la taille des nanocristaux de silicium (nc-Si) dopés sur la résonance plasmonique, lorsque ceux-ci sont insérés dans une matrice diélectrique de silice. La littérature montre de façon claire que le mouvement collectif des charges confinées communément appelé plasmon, ou plus précisément résonance plasmonique de surface localisée (RPSL) est influencé par plusieurs facteurs, notamment la densité électronique, la nature du matériau hébergeant ces électrons et le milieu environnant. Par exemple, une densité de porteurs croissante est généralement associée à une fréquence plasmonique plus élevée, et ce aussi bien pour les métaux que pour les semi-conducteurs fortement dopés. De même, la modification de la taille et du rapport d'aspect des nanostructures induit des changements significatifs sur la manière dont oscillent les électrons confinés [1–4].

Les études des propriétés plasmoniques des matériaux sont à ce jour majoritairement portées sur les métaux, essentiellement l'or, l'argent et le platine. Toutefois, quelques recherches se sont focalisées sur des semi-conducteurs pouvant devenir plasmoniques, notamment les semi-conducteurs composés à déficience contrôlée comme $Cu_{2-x}S$, TiO_{2-x} ou encore WO_{3-x} [5–8]. En ce qui concerne les semi-conducteurs dopés, des recherches se sont davantage intéressées à la teneur et au type de dopants à l'instar du phosphore et du bore [9–16].

Les effets de taille de particules sur la RPSL demeurent, quant à eux, largement inexplorés. Quelques études théoriques et expérimentales sur des nanocristaux de silicium dopés mais non plasmoniques suggèrent que la taille des nc peut influencer l'activation des dopants, notamment du phosphore, ainsi que leur incorporation selon la méthode de synthèse utilisée [17–21].

Parmi les méthodes les plus courantes, la structure multicouche avec barrière de SiO_2, obtenue par PECVD ou par évaporation, apparaît comme la plus efficace pour assurer un contrôle précis de la taille des nc [22]. En effet, la technique d'évaporation sous ultravide, maîtrisée par notre équipe, a permis dans des travaux antérieurs d'élaborer des nc-Si dopés allant de 2,5 à 4 nm pour l'étude de l'émission optique par confinement quantique, puis des nc-Si fortement dopés de l'ordre de la dizaine de nanomètres, pour l'analyse de leurs propriétés plasmoniques [15,23–25].

Dans cette étude, nous modulons la taille des nc-Si plasmoniques afin d'en étudier l'impact sur ladite résonance. L'objectif de l'étude est de mettre en évidence l'effet de la taille des nc-Si sur la réponse plasmonique et de déterminer son incidence sur les caractéristiques clés de la résonance à savoir, l'intensité,

la fréquence et le facteur de qualité. Nous chercherons également dans ce chapitre à corréler les modifications de la résonance induites par les effets de taille et l'évolution de la densité de porteurs ainsi que leurs mobilités. L'un des objectifs principaux est d'élucider le rôle de la taille des nc dans les mécanismes d'activation des dopants et, en particulier dans la diffusion du plasmon aux interfaces de ces nanocristaux.

Pour ce faire, nous commencerons par une caractérisation structurale et chimique des multicouches SiO/SiO_2 dopées, afin de déterminer les paramètres optimaux nécessaires pour mener une étude fiable. Nous discuterons ensuite le rôle joué par les différentes couches de SiO et de SiO_2 ainsi que l'insertion des dopants, sur la structuration des couches et la croissance des nc-Si. La concentration en atomes de dopant ainsi que l'épaisseur de la barrière de SiO_2 seront maintenues tandis que nous ferons varier le diamètre des nc-Si de 7 à 16 nm grâce à une maîtrise fine de la structure multicouche SiO/SiO_2:P. Par la suite, nous présenterons et discuterons les mesures d'absorption infrarouge effectuées sur ces matériaux. La bande d'absorption due à la présence des porteurs libres confinés dans les nc-Si sera modélisée à l'aide de la théorie de Mie et du modèle de Drude, afin d'extraire la densité électronique ainsi que la mobilité pour les différentes tailles de nc-Si. Ces grandeurs caractéristiques de la résonance plasmon seront ensuite analysées, en mettant l'accent sur le rôle du diamètre des nc-Si dans le mécanisme d'activation des atomes de phosphore et dans l'amortissement des oscillations collectives des électrons issus des dopants ionisés.

Certains des résultats présentés dans ce chapitre ont été publiés dans la revue ACS Applied nano Materials [26].

3.2 Contrôle de la taille des nanocristaux de silicium dopés, insérés en matrice de silice

3.2.1 Elaboration des films minces et étude des propriétés structurales

Les matériaux étudiés dans ce chapitre sont des multicouches [(SiO/SiO_2) :P] dopées au phosphore, élaborées par évaporation successive d'oxyde de silicium (SiO) et de silice (SiO_2) à l'aide de canons à électrons. Les vitesses de dépôt du SiO et du SiO_2 ont été maintenues à 1 Å/s, contrôlées par une balance à quartz. La quantité de dopants incorporée a été finement régulée grâce au contrôle de la cellule d'effusion de GaP et vérifiée a posteriori en microscopie électronique en transmission (MET) par les spectroscopies à dispersion d'énergie (EDS) et de perte d'énergie des électrons (EELS). La couche de SiO, que nous qualifions de « couche active », constitue la réserve de silicium nécessaire à la formation des nc-Si, tandis que la couche de SiO_2, également appelée « couche barrière », a pour rôle, comme son nom l'indique, de limiter le grossissement des nc-Si. Les multicouches ont été déposées sur des substrats de

silicium intrinsèques (100) maintenus à température ambiante et en rotation constante afin d'homogénéiser le dépôt. Le substrat est initialement protégé par une couche « tampon » de SiO_2 de 20 nm afin de prévenir la diffusion du phosphore dans celui-ci [27]. Les épaisseurs des couches de SiO_2 et SiO seront quant à elles méthodiquement déterminées dans la section (3.2.3) et (3.2.4), de même pour la concentration en dopants dans la section (3.2.5). Les couches déposées étant amorphes, elles ont été ensuite recuites dans un four à recuit rapide (RTA) à 1100 °C pendant 15 minutes, sous un flux constant de 200 sccm d'azote pour prévenir des problèmes d'oxydation. Ce processus permet la séparation de la phase de SiO en Si et SiO_2 et provoque la diffusion des dopants, ce qui conduit à la formation de nanocristaux de silicium dopés, entourés de silice. La figure 3.1 présente la structure idéale attendue avant et après recuit. Les propriétés structurales des multicouches [(SiO/SiO_2) :P] ont été étudiées par microscopie électronique en transmission, couplée aux différentes techniques spectroscopiques associées. Pour mener une analyse fiable, l'étude que nous avons entreprise requiert un contrôle efficace du paramètre clé, à savoir la taille des nano-objets mis en jeu. Cela est loin d'être simple en raison de la complexité des phénomènes susceptibles d'influer à ces ordres de dopage et échelles d'investigation. Nous analyserons successivement, dans les trois sections qui suivent, l'impact du dopage au phosphore et des différentes couches impliquées sur la structure des multicouches ainsi que sur la croissance des nc-Si.

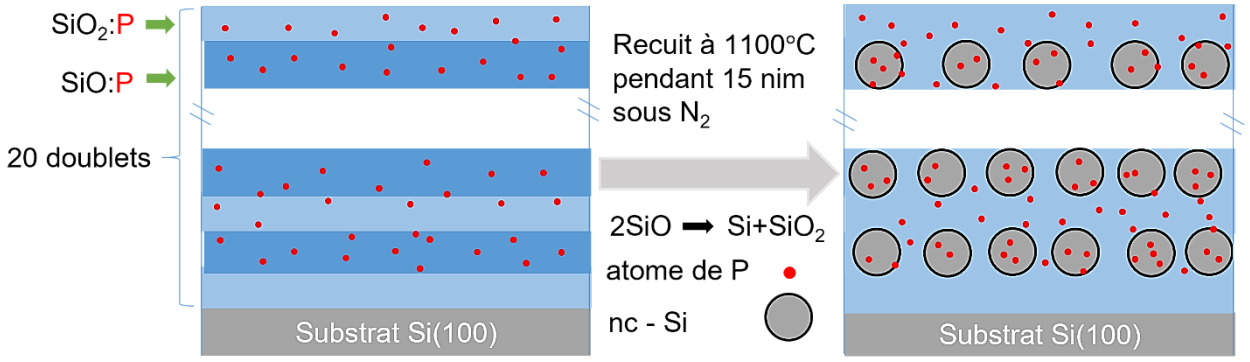


Figure 3.1 : Schéma de la structure idéale des multicouches avant et après recuit pendant 15 minutes à 1100 °C.

3.2.2 Influence de la concentration de dopants

Les atomes de dopants, bien qu'introduits initialement dans l'unique but de modifier les propriétés optoélectroniques du matériau, peuvent également par diffusion, entraîner des modifications considérables de sa structure globale [28–30]. Il est donc essentiel d'étudier leur influence sur la structure de nos multicouches ainsi que sur la croissance des nc-Si qui, nous le rappelons, hébergent le plasmon. Pour ce faire, nous avons préparé des matériaux en maintenant fixes les épaisseurs des couches actives de SiO et

barrières de SiO_2 à 10 et 6 nm respectivement, tout en faisant varier la concentration en dopants de 0 à environ 2 at.%.

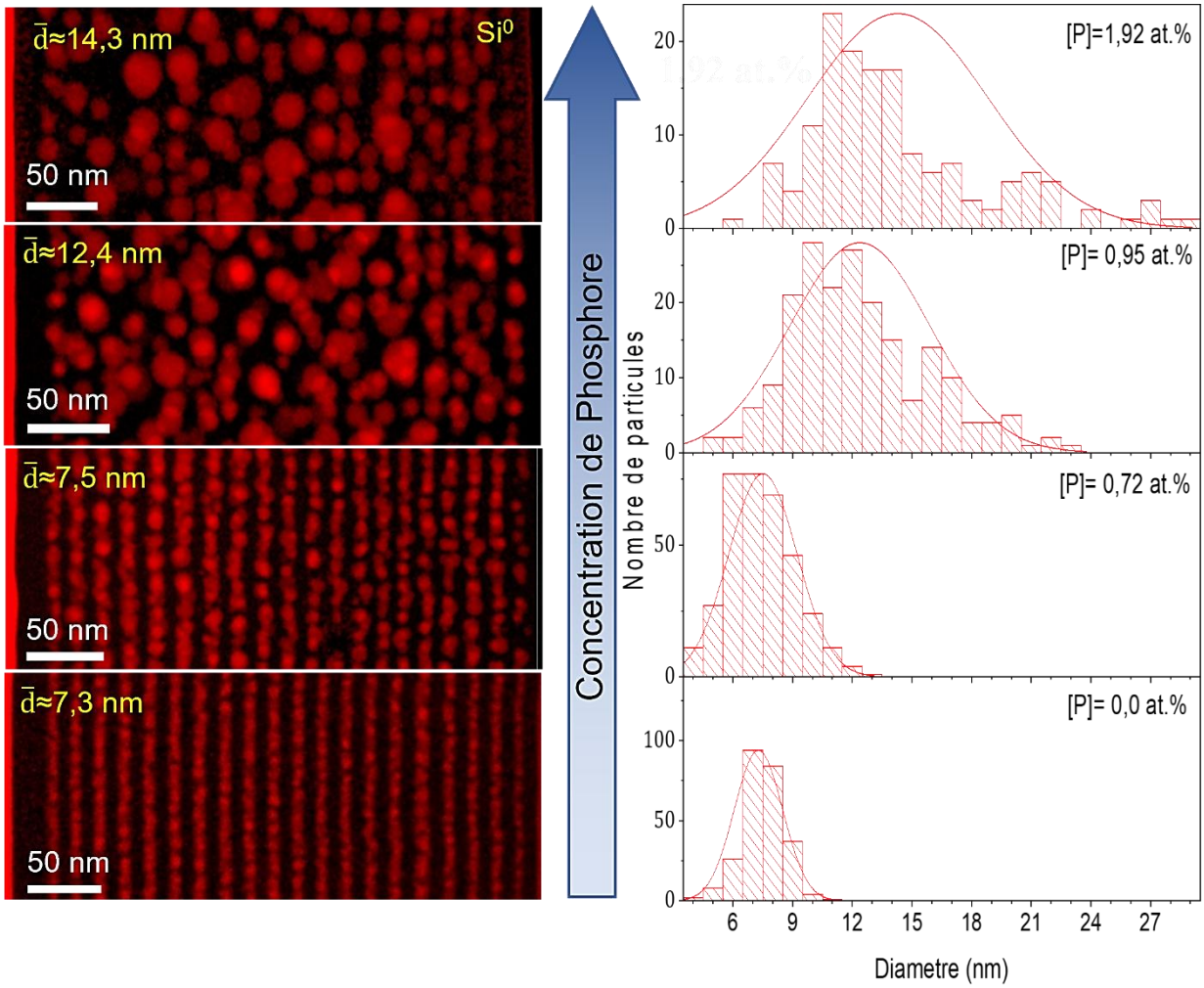


Figure 3.2 : Cartographies EELS de multicouches SiO (10 nm) /SiO_2 (6 nm) pour des concentrations de phosphore de 0 at.% ; 0,72 at.% ; 1,1 at.% et 1,92 at.% après recuit pendant 15 minutes à 1100 °C et les distributions en taille de nanocristaux correspondantes.

La figure 3.2 présente les images des multicouches [(SiO/SiO_2) :P] recuites, contenant différentes concentrations de phosphore ainsi que les distributions en taille des particules correspondantes. Elles correspondent à des cartographies chimiques obtenues par microscopie électronique en transmission à balayage (STEM) en se référant au silicium pur, de degré d'oxydation nul (Si^0), après traitement des spectres de perte d'énergie (EELS). Sur ces images, les nanocristaux de silicium ainsi que le substrat (bande continue à gauche) apparaissent en rouge, tandis que la matrice diélectrique de silice apparaît sombre, le silicium se trouvant dans l'état Si^{4+}. L'échantillon non dopé et celui avec la plus faible concentration de phosphore montrent tous deux une structure multicouche bien préservée et une distribution

en taille de nc-Si étroite. Toutefois, bien que les diamètres moyens des deux films restent proches, l'échantillon contenant 0,72 at.% de phosphore montre une dispersion en taille légèrement plus importante. Ce phénomène s'explique par une facilitation de la séparation de phase du SiO induite par les atomes de phosphore présents dans la couche. En plus de faciliter la séparation de phase, il a été prouvé que de faibles quantités de phosphore peuvent contribuer à la passivation ou à la réduction de certains défauts appelés centre P_b (paramagnetic bond), qui apparaissent aux interfaces nc-Si/SiO_2 et induisent des niveaux d'énergie intermédiaire dans la bande interdite qui participent au piégeage des porteurs [31]. Certaines études menées lors de la thèse de Trad. F montrent une augmentation significative de la luminescence dans des nc-Si faiblement dopés et donc partiellement passivés. (nous en discuterons plus en détail dans le chapitre 4) [32].

En revanche, pour des concentrations de 1,1 et 1,92 at.%, la structure multicouche ne peut plus être identifiée. La disparition de cette structure due à la perte de la barrière de silice, conduit à un grossissement non contrôlé des nanocristaux et à un élargissement considérable de leur distribution en taille. Cet effet est lié au processus de ramollissement de la silice sous l'influence du dopage au phosphore [33]. L'insertion de quantités importantes de phosphore affaiblit progressivement l'effet barrière de diffusion joué par la couche de SiO_2, conduisant finalement à sa disparition. L'effet de ramollissement, bien connu dans la littérature, a déjà été observé dans ces systèmes et brièvement discuté par A.Valdenaire dans sa thèse [34]. L'apport de phosphore dans les multicouches permet d'activer, à faible dose, la séparation de phase et d'améliorer probablement l'état de surface des nanocristaux, tout en maintenant une distribution en taille raisonnable. En revanche, une augmentation de la concentration de dopants, pour des épaisseurs fixes de la couche active et de la couche barrière, conduit à la destruction de la structure multicouche et à une répartition non contrôlée des tailles de nanocristaux. Cette première étape de notre démarche montre que la variation de la concentration de dopants, avec des épaisseurs constantes de couches actives et barrières, induit des modifications importantes de la structure globale des couches, modifications qu'il serait préférable de supprimer ou, du moins, de minimiser.

3.2.3 Influence de l'épaisseur de la couche barrière de SiO_2

Nous venons d'établir que, pour une concentration de dopants de l'ordre de 1%, une barrière de silice de 6 nm ne suffit plus à assurer l'intégrité de la structure multicouche et à garantir le contrôle de la taille des cristaux. Cette insuffisance, due sans doute à la finesse de ladite barrière, nous conduit à la deuxième étape de notre démarche, qui consiste à évaluer l'effet d'une couche barrière de SiO_2 plus épaisse sur la structure globale des multicouches. Pour garantir l'objectivité des analyses et interprétations

à cette étape, nous maintenons l'épaisseur de la couche active et des dopages quasiment égaux pour les différentes épaisseurs de barrière. Ainsi, la couche de SiO est fixée à 10 nm et la concentration en dopants est légèrement revue à la baisse pour minimiser les problèmes de ramollissement de la barrière de SiO_2, dont l'épaisseur est progressivement augmentée.

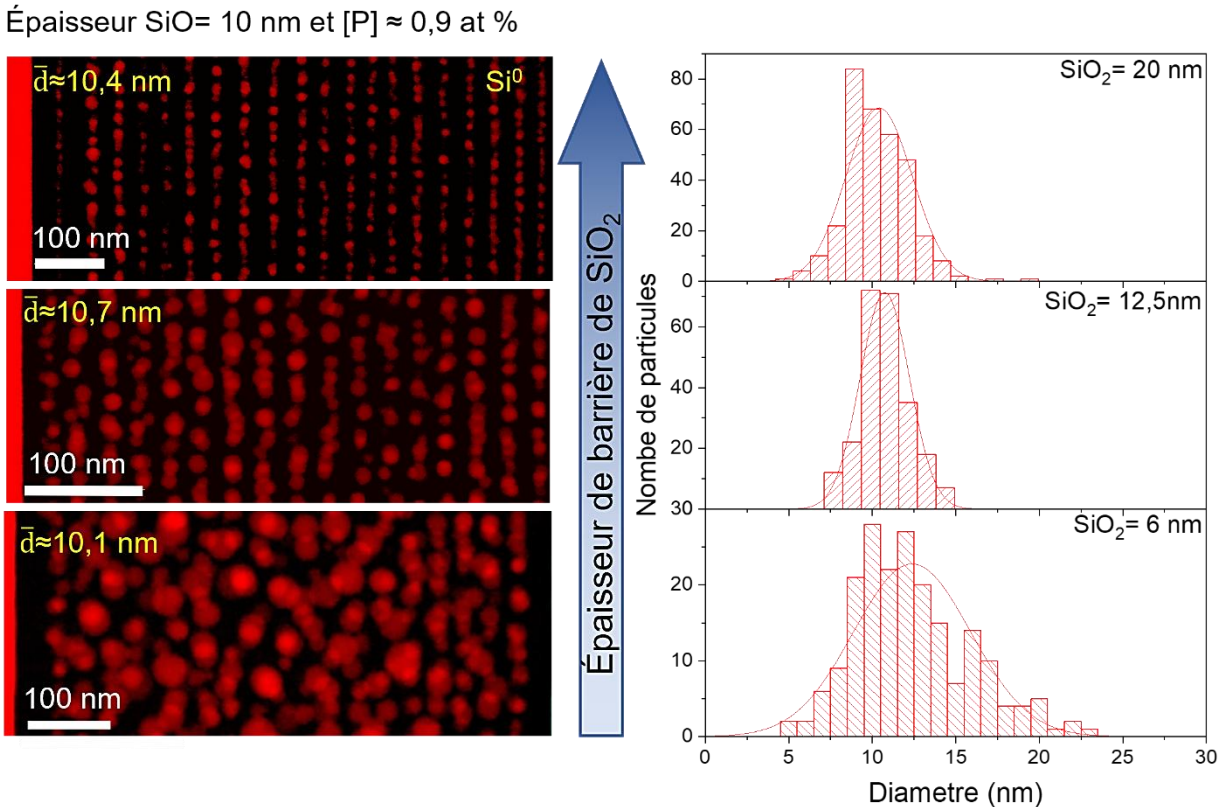


Figure 3.3 : Cartographies EELS de multicouches uniformément dopées avec 10 nm de SiO et des épaisseurs de SiO_2 de 6, 10 et 20 nm après un recuit pendant 15 minutes à 1100 °C et les distributions en taille de nanocristaux correspondantes.

La figure 3.3 présente les cartographies EELS de multicouches contenant environ 0,9 % de phosphore et dont l'épaisseur des couches barrières mesurent 6, 12,5 et 20 nm. Le passage d'une barrière de 6 à 12,5 nm permet de retrouver la structure multicouche et de réduire considérablement la dispersion en taille des nanocristaux ainsi que leur diamètre moyen. Ce recouvrement de la structure et l'affinement de la distribution ne résultent assurément pas de la disparition du ramollissement de la silice (softening) précédemment évoqué, mais de l'efficacité d'une barrière de SiO_2 plus épaisse. Une barrière de 20 nm vient conforter cette explication, comme en témoigne la netteté de la structure multicouche et la présence de larges couches de silice qui séparent distinctement les nanocristaux. Cette dernière observation suggère qu'une barrière aussi épaisse n'est pas nécessairement indispensable au contrôle de la structure pour cette

gamme de concentrations de dopants. Ainsi, cette étape démontre que la destruction de la structure multicouche et le problème de distribution en taille qu'elle engendre peut-être résolu par l'utilisation d'une barrière plus épaisse, limitant ainsi les effets de ramollissement.

3.2.4 Influence de l'épaisseur de la couche active de SiO

Nous avons démontré que l'utilisation de barrières de silice plus épaisses permet de conserver la structure multicouche souhaitée. En effet, cette amélioration se traduit par une reproductibilité remarquable du diamètre moyen des nanocristaux (10,7 nm avec une barrière de 12,5 nm et 10,4 nm avec une barrière de 20 nm pour une couche active de 10 nm), avec un écart-type faible. Nous souhaitons désormais exploiter cette maîtrise de la structure multicouche pour modifier la taille moyenne des nanocristaux. Plusieurs leviers pourraient permettre d'augmenter la taille moyenne des particules dont la cinétique du recuit. La température optimale de cristallisation étant connue et fixée à 1100 °C, il ne reste que la durée du recuit comme paramètre de contrôle dont l'emploi ne serait pas pertinent dans notre étude. En effet, bien qu'il soit envisageable d'atteindre le diamètre moyen souhaité par l'intermédiaire du temps de recuit à partir d'une épaisseur de SiO fixe, une durée de recuit insuffisante élargirait certainement la distribution en taille, les nanocristaux se trouvant dans des états de croissance différents, sans compter que la stratégie en elle-même limite la plage de tailles accessibles à l'épaisseur de la couche de SiO. De plus, la durée du recuit influence la diffusion des dopants, ce qui entraînerait des nanocristaux non uniformément dopés et compliquerait l'analyse en raison de la superposition de plusieurs mécanismes.

La stratégie retenue, compatible avec notre procédé de fabrication, consiste à moduler la quantité de silicium disponible dans la couche active pour la croissance des nanocristaux, en faisant varier l'épaisseur de SiO. Un apport contrôlé en SiO permet ainsi de moduler la taille moyenne des nanocristaux, à condition que leur distribution reste étroite. Le choix de l'épaisseur de la couche barrière repose sur nos observations antérieures, qui montrent qu'une barrière trop épaisse n'est pas indispensable au maintien de l'intégrité de la structure ni à l'obtention d'une distribution acceptable. Nous conserverons donc une couche barrière de silice de 12,5 nm entre deux couches actives de SiO. Cette épaisseur de silice devra être maintenue même lorsque l'épaisseur de la couche active sera augmentée. En effet, les couches barrières étant également dopées, constituent un réservoir de phosphore qu'il convient de stabiliser pour garantir une concentration constante dans chaque multicouche. La concentration de dopant choisie est celle utilisée précédemment (0,9 at%), pour laquelle, avec une barrière de 12,5 nm, nous avons réussi à contrer les effets de ramollissement de la barrière. La stratégie ainsi élaborée nous permettra d'observer

le comportement de la structure lorsque l'excès de silicium disponible est modifié tout en maintenant un dopage constant et une épaisseur de couche barrière fixe.

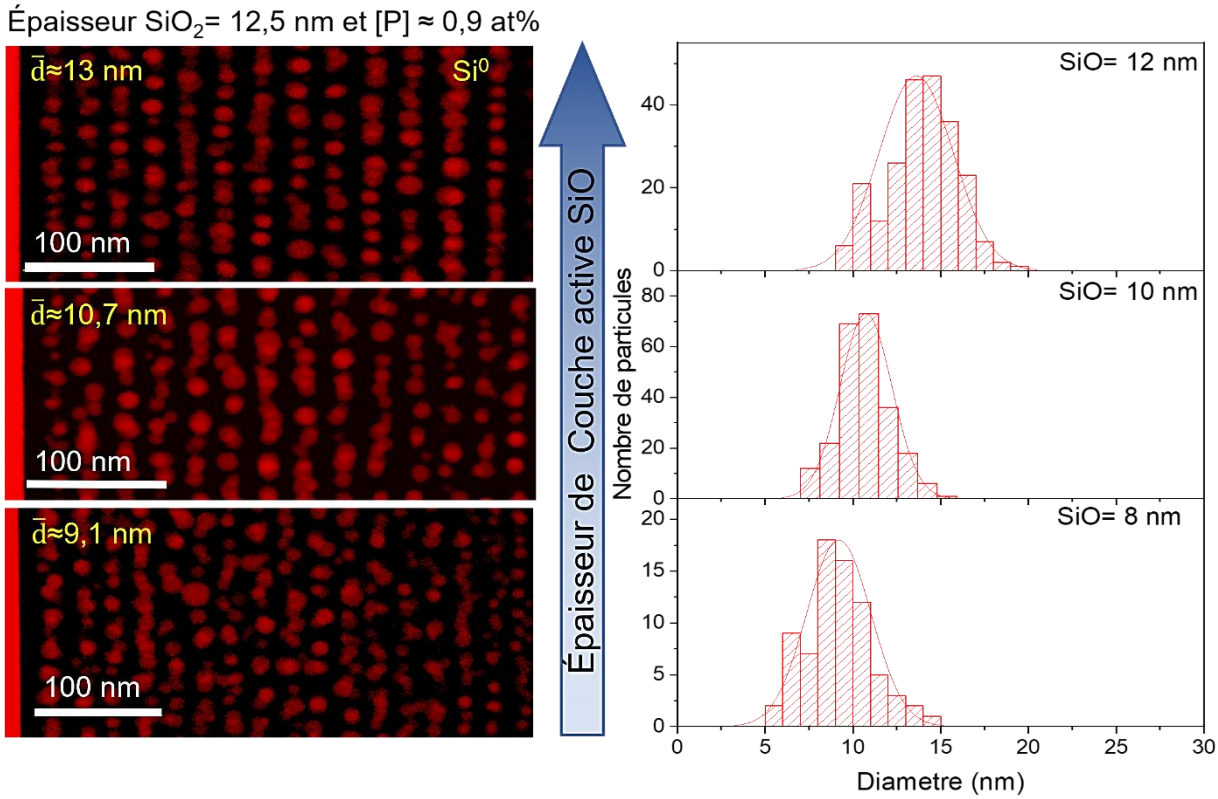


Figure 3.4 : Cartographies EELS de multicouches dopées avec 12.5 nm de SiO_2 et des épaisseurs de SiO de 8, 10 et 12 nm après recuit pendant 15 minutes à 1100 °C et les distributions en taille de nanocristaux correspondantes.

La figure 3.4 présentent les images des multicouches de couches actives de SiO d'épaisseurs respectives de 8, 10 et 12 nm, élaborées en maintenant la barrière de SiO_2 à 12,5 nm et la concentration en phosphore à environ 0,9 at%. On remarque que la structure des multicouches est conservée, même lorsque la couche active et la barrière présentent des épaisseurs du même ordre de grandeur. De plus, les bandes sombres de silice clairement observables indiquent que l'épaisseur de la barrière demeure suffisante, même si l'épaisseur de la couche active est supérieure. Les distributions en taille des nanocristaux restent, par conséquent, faibles, comme attendu et se décalent lorsque l'épaisseur de la couche active est modifiée. Cela démontre qu'il est possible de modifier la taille des particules tout en conservant une distribution étroite. Par ailleurs, le décalage observé est cohérent avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche active de SiO déposée, puisque la distribution se décale vers des valeurs supérieures lorsque cette épaisseur augmente. Enfin, il est important de noter que les tailles moyennes des nanocristaux étant de

9,1 ; 10,7 et 13 nm restent très proches de la valeur des épaisseurs des couches actives de SiO déposée qui sont de 8 ; 10 et 12 respectivement. Ces constatations montrent qu'il est possible de faire évoluer la taille des nanocristaux tout en maintenant une distribution en taille étroite. L'épaisseur de la couche de SiO constituera ainsi le levier principal pour moduler la taille des nanocristaux.

3.2.5 Détermination de la concentration optimale de phosphore

Les atomes de dopants phosphore sont incorporés dans les couches de SiO et de SiO_2 par décomposition thermique de cristaux de phosphure de gallium (GaP) contenus dans une cellule d'effusion. Le contrôle de la température de la cellule permet de doser la quantité de dopants incorporée comme nous l'avons déjà montré [15]. À présent que la structure multicouche et la modulation de la taille des cristaux sont bien maîtrisées, il reste à déterminer la concentration optimale de dopants vis-à-vis de la réponse plasmonique. Celle-ci correspond à la concentration de phosphore pour laquelle, à une taille de cristaux donnée et pour une épaisseur de barrière constante, l'amplitude du signal plasmonique est maximale. Le principe consiste à modifier la concentration de phosphore en ajustant la température de la cellule GaP, tout en maintenant fixes les épaisseurs de la couche active et de la barrière. Étant donné le caractère encore incertain de ce paramètre, il est important d'explorer une plage de concentrations suffisamment large, avec des pas fins, pour des besoins de précision sur la valeur de ladite concentration. L'épaisseur de la couche active a été choisie pour correspondre à une valeur déjà étudiée afin de disposer d'un recul sur la structure globale. C'est donc 12 nm qui est la valeur médiane qui sera retenue pour la couche de SiO, et la couche barrière de SiO_2 de 12,5 nm sera maintenue car ayant déjà fait ses preuves.

Spectroscopie d'absorption infrarouge

La spectroscopie d'absorption infrarouge est l'une des techniques adaptées pour mesurer l'absorption des nanocristaux dopés en raison de sa sensibilité et du domaine spectral où la réponse est attendue. Elle permet de sonder les différents modes de vibration présents dans un matériau et, dans ce cas précis, dans les multicouches. Les spectres des couches minces ont été obtenus après soustraction du spectre de référence mesuré sur le substrat de silicium correspondant.

Les contributions communes aux spectres

La figure 3.5 présente les spectres d'absorption infrarouge enregistrés dans les mêmes conditions sur une multicouche contenant environ 0.8 at % de phosphore. Le spectre bleu a été enregistré avant le traitement thermique de la couche et celui en noir a été enregistré après un recuit à 1100 °C pendant un quart d'heure. Les spectres présentent plusieurs contributions communes dont trois pics situés aux

fréquences 460, 808 et 1085 cm^{-1}, pour l'échantillon recuit et très légèrement décalés vers les faibles énergies pour celui non recuit. Ils correspondant respectivement aux modes de balancement, d'élongation symétrique et d'élongation asymétrique d'un groupement Si-O-Si d'un oxyde de silicium [35]. On remarque que la couche une fois recuite présente des pics dont les intensités sont beaucoup plus importantes.

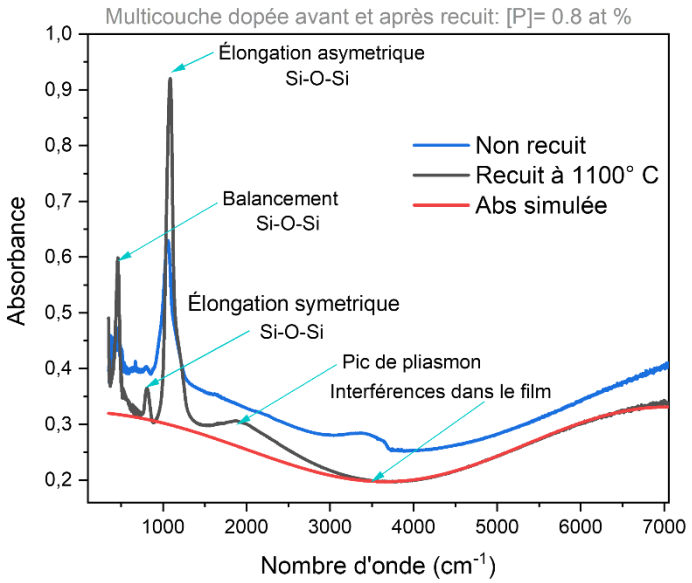


Figure 3.5 : Spectres d'absorption d'une multicouche dopée avec environ 0.8 at %, mesurée avant recuit (en bleu) et après recuit à 1100 °C pendant 15 minutes (en noir), ainsi que l'absorbance due aux interférence (courbe rouge).

Les différences d'intensités sont liées à la différence de quantité de SiO_2 présente dans la couche avant et après qu'elle soit recuite. Lorsque la couche est non recuite (spectre en bleu), on a beaucoup moins d'oxyde SiO_2 qui provient essentiellement de la couche protectrice de 20 nm de (SiO_2) déposée sur le substrat et des couches barrière (SiO_2) qui séparent les différentes couches actives. Au cours du recuit, les couches actives faites de SiO instable donnent par séparation de phase, des agrégats de silicium (nc-Si) et du SiO_2 supplémentaire. La couche ainsi recuite contient plus de groupements Si-O-Si en raison de l'augmentation de SiO_2, ce qui entraîne une augmentation du signal (qui triple quasiment), car l'intensité vibrationnelle est proportionnelle à la quantité de silice présente. Notons toutefois que la relation linéaire entre intensité vibrationnelle et quantité de matière peut être influencée dans ce cas par plusieurs facteurs tels que l'épaisseur de la multicouche qui change après le recuit par densification, et la présence d'autre entités telles que les nc-Si. Une contribution non négligeable à ce changement d'intensité est l'amélioration du réseau de la silice qui se traduit par un resserrement ou une augmentation de la densité des groupements Si-O-Si. La littérature reposte d'ailleurs des augmentations d'intensités de ces pics suite à de simples traitements thermiques de la silice.

L'augmentation de la stœchiométrie en oxygène lors de la transformation du SiO en SiO_2 et la polarité des liaisons Si-O sont responsables du léger décalage vers les hautes fréquences (blueshift) qui survient après le recuit et plus marqué sur le pic d'élongation asymétrique (1085 cm^{-1}). En effet, la plus grande électronégativité de l'oxygène par rapport celle du silicium conduit à l'augmentation de l'énergie de vibration des liaisons Si-O-Si et par conséquent celle des photons susceptibles d'être absorbés en spectroscopie infrarouge [36].

Une autre contribution commune aux deux spectres est la large oscillation (ligne de base) correspondant aux interférences qui apparaissent dans la couche mince lorsqu'elle est traversée par la source excitatrice infrarouge. En effet, lorsqu'une couche mince est éclairée, une partie de la lumière est réfléchie tandis qu'une autre est transmise aux interfaces séparant les milieux de différents indices de réfraction, conformément à la loi de Snell-Descartes. Cela entraîne des parcours différents pour les rayons, générant ainsi une différence de marche (voir figure 3.6).

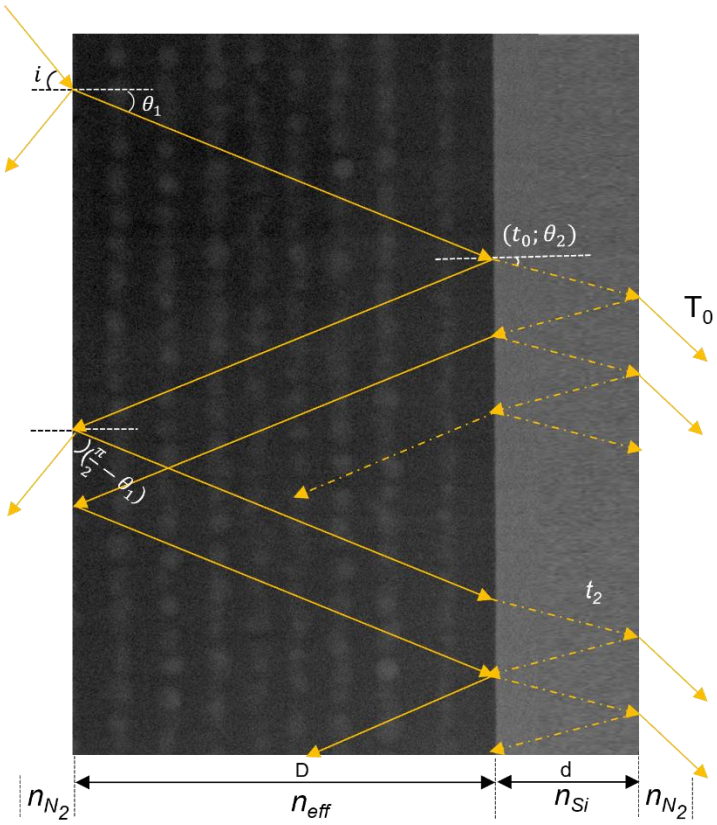


Figure 3.6 : Schéma illustrant le trajet de la lumière à travers une couche dopée et recuite déposée sur un substrat de silicium, dans une atmosphère d'azote.

Dans notre cas la différence de marche totale pour le trajet aller-retour à travers la couche dopée et le substrat est la somme des contributions de chacun des interféromètres dit de Fabry-pérot[37]. Elle s'exprime

par la relation suivante : $\delta = \delta 1 + \delta 2 = 2n_{eff}D\cos\theta_1 + 2n_{Si}d\cos\theta_2$ où D et n_{eff} représentent respectivement l'épaisseur et l'indice effectif de la couche, d et n_{Si} l'épaisseur du substrat de silicium et son indice de réfraction. Puisque l'indice de réfraction de l'air (1,000292) et de l'azote (1,000291) sont très proches et presque égaux à celui du vide, la vitesse de la lumière dans ces milieux est la même [38]. La relation précédente reste ainsi valable en considérant les indices relatifs des milieux par rapport à l'air, au vide ou à l'azote, puisque les mesures ont été effectuées dans une atmosphère d'azote. Le phénomène d'interférence ainsi décrit se manifeste par des oscillations observées sur la ligne de base des spectres.

La courbe rouge de la Figure 3.5 représente les interférences dans la couche mince, calculées à partir des paramètres d'ajustement correspondant aux oscillations du spectre simulé. Bien que les indices des multicouches étudiées restent relativement fixes, les épaisseurs varient d'un échantillon à l'autre, entraînant des modifications des oscillations qui constituent les lignes de base des spectres. Le calcul des interférences pour chaque couche offre la possibilité de soustraire ces oscillations, ce qui permet d'analyser ensuite les spectres sans la contribution des interférences, facilitant ainsi leur comparaison. Le modèle utilisé pour décrire ces interférences est celui de Swanepoel [39]. Dans ce modèle, on considère un faisceau lumineux qui traverse une couche mince d'épaisseur homogène D, caractérisée par un coefficient d'absorption α et un indice complexe $n = n + ik$ où n est l'indice de réfraction et k le coefficient d'extinction. Cette couche est déposée sur un substrat transparent de dimension finie et d'indice de réfraction s, le tout étant placé dans l'air $(n_0 = 1)$, comme illustré à la figure 3.7.

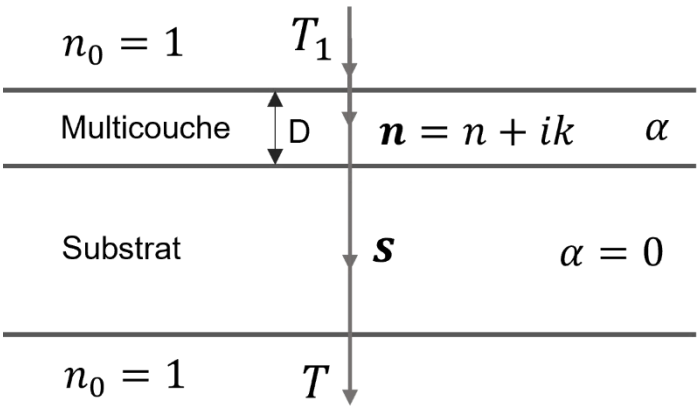


Figure 3.7 : Système d'une couche mince absorbant sur un substrat transparent épais et fini.

Le substrat est supposé transparent et on ne prend donc pas en compte les interférences dans celui-ci. La transmission notée T, est alors décrite par l'expression suivante utilisée pour simuler les oscillations.

$$T = \frac{A'x}{B' - C'x + D'x^2} \quad (1)$$

avec

$$A' = 16s(n^2 + k^2)$$

$$B' = [(n+1)^2 + k^2][(n+1)(n+s^2) + k^2]$$

$$C' = \{[(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - s^2 + k^2) - 2k^2(s^2+1)]2\cos\phi\} +$$

$$\{-k[2(n^2 - s^2 + k^2) + (s^2+1)(n^2 - 1 + k^2)]2\sin\phi\}$$

$$D' = [(n - 1^2) + k^2][(n-1)(n - s^2) + k^2]$$

$$\phi = 4\pi nD/\lambda \; ; \; x = \exp(-\alpha D)$$

La couche mince étant transparente, la lumière n'est pas atténuée lors de son passage à travers celle-ci. Les coefficients d'extinction k et d'absorption $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$ sont nulles.

Dans cette limite, la transmission s'écrit plus simplement comme suit :

$$T = \frac{Ax}{B - Cx\cos\varphi + Dx^2} \quad (2)$$

Où

$$A = 16sn^2$$

$$B = (n+1)^3(n + s^2)$$

$$C = 2(n^2 - 1)(n^2 - s^2)$$

$$D = (n-1)^3(n - s^2)$$

Pour réaliser ces simulations, nous avons utilisé l'indice de réfraction n de la couche mince donné par en gardant les trois premiers termes de la relation de Cauchy, [40] :

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \cdots \quad (3)$$

Pour le substrat de silicium, nous avons utilisé la formule de Sellmeier [41,42] :

$$s^2(\lambda) = 11{,}67316 + \frac{1}{\lambda^2} + \frac{0{,}004482633}{\lambda^2 - 1{,}108205^2} \quad (4)$$

où λ est la longueur d'onde exprimée en nanomètres, A, B, C… des paramètres déterminés par convergence de la courbe d'ajustement et des données expérimentales.

Les contributions propres à chaque spectre

En plus des bandes de balancement et d'élongation symétriques et antisymétriques décrites plus haut, les spectres pré et post-traitement thermique de la figure 3.5 présentent chacun une singularité : une bande d'absorption située à 3540 cm^{-1} sur le spectre bleu et une autre à 2000 cm^{-1} sur le spectre noir. La bande d'absorption située à 3540 cm^{-1} sur le spectre enregistré avant le recuit et absente sur celui enregistré après recuit correspond aux vibrations d'étirement du groupe hydroxyle O-H provenant principalement de l'adsorption d'eau (H_2O) atmosphérique , ce qui conduit à la présence de silanols (Si–OH) à la surface et dans la structure du film [35,43]. Cela se produit fréquemment dans les matériaux comme le SiO_2 qui ont une forte capacité à adsorber l'eau. Cette explication est d'autant plus vraisemblable que la couche en plus d'être essentiellement constituée de SiO et SiO_2 est poreuse avant le recuit, ce qui favorise l'adsorption d'eau. L'augmentation de la température lors du recuit entraîne la rupture de ces liaisons hydroxyles (déshydroxylation) et l'élimination de l'eau sous forme de vapeur, favorisant la densification de la multicouche. C'est ce processus qui explique l'absence de la bande 3540 cm^{-1} sur le spectre enregistré après le recuit à 1100 °C.

La bande située à 2000 cm^{-1} et uniquement présente sur le spectre enregistré après le recuit à 1100 °C pendant 15 minutes correspond à l'absorption des électrons libres confinés dans les nc-Si. Il s'agit du pic de plasmon dont l'intensité et la position spectrale dépendent en partie de la concentration de dopants introduite dans la couche. Les différentes contributions aux spectres d'absorption ayant été clairement identifiées et comprises, il reste à déterminer la concentration de dopants permettant d'obtenir la meilleure amplitude de résonance plasmonique.

La figure 3.8 présente les spectres d'absorption infrarouge de multicouches dopées dont les oscillations des interférences ont été simulées puis soustraites. Il s'agit d'un agrandissement sur la zone montrant les bandes de plasmon. Tous les échantillons sont constitués de 15 doublets de SiO (12 nm) /SiO_2 (12,5 nm) et la température de la cellule GaP pour le dopage a été modifiée entre 760 et 840 °C, avec des incréments fins de 10 °C. L'épaisseur fixe de la barrière de SiO_2 permet à la fois de garantir l'intégrité de la structure et de se soustraire de l'éventuel effet de réservoir précédemment évoqué.

La présence de la résonance de plasmon qui est caractérisée par une bande d'absorption autour de 2000 cm^{-1} n'est claire et mesurable que pour une certaine plage de températures de la cellule de GaP (790-830 °C) et par conséquent de concentration de dopants phosphore. Nos études et analyses montrent que cette plage de concentration s'étend d'environ 0,3 à 1,9 at.% de phosphore. L'étroitesse de la fenêtre de concentration pour laquelle le plasmon existe et est mesurable s'explique par l'atteinte rapide du seuil de solubilité des atomes de phosphore dans le silicium nanocristallin [34].

Aucune signature significative du plasmon n'est détectée pour les températures de cellule inférieures ou égales à 780 °C. Les faibles concentrations de dopants correspondant à ces températures de GaP ne permettent pas de générer suffisamment d'électrons libres au sein des particules de silicium susceptibles d'induire des oscillations collectives mesurable d'où l'absence du plasmon. Les spectres enregistrés montrent également une augmentation de l'amplitude de la résonance plasmon qui s'accompagne d'un léger décalage de la résonance vers le bleu pour des températures de GaP allant de 790 à 820 °C. Le décalage de la résonance vers les hautes fréquences lorsqu'on augmente la température de la cellule GaP et par conséquent la concentration de dopants dans les nc-Si, est dû à l'augmentation de la densité d'électrons libres à mesure que la teneur en phosphore est élevée. Au-delà de 820 °C, la résonance subit une importante diminution d'intensité en se décalant vers le rouge jusqu'à 830 °C avant de complétement disparaitre à 840 °C. la baisse d'intensité du plasmon accompagnée de son décalage vers les fréquences plus faibles puis sa perte sont liées à la diminution du nombre d'électrons libres par unité de volume de nc-Si.

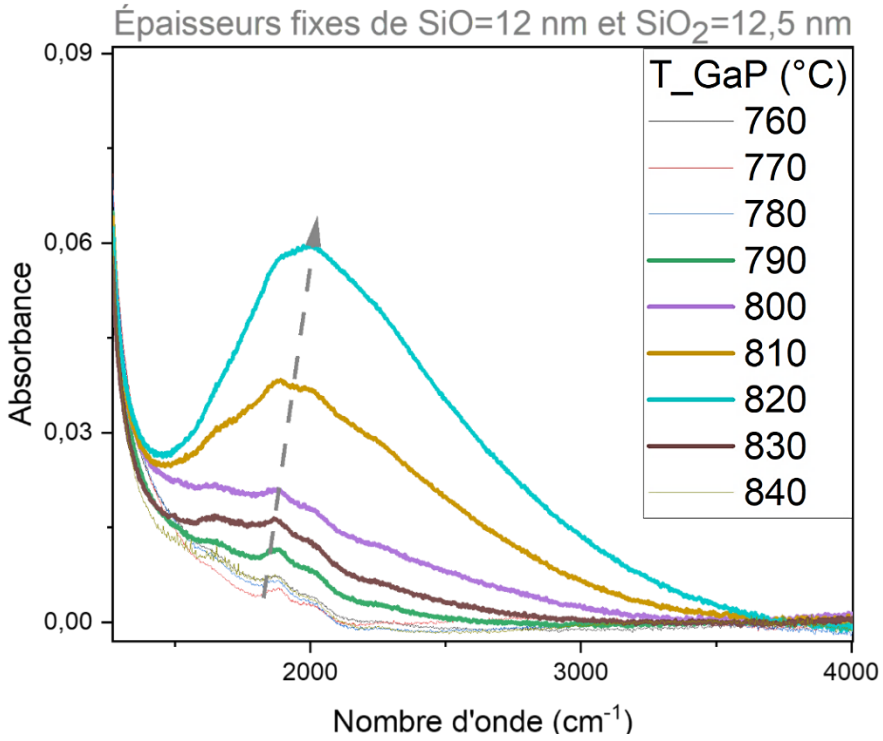


Figure 3.8 Spectres IR corrigés des multicouches SiO (12 nm) /SiO_2 (12,5) nm avec des teneurs en phosphore différentes, après un recuit à 1100 °C pendant 15 minutes.

La diminution du nombre d'électrons libres dans ce cas s'explique d'abord par la formation d'agrégats constitués de quelques atomes de phosphore inactifs, puis de nanoparticules d'alliages de type SiP_x, favorisée par l'importante teneur en phosphore [34]. Les deux processus ne favorisant pas la génération de

porteurs libres, conduisent à la diminution puis à la perte du plasmon à mesure que l'on se rapproche du seuil de solubilité du phosphore dans les nc-Si.

Cette autre étape de notre démarche permet finalement de conclure que la température idéale de la cellule de d'effusion de GaP pour une amplitude maximale de la résonance plasmonique est d'environ 820 °C, ce qui correspond à une concentration de phosphore dans la couche mince d'environ 1 at.% conformément à nos analyses [34]. Cette concentration appartient par ailleurs au domaine des concentrations pour lequel la séparation de phase SiO est améliorée par le phosphore, ce qui conduirait à une meilleure croissance et à une cristallisation optimale des cristaux de silicium.

3.3 Influence de la taille des nanocristaux sur le plasmon

Dans les études précédentes, nous avons montré que, dans le cas de multicouches 10/6, l'augmentation de la concentration de phosphore provoque une augmentation de la taille des nanocristaux de silicium avec une perte du caractère multicouche. Nous avons donc fait varier l'épaisseur de la couche tampon pour conclure qu'une barrière de 12,5 nm permettait de conserver cette structure multicouche, puis nous avons vérifié qu'avec cette épaisseur de barrière, la taille des nanocristaux correspondait bien à l'épaisseur de la couche de SiO. Nous sommes donc capables de fabriquer des systèmes modèles c'est-à-dire des multicouches avec des nanocristaux de silicium de taille parfaitement contrôlée. Une dernière étude nous a permis de déterminer la concentration optimale de phosphore conduisant à une intensité maximale des plasmons. l'étude de l'effet de la taille des nc-Si sur la réponse plasmonique dans les particules de silicium dopées peut désormais être menée de manière efficace. Pour cela, la concentration de dopants et l'épaisseur de la couche barrière sont respectivement maintenues à 0,9 at.% et 12,5 nm pour toutes les multicouches et l'épaisseur de la couche active qui est représentative de la taille des nc-Si comme nous l'avons démontré est variée entre 7 et 16 nm. La modulation de l'épaisseur de la couche active de SiO permettra donc de faire évoluer la taille des nc-Si.

3.3.1 Spectroscopie d'absorption infrarouge

Les spectres d'absorption présentés dans cette partie ont, comme les précédents, étés obtenus à l'aide d'un spectromètre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Les expériences ont été réalisées avec un spectromètre Nicolet 6700 ThermoFisher, sous un flux d'azote dans la cavité de l'échantillon afin d'éviter les bandes d'absorption atmosphériques. Le spectre de référence du substrat de silicium a été systématiquement soustrait pour obtenir les spectres caractéristiques des multicouches. Les spectres d'absorption infrarouges présentés sur la figure 3.9 correspondent à des multicouches SiO/SiO_2

élaborées avec une barrière fixe de SiO_2=12,5 nm, une cellule de GaP chauffée à 800 °C et des couches actives de SiO d'épaisseurs croissantes : 7, 8, 8,5, 9, 10, 12, 14 et 16 nm. La stabilisation de la cellule de GaP à 800 °C de température a permis d'obtenir un dopage homogène d'environ 0,9 at.% de phosphore pour l'ensemble des couches. Sur la figure 3.9 les spectres en noir correspondent aux mesures expérimentales et mettent en évidence tous les pics vibrationnels caractéristiques de la silice, ainsi qu'une bande d'absorption plasmonique qui évolue avec l'épaisseur de SiO. On observe également des oscillations de la ligne de base, dont les variations sont liées aux changements d'épaisseur globale des couches, l'indice de réfraction effectif restant relativement constant pour l'ensemble des échantillons. Les variations d'oscillations pouvant interférer avec l'analyse qualitative et comparative des plasmons, le modèle de Swanepoel précédemment présenté est utilisé pour la simulation. La plage spectrale retenue pour la convergence des paramètres d'ajustement est de 3500 à 7500 cm^{-1}, avant une extrapolation sur l'ensemble du domaine de mesure. Les oscillations ainsi simulées sont recalculées et représentées en rouge. La simulation en question se fait en ajustant les paramètres A, B et C de l'indice de réfraction n tel que décrit par la relation de Cauchy (équation 2) et l'épaisseur D de la multicouche. Le modèle tient également compte de la transmission T_s du substrat seul, qui peut être déterminée à partir des équations de Fresnel, en considérant l'incidence normale d'un faisceau à l'interface air/substrat.

$$T_S = \frac{2S}{S^2 + 1} = 0{,}538 \tag{5}$$

où $S = 3{,}42$ est l'indice du substrat de silicium défini par l'équation (3) pour $\lambda = 5\mu m$. T_S est maintenu constant au cours de l'ajustement, et l'épaisseur totale est soit fixée à la valeur mesurée en microscopie, soit à la valeur théorique. Les paramètres de l'indice de réfraction sont convenablement initialisés puis itérés jusqu'à la convergence de la courbe d'ajustement. La validité de la valeur de n obtenue dépend de son ordre de grandeur et de son évolution par rapport à aux proportions de SiO et de SiO_2 déposées. Le tableau ci-dessous présente les indices effectifs des multicouches pour les différentes épaisseurs théoriques totales de SiO déposées.

Épaisseur de SiO déposée (nm)	140	160	170	180	200	210
Indice effectif	1,71	1,77	1,74	1,81	1,83	1,84

Tableau 1 : Évolution de l'indice effectif en fonction de l'épaisseur totale de SiO déposée

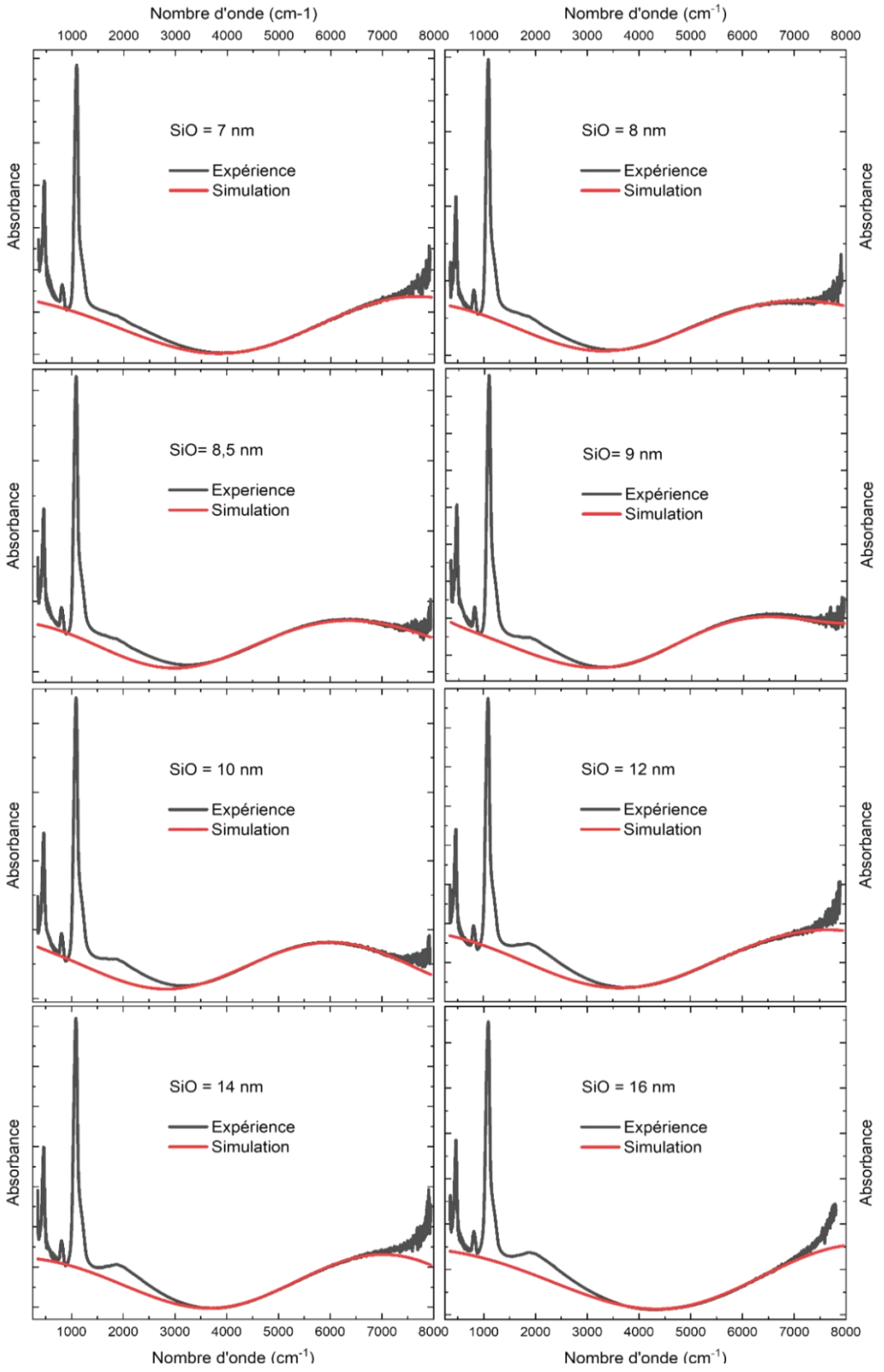


Figure : 3.9 Spectres IR de multicouches uniformément dopées, recuites à 1100 °C pendant 15 minutes et dont les épaisseurs de couches actives sont de 7, 8, 8,5, 9, 10, 12, 14 et 16 nm. Les courbes rouges représentent les simulations des interférences.

L'indice est gouverné par les quantités de silice et de silicium présentes dans les couches. Sa valeur se situe ainsi entre celle de l'indice de la silice (≈ 1,47) et celle du silicium (≈ 3,43). La proportion de silice étant supérieure dans toutes les couches à celle du silicium, l'indice effectif se rapproche fortement de celui de la silice, comme dans le cas du barycentre de points différemment pondérés. Toutefois, on observe une augmentation quasi monotone de cet indice avec l'épaisseur de SiO déposée. En effet, à mesure que la fraction de silicium croît, l'indice tend progressivement vers celui du silicium.

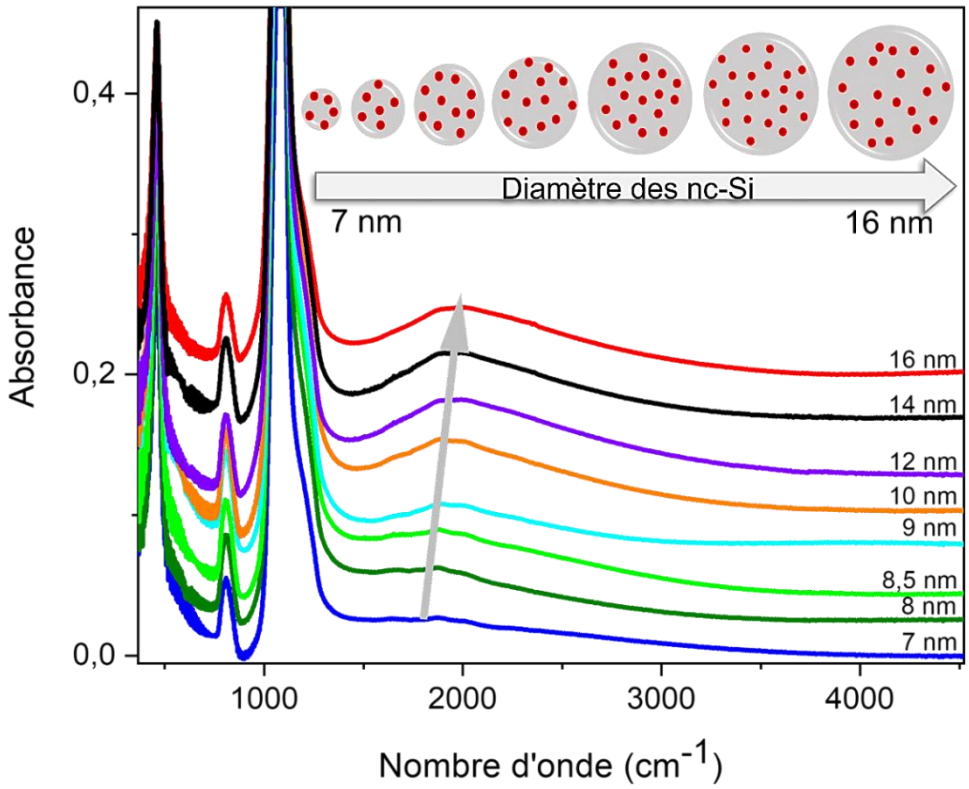


Figure 3.10 : Spectres IR corrigés et normalisés, montrant l'évolution de la réponse plasmonique en fonction de l'épaisseur de SiO déposée.

La figure 3.10 correspond aux spectres de la figure 3.9, corrigés et normalisés par rapport à l'épaisseur totale de SiO déposée pour chaque multicouche. L'agrandissement de la plage spectrale d'intérêt fait apparaître une évolution claire de la résonance plasmonique avec l'épaisseur de la couche de SiO qui, comme nous l'avons démontré plus haut, est représentative du diamètre des nc-Si.

Les spectres révèlent une augmentation significative de l'amplitude de la résonance et une diminution de sa largeur à mi-hauteur à mesure que le diamètre des nanocristaux augmente, ainsi qu'un décalage notable vers des nombres d'onde élevés (blueshift). Ces observations auraient pu être expliquées, comme le suggèrent les études menées sur des particules métalliques (plasmoniques), par l'apparition de modes multipolaires avec l'évolution de la taille des nc-Si. Cependant, l'évolution observée ici est contraire à celle

relevée dans le cas de particules métalliques telles que l'or et l'argent, dont la densité d'électrons libres ne change pas. En effet, pour ces nanoparticules métalliques, l'augmentation de la taille induit un décalage de la résonance plasmonique vers des énergies plus faibles (redshift), principalement en raison de l'activation de modes multipolaires d'ordre supérieur. En général, pour de très petites particules métalliques, la réponse optique est dominée par le mode dipolaire, caractérisé par une oscillation uniforme des électrons libres, conduisant à une résonance plasmonique à une énergie bien définie. À mesure que la taille augmente, le champ électromagnétique incident subit des déphasages à l'intérieur du volume de la particule, ce qui entraîne une non-uniformité de la polarisation. En effet, les densités de porteurs y étant plus élevées, les longueurs d'onde de résonance sont plus courtes. Le champ incident n'est par conséquent plus quasi statique pour de grosses particules à ladite résonance. Les effets retardés favorisent alors l'apparition de modes multipolaires qui oscillent à des énergies inférieures au mode dipolaire principal et présentent des facteurs de qualité moindres.

Les amplitudes de la résonance de l'or et de l'argent expriment, dans certaines plages de diamètres, une évolution similaire à celle observée ici avec les nc-Si dopés. On note alors au cours de l'augmentation du diamètre (dans une certaine plage) une hausse de l'intensité du plasmon en raison de l'augmentation de la section efficace de diffusion (régime de Rayleigh) qui amplifie l'oscillation des électrons. Le maximum est dans ce cas atteint à un diamètre intermédiaire, résultant d'un compromis entre plusieurs effets qui évoluent avec la taille. Pour des tailles encore plus grandes, l'augmentation de l'amortissement radiatif et l'excitation de modes multipolaires moins efficacement couplés que le mode dipolaire entraînent une diminution de l'intensité [1,2,44,45].

En revanche, dans le cas d'un semi-conducteur fortement dopé, les comportements observés peuvent en partie s'expliquer par l'augmentation de la section efficace de diffusion due à la taille, mais surtout par l'évolution du champ local dans les nanocristaux, causée par le changement de la densité de porteurs libres.

Dans notre étude, les dopants étant répartis de façon homogène dans les nc-Si avec la même concentration volumique, le seul paramètre variable pour les nc-Si est leur volume. Ainsi, les évolutions d'amplitude, du facteur de qualité et de la fréquence de résonance du plasmon sont nécessairement liées à la variation du volume des nc-Si.

Étant donné que les nc-Si étudiés n'excèdent pas 20 nm et que leur excitation se fait entre λ=28,5 μm et λ=1.25 μm, l'activation de modes complexes (quadrupolaires, octupolaires, etc.) n'est pas envisageable, du fait de l'invariance du champ électromagnétique incident dans le volume des nanocristaux.

L'évolution de la position spectrale et de la largeur à mi-hauteur du plasmon ne sauraient donc être liées

à l'activation éventuelle de modes d'ordres supérieurs, d'autant plus que cette évolution se fait non seulement dans un sens opposé à celui attendu, mais surtout que ces modes sont assurément inexistants. En revanche, l'augmentation de l'amplitude du signal pourrait bien être en partie expliquée par l'accroissement de la taille des nanocristaux via l'augmentation de la section efficace de diffusion.
L'augmentation de la fréquence de résonance avec le diamètre des nc-Si pourrait être entièrement attribuée à l'augmentation de la densité de porteurs libres avec la taille des nanocristaux, compte tenu de la relation existant entre la fréquence plasmonique et la densité électronique. Cette supposée évolution de la densité électronique pourrait également expliquer au moins en partie l'augmentation de l'intensité de la résonance, car une densité de porteurs plus élevée entraîne une amplification de la polarisation du matériau et donc une résonance plus intense. Cette interprétation est la plus pertinente et cohérente avec l'évolution attendue de la densité de porteurs dans des nanocristaux semi-conducteurs dopés de manière homogène à mesure que leur taille augmente. En réalité, plusieurs études rapportent que la densité des électrons libres, voire leur mobilité dans un semi-conducteur dopé, dépend de la taille caractéristique des objets dopés. Ceci serait lié à l'existence d'un gradient d'énergie d'ionisation des dopants dans le volume de la nanostructure hôte [18–20,22].

3.3.2 Modélisation de la réponse plasmonique

Afin d'établir l'existence d'une évolution de la densité d'électrons libres et de leur mobilité avec l'augmentation du diamètre des nc-Si, il est nécessaire de les déterminer pour chaque taille caractéristique de nanocristaux. La théorie de Mie, développée au chapitre 1, permet de simuler les bandes d'absorption plasmonique corrigées des interférences. Dans l'approximation dipolaire électrique (ou quasi-statique), valable lorsque le diamètre $2R$ de la particule est bien inférieur à la longueur d'onde incidente, la section efficace d'absorption de Mie s'écrit :

$$\sigma_{abs}(\omega) = \frac{8\pi^2 \omega R^3 \sqrt{\varepsilon_m}}{c} \mathrm{Im}\left[\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m}\right] \quad (6)$$

où c et ω sont respectivement la célérité de la lumière dans le vide et la fréquence de l'onde incidente, et $\varepsilon_m = 3.9$, la constante diélectrique du milieu environnant, ici constitué de silice. La fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ des nanocristaux de silicium dopé est déterminée par le modèle de Drude et s'exprime comme suit.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma} \quad (7)$$

où $\varepsilon_\infty = 11.7$ représente la constante diélectrique haute fréquence des nc-Si, ω_p et Γ correspondant respectivement à la fréquence de plasma du silicium massif et à la fréquence de collision des électrons avec les phonons.

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{m^*\varepsilon_0}} \tag{8}$$

$$\Gamma = \frac{e}{m^*\mu} \tag{9}$$

où N est la densité électronique, $m^* = 0{,}3\ m_0$ représente la masse effective de l'électron dans le silicium, m_0 sa masse dans le vide, e la charge élémentaire et ε_0 la permittivité diélectrique du vide [46]. L'énergie moyenne du plasmon, qui correspond par ailleurs à la fréquence du maximum de son pic d'absorption, est donnée par :

$$\hbar\omega_{sp} = \hbar\sqrt{\frac{Ne^2}{m^*\varepsilon_0(\varepsilon_\infty + 2\varepsilon_m)}} \tag{10}$$

La figure 3.11 présente les résultats des simulations, par la théorie de Mie, de la bande plasmonique pour différentes tailles de nc-Si. Les spectres en traits noirs continus correspondent aux mesures expérimentales issues de la figure 3.10, après soustraction des interférences, tandis que les courbes en traits rouges discontinus représentent l'absorption théorique. L'ajustement repose sur la convergence de la fréquence de plasma, liée à la densité N des électrons libres présents dans les cristaux, ainsi que sur la fréquence de collision Γ, dont dépend la mobilité μ des électrons. Le meilleur ajustement permet ainsi d'extraire ces deux paramètres clés à partir des relations suivantes :

$$N = \omega_{sp}^2 \frac{m^*\varepsilon_0(\varepsilon_\infty + 2\varepsilon_m)}{e^2} \tag{11}$$

$$\mu = \frac{e}{m^*\Gamma} \tag{12}$$

Le nombre de nc-Si n'étant pas connu, le rayon est fixé à 10 nm lors de la simulation afin d'isoler son effet sur l'absorption, en raison de la relation de proportionnalité existant entre la section efficace d'absorption et R^3, et de son incidence sur l'amplitude de la résonance. Les courbes ajustées montrent que les résultats expérimentaux s'accordent bien avec le modèle théorique utilisé, aussi bien pour les résonances les plus marquées que pour les plus faibles.

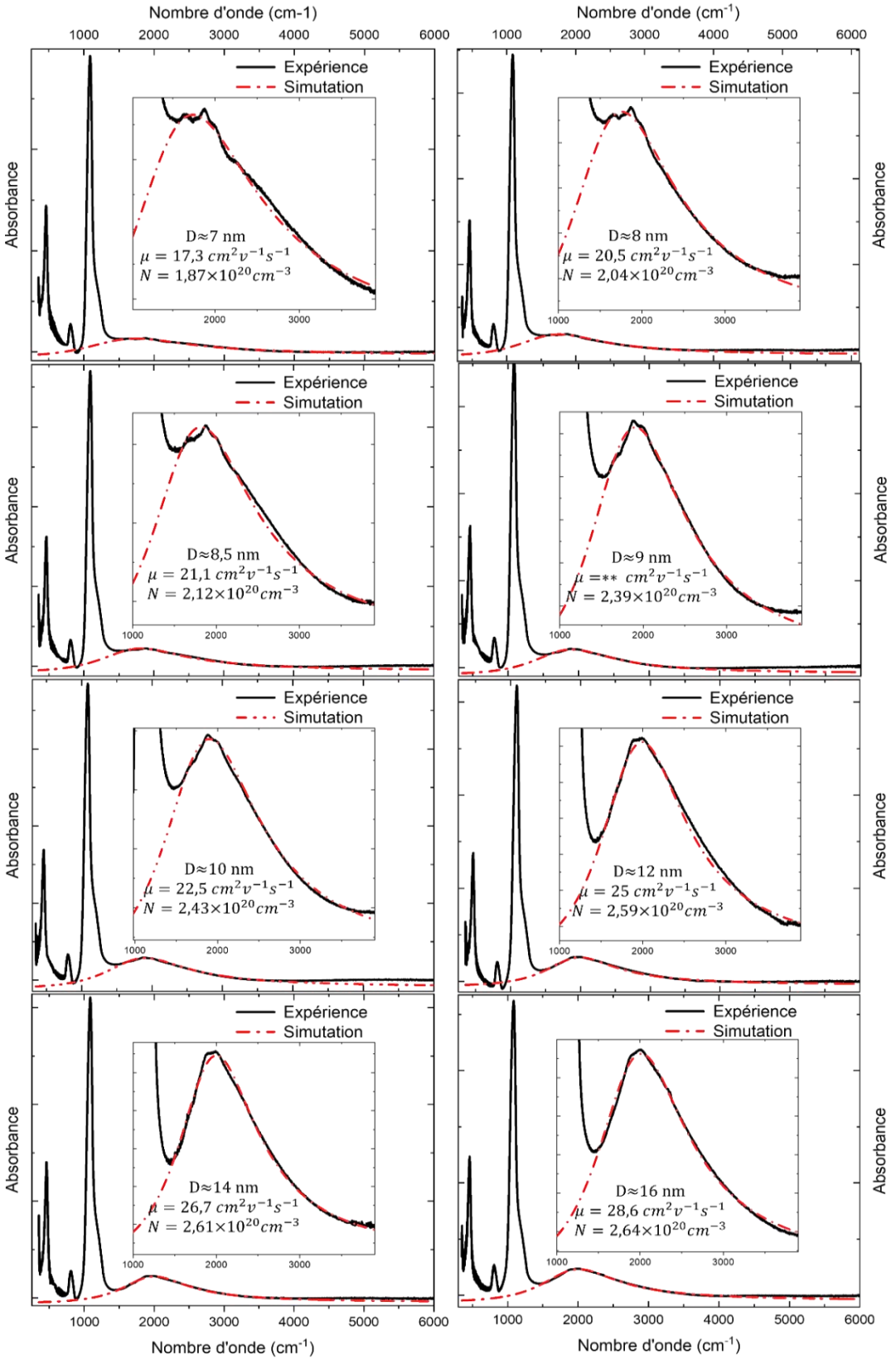


Figure 3.11 Résultats des simulations de la bande plasmonique par la théorie de Mie couplée au modèle de Drude pour différents diamètres de nanocristaux de silicium.

e_{SiO}(nm)	7	8	8,5	9	10	12	14	16
$\omega_p \times 10^{15}$ (rad/s)	1,409	1,443	1,498	1,585	1,600	1,657	1,663	1,673
$\Gamma \times 10^{14}$ (rad/s)	3,38	2,86	2,78	2,59	2,61	2,34	2,19	2,04

Tableau 2 : Paramètres obtenus à la convergence de la courbe d'ajustement décrite par la section efficace d'absorption de Mie (équation (5)), avec les spectres expérimentaux pour les différentes épaisseurs de SiO déposées.

Les densités d'électrons libres obtenues à partir des ajustements sont deux à trois ordres de grandeur inférieures à celles des matériaux métalliques plasmoniques conventionnels, dont les fréquences de résonance, pour des particules de forme similaire, se situent dans le visible pour les plus communs (comme pour l'or et l'argent) ou dans l'ultraviolet (comme pour l'aluminium, le tungstène, le magnésium, le palladium, etc.)[47]. Ces faibles densités de porteurs, bien qu'elles évoluent avec la taille des nanocristaux, restent cohérentes avec les prédictions théoriques selon lesquelles les semi-conducteurs dégénérés présentent des fréquences de résonance dans l'infrarouge moyen, lointain, et dans une partie de l'infrarouge proche comme l'illustre la figure 3.12 [6].

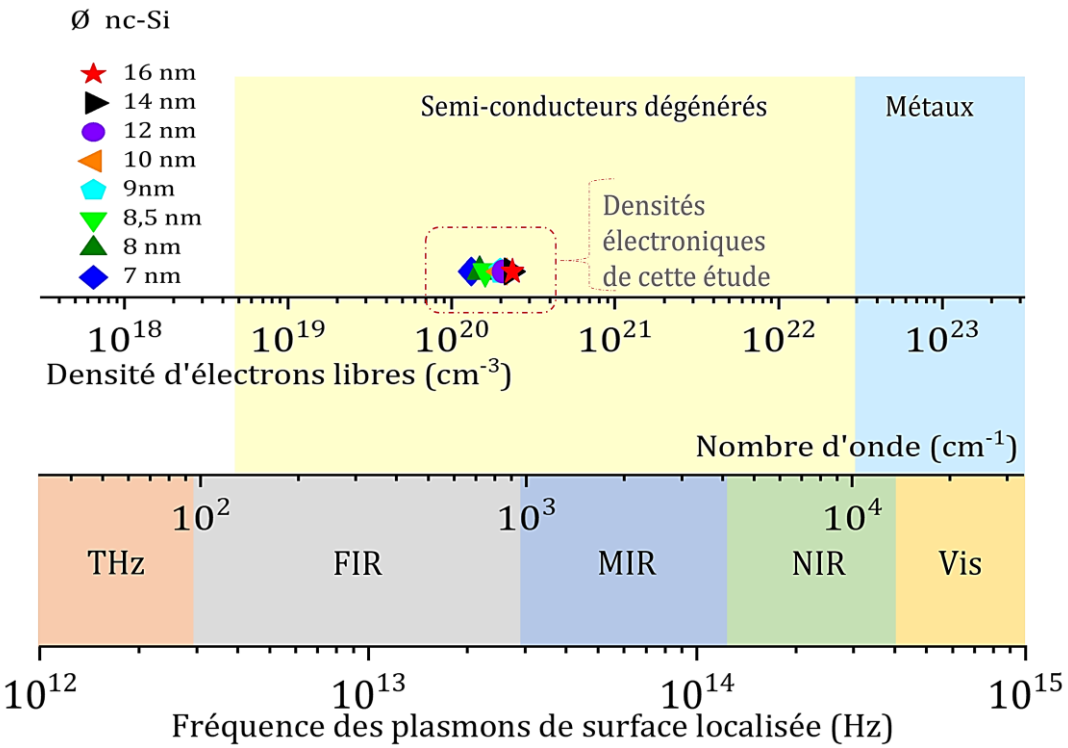


Figure 3.12 : Énergie caractéristique des plasmons et densités électroniques correspondantes pour différents types de matériaux [6]. Les densités électroniques obtenues dans cette étude sont également représentées sur le schéma.

Par ailleurs, l'utilisation de la position spectrale du maximum d'absorption plasmonique comme fréquence propre permet de retrouver les mêmes densités de porteurs libres que celles obtenues en simulant l'intégralité du pic de plasmon, à une erreur relative près de l'ordre de 10^{-2}, en partie attribuable à l'incertitude de lecture de la position du maximum de résonance. La concordance de valeurs montre que les équations (5) et (9) permettent toutes deux de déterminer proprement la densité électronique via des procédés différents mais découlant de la théorie de Mie.

Les points de la figure 3.12 représentent les valeurs de densité électroniques extraites dans cette étude, en comparaison avec les données issues de la littérature [6]. Les densités de porteurs correspondent bien à celles attendues pour des semi-conducteurs fortement dopés. Elles permettent de générer des résonances dans une partie du spectre des ondes électromagnétiques non accessible par les métaux, en occurrence ici, à la limite du moyen et lointain infrarouge.

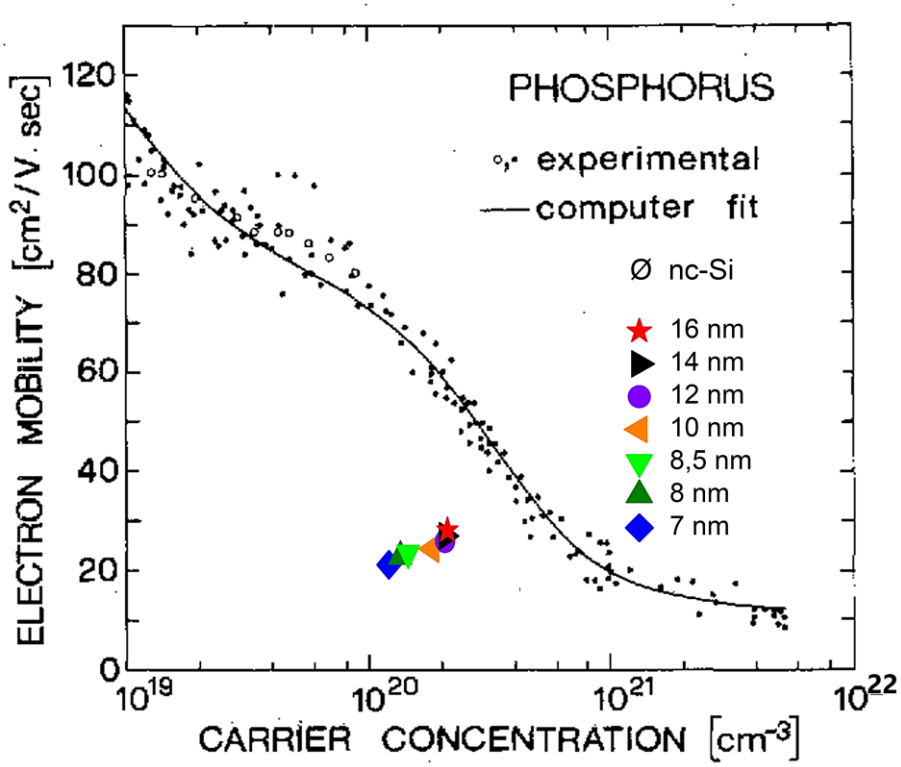


Figure 3.13 : Mobilité des électrons dans le silicium massif dopé en fonction de la densité d'électrons (d'après Massetti). libres. Les mobilités obtenues dans cette étude sont également représentées sur le graphe.

Le modèle permet également de caractériser la facilité avec laquelle les électrons se déplacent dans les nc-Si, à travers la mobilité électronique. les relations de Caughey-Thomas et de Massetti estiment, pour une densité de porteurs de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} dans du silicium massif, comme tel est le cas ici, une

mobilité autour de 60 $cm^2V^{-1}s^{-1}$. Notons toutefois qu'il convient de se servir de celle de Massetti, plus précise pour décrire les systèmes fortement dopés comme celui étudié ici. Les valeurs théoriques calculées à partir de la relation de Massetti correspondant bien aux résultats expérimentaux disponibles dans la littérature [48].

La figure 3.13 présente les valeurs de mobilité extraites pour différents diamètres de nc-Si, en comparaison avec les valeurs de la littérature données pour le silicium massif dopé avec du phosphore. Bien que la mobilité augmente avec la taille des nanocristaux, elle reste deux à trois fois inférieure à celle déterminée expérimentalement (représentée par les pointillés noirs) ainsi qu'à celle du modèle de Massetti (courbe noire continue) en fonction de la concentration de porteurs.
Cette différence peut être en partie attribuée à la présence d'atomes de phosphore inactifs dans les nanocristaux, jouant le rôle de défauts qui réduisent la mobilité, mais aussi au fait que les porteurs sont confinés dans des cristaux nanométriques, contrairement aux données de comparaison (mobilités), issues du silicium massif. On observe par ailleurs une augmentation de la mobilité avec la quantité de porteurs libres. Cette évolution contraire à celle connue dans le Si massif se justifie par l'augmentation de la taille des nc-Si et par conséquent du temps de diffusion des électrons à la surface de ces derniers. Cela révèle par ailleurs la prédominance de la diffusion aux interfaces nc-Si/matrice de silice, devant le mécanisme de diffusion de porteurs par les impuretés.

3.3.3 Influence de la taille des nanocristaux sur l'activation des dopants

Des études telles que celles menées par Xiaobo Chen et Wei He établissent formellement un lien entre l'efficacité du dopage de nc-Si au phosphore et la taille de ces derniers[20,49]. Une analyse plus approfondie de leurs travaux montre qu'il s'agit davantage du type de sites occupés par les atomes de phosphore et de leur position au sein du nanocristal qu'ils dopent que de la taille à proprement parler. Chen montre clairement que la substitution d'un atome de silicium par un atome de phosphore dans un nc-Si conduit à la formation de liaisons Si–P dont les longueurs sont systématiquement supérieures à celles observées dans le silicium massif dopé (2,35 Å). Cet étirement des liaisons, susceptible d'aller jusqu'à entraîner leur rupture, conduit à une augmentation de leur longueur qui atteint au moins 2,74 Å, soit une augmentation de 5,1 %, lorsque la substitution a lieu au centre du nanocristal. À mesure que l'atome de silicium remplacé se rapproche de la surface du cristal, l'étirement s'amplifie en raison de l'environnement diélectrique qui est modifié par la matrice. Il peut alors atteindre une augmentation de 87 % pour des atomes substitués en périphérie du nanocristal. Même très faible, l'étirement de liaison a pour effet d'introduire des niveaux

d'énergie profonds dans le gap du silicium, ce qui rend difficile l'activation des dopants à température ambiante.

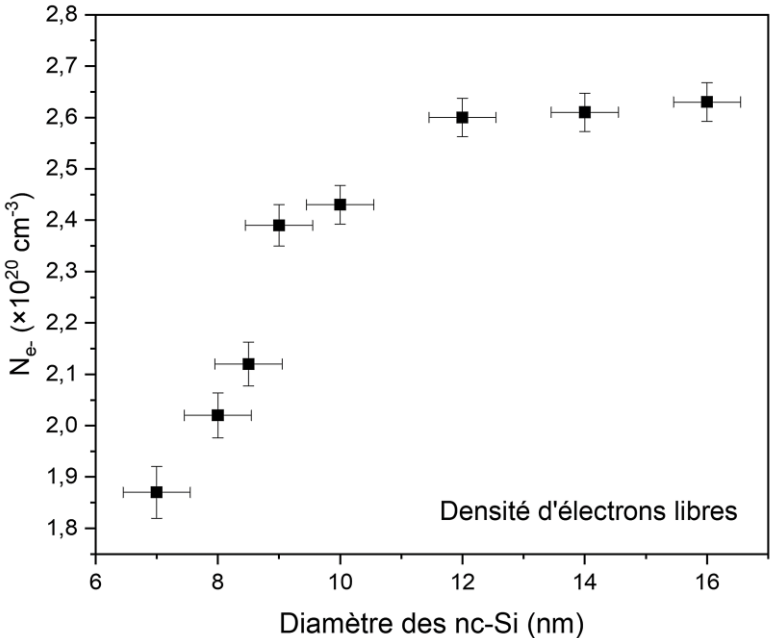


Figure 3.14 : Evolution de la densité électronique dans les nanocristaux uniformément dopés en fonction du diamètre.

La figure 3.14 présente les densités d'électrons libres extraites grâce aux simulations basées sur la théorie de Mie. On y voit l'évolution de la densité électronique avec le diamètre des nanocristaux de silicium qui, comme nous l'avons déjà démontré, contiennent la même quantité de dopants quasiment uniformément répartis en volume [15].

Dans de telles conditions, il est attendu que le nombre d'électrons libres par unité de volume qui, rappelons-le, provient de l'ionisation des atomes de dopants, reste relativement fixe. L'évolution montre cependant une importante augmentation de cette densité d'électrons libre avec la taille moyenne des nc-Si, ce qui implique un taux d'ionisation de dopants croissant avec l'augmentation du diamètre des cristaux. En réalité, comme nous l'avons présenté plus haut, l'activation d'un atome de dopant phosphore dépend essentiellement de sa position au sein du cristal qu'il dope. Lorsque ce dernier est situé au centre du nanocristal, c'est-à-dire loin de la surface, le niveau d'énergie crée par le dopant dans la bande interdite du silicium est peu profond et requiert dès lors peu d'énergie pour l'activation du dopant en question. Le comportement est très proche de celui du Si massif avec une énergie d'ionisation de l'ordre de 45 meV. Ce type d'insertion génère donc facilement à température ambiante des électrons libres qui contribuent à l'oscillation collective plasmon.

À mesure que le dopant introduit se positionne loin du centre du nanocristal ou bien près de sa surface,

où l'environnement diélectrique effectif est modifié par la matrice qui l'entoure, les niveaux d'énergie introduits dans le gap sont de plus en plus profonds, rendant l'activation quasiment impossible à température ambiante. De tels dopants à température ambiante restent majoritairement inactifs, il n'y a donc pas génération d'électrons de conduction.

Dans les plus petits cristaux de notre système, la quasi-totalité des atomes de phosphore sont suffisamment près de la surface pour rester inactifs en raison de l'importante énergie nécessaire à leur d'ionisation. Il en résulte une faible densité de porteurs libres.

À mesure que le diamètre des cristaux augmente, un nombre croissant d'atomes de phosphore se retrouvent dans le volume de la particule, suffisamment éloignés de de la surface pour être ionisés à température ambiante. Cela conduit à une augmentation du nombre d'électrons libres d'où l'augmentation significative de la densité d'électronique avec le diamètre des nc-Si.

L'évolution de la densité électronique présente par ailleurs une saturation pour des diamètres supérieurs à 12 nm. En réalité, lorsque le diamètre des cristaux augmente entre 7 et 12 nm, l'énergie d'ionisation de dopants diminue progressivement pour une position fixe donnée par rapport au centre du nc-Si en même temps que la zone d'activation par rapport au centre du cristal s'étend. Il peut même alors se créer une zone autour du centre du cristal où l'énergie d'ionisation est le plus petit possible en raison de l'éloignement des dopants s'y trouvant par rapport à la surface. Malgré l'accroissement du diamètre, le nombre de dopants phosphore par unité de volume de nc-Si reste le même mais, l'activation se fait plus efficacement. On assiste à une importante augmentation de la densité électronique qui passe de $1{,}8\times10^{20}$ à $2{,}60\times10^{20}\,cm^{-3}$ lorsque le diamètre passe de 7 à 12 nm.

Pour des diamètres supérieurs à 12 mn, la zone d'activation par rapport au centre continue de s'étendre. On aboutit finalement à une situation où la proportion d'atomes de phosphore situés près de la surface (atomes inactifs) est faible devant celle contenue dans le volume de la nanoparticule devenue suffisamment grande. Le taux d'activation de dopants n'est donc plus fortement modifié. En d'autres termes, outre la couronne fixe proche de la surface dans laquelle l'énergie nécessaire pour ioniser les dopants est trop importante pour conduire à la génération d'électrons libres à température ambiante, l'augmentation du diamètre à partir du seuil de 12 nm crée dans le reste du volume de la particule un environnement favorable à l'activation et comparable à celui du silicium massif en termes d'énergie requise pour l'ionisation des atomes de phosphore, qui est minimale et d'environ 45 mev [50]. À ce stade, Le taux d'activation ou d'ionisation de dopants stagne et la densité électronique exprime un comportement asymptotique, passant de $2{,}60\times10^{20}$ à $2{,}64\times10^{20}\,cm^{-3}$ lorsque le diamètre des nc-Si passe de 12 à 16 nm.

3.3.4 Diffusion de plasmons aux interfaces des nanocristaux

L'interaction du nuage électronique avec l'interface du nanocristal dans lequel il est confiné influence nécessairement son comportement global. Cet échange d'énergie se traduit par un amortissement de la résonance plasmonique, observable par spectroscopie. La manifestation spectroscopique de cet effet s'exprime par une modification de la largeur à mi-hauteur du pic plasmonique, ou du facteur de qualité de la résonance qui, comme nous le verrons plus loin, reflète la mobilité des électrons confinés. La diffusion du plasmon aux interfaces des nc-Si pourrait également contribuer au décalage spectral du pic de résonance plasmonique et donc de sa fréquence. La réduction de la fréquence du plasmon avec la diminution du diamètre des nc-Si ne serait donc plus exclusivement attribuée à l'activation de dopants. Il convient par conséquent, à ce niveau, d'évaluer l'impact de la diffusion du plasmon à l'interface avec la matrice de SiO_2 tant bien sur la fréquence que sur la largeur à mi-hauteur de la résonance.

S'il est intuitif de concevoir que les collisions répétées des électrons avec l'interface des cristaux puissent conduire à un amortissement de la résonance, leurs incidences sur la fréquence est moins simple. Cela est d'autant plus difficile à appréhender que la fréquence de résonance, dans un environnement donné, dépend presque exclusivement du nombre d'électrons libre par unité de volume. Et pourtant, une importante diffusion est bien susceptible d'entraîner un changement de l'énergie du plasmon. En effet, l'expression de la fréquence de plasmon établie par l'équation (8) et très largement utilisée ne tient pas complètement compte d'un terme de diffusion globale (diffusion par les phonons et aux interfaces des nc-Si) dont l'impact serait à priori négligeable. La fréquence exacte est en réalité donnée par :

$$\omega_{sp} = \sqrt{\frac{Ne^2}{m^*\varepsilon_0(\varepsilon_\infty + 2\varepsilon_m)} - \Gamma^2} = \sqrt{\omega_{sp_0}^2 - \Gamma^2} \qquad (13)$$

où ω_{sp_0} est la fréquence initiale du plasmon établie à l'équation (9) et $\Gamma = \Gamma_{massif} + \Gamma_{nc}$, la fréquence totale de collision des électrons avec les phonons intrinsèques (massif) et l'interface des nc-Si. Dans le silicium massif, le mouvement des électrons est principalement entravé par leur interaction avec les modes de vibration du réseau cristallin (phonons), la fréquence de collision Γ est alors faible devant ω_{sp_0}. Lorsqu'ils sont confinés, comme c'est le cas ici, leur mobilité est davantage limitée par le volume restreint dans lequel ils évoluent. Les collisions aux interfaces deviennent alors prépondérantes, d'autant plus que la taille de la structure hôte est faible. Dans ce contexte, il n'est pas exclu que le décalage de la bande plasmonique vers des fréquences plus faibles (redshift) observé lorsque la taille des nanocristaux diminue soit lié à l'augmentation du taux de collisions électroniques, notamment aux interfaces.

La figure 3.15 présente les modifications de la résonance induites par le taux de collision Γ d'une part (3.15a) et la densité électronique N via ω_{sp_0} d'autre part (3.15b).

Les spectres ont été obtenus par modélisation à partir de la théorie de Mie en faisant varier pour chacune des figures le paramètre Γ à ω_{sp_0} fixe et ω_{sp_0} à fréquence de collision Γ fixe.

Pour la figure 3.15a, la densité électronique est choisie de façon à correspondre à la plus faible que nous avons extraite parmi nos échantillons et égale à $1{,}87\times10^{20}$ cm^{-1}, soit une fréquence $\omega_{sp_0} = 2{,}245\times10^{5}$ GHz. Le taux de collision quant à lui est varié entre $2{,}04\times10^{14}$ et $3{,}38\times10^{14}$ rad/s et prend à chaque fois une valeur correspondante à celle que nous avons pu extraire de nos échantillons, $2{,}04\times10^{14}$ correspondants à un diamètre de 16 nm et $3{,}38\times10^{14}$ à 7 nm.

L'évolution de la valeur de Γ avec le diamètre nous informe que la diffusion est effectivement plus importante dans les petits cristaux en raison de leur taille réduite. L'augmentation de Γ provoque une baisse d'intensité du pic de plasmon, ainsi qu'un élargissement remarquable.

Comme attendu, un redshift s'opère également, faisant passer le maximum du pic de 1675 à 1664 cm^{-1} lorsque Γ passe de $2{,}04\times10^{14}$ à $3{,}38\times10^{14}$ rad/s. L'élargissement du pic de plasmon s'explique par l'augmentation de la constante d'amortissement et la réduction d'intensité est encodé dans l'expression de la partie imaginaire de la section efficace de Mie à travers la relation de proportionnalité directe dominante en Γ. Cet élargissement avec la réduction de la taille de particules ou l'augmentation de la constante d'amortissement a déjà été observé et discuté dans quelques autres études [51–54].

Le décalage en nombre d'onde causé par Γ, même pour la plus petite densité d'électrons ($\omega_{sp_0} = 2{,}245\times10^{5}$ GHz), est beaucoup trop faible pour être à l'origine du shift observé expérimentalement lorsque le diamètre des nc-Si diminue. La diffusion aux interfaces n'aurait donc quasiment aucun effet sur la fréquence de résonance du plasmon. Ceci tendrait à confirmer que l'origine du décalage spectral observé expérimentalement est dû très majoritairement à la densité de porteurs libres.

Les spectres de la figure 3.15b ont été obtenus en gardant fixe le plus grand taux de collision et en changeant la densité d'électrons pour correspondre à celle des échantillons étudiés. La variation de la densité électronique de $1{,}87\times10^{20}$ à $2{,}64\times10^{20}$ cm^{-3} conduit à un décalage spectral d'environ 320 cm^{-1}, soit plus de trente fois celui enduit par Γ sur la plus petite densité électronique pour la même plage de diamètre. Le changement de fréquence dans notre système dépend donc essentiellement de la densité d'électronique N (qui est conditionnée par le taux d'activation de dopants) et dépend très peu du taux de collision Γ.

De plus, les ordres de grandeur permettent de sereinement considérer l'expression de l'équation (8) comme étant une approximation légitime de la fréquence du plasmon.

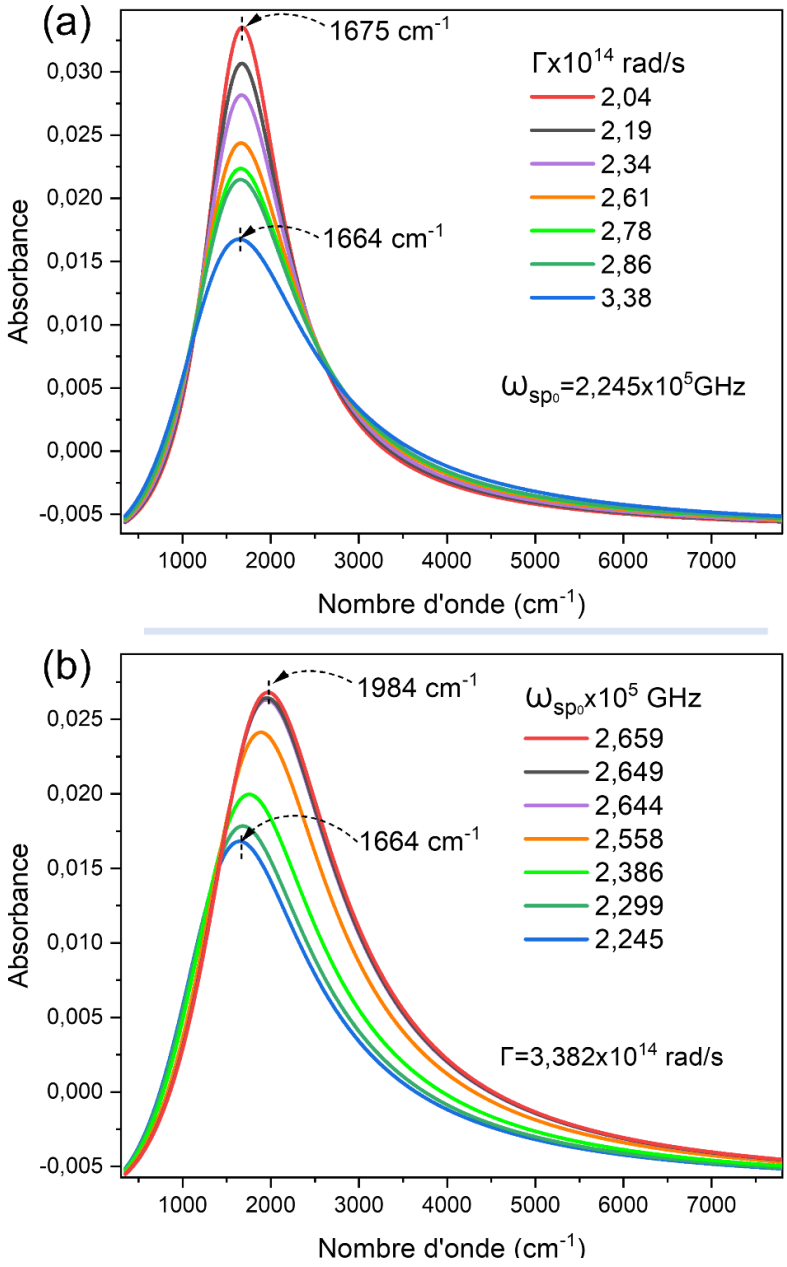


Figure 3.15 : Modification de la résonance (a)- par le taux global de collision Γ à ω_{sp_0} fixe (b)- par la fréquence plasmonique ω_{sp_0} à fréquence de collision Γ fixe donnée.

S'il est démontré que le taux de collision n'a qu'une incidence négligeable sur la fréquence du plasmon, il reste cependant déterminant quant à la vitesse de déplacement des électrons à l'intérieur du matériau sous l'influence d'un champ électrique. Cette forte dépendance se retrouve dans l'expression même de la mobilité ; $\mu = \frac{e}{m*\Gamma}$, (équation 11). $\Gamma = \frac{1}{\tau}$ est communément considéré comme étant la fréquence de collision

entre électrons et phonons, avec τ le temps caractéristique entre deux chocs consécutifs. Pour des matériaux dopés, la diffusion par les ions dopants vient s'ajouter à celle des phonons, contribuant ainsi à la réduction de la mobilité, comme le montre la figure 3.13.

La figure 3.16 montre les mobilités des électrons extraites des spectres d'absorption infrarouge grâce à la théorie de Mie associée au modèle de Drude, ici représentées en fonction du diamètre des nanocristaux. Malgré le dopage constant, on constate une augmentation significative de la mobilité avec le diamètre des nc-si. Cette évolution peut être expliquée par la diffusion ou les collisions des électrons aux interfaces des nanocristaux. En effet, le taux de collision Γ dont dépend la mobilité peut s'écrire de la manière suivante lorsque les électrons sont confinés :

$$\Gamma = \Gamma_{\text{massif}} + \Gamma_{\text{nc}} = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{massif}}} + \frac{1}{\tau_{\text{nc}}} \quad (14)$$

où Γ_{massif} et Γ_{nc} sont les fréquences avec lesquelles les électrons heurtent les phonons et les parois du nanocristal respectivement, τ_{massif} et τ_{nc} étant les temps moyens entre deux collisions avec les phonons et la surface respectivement. Le temps de relaxation des électrons obéit à la loi de Matthiessen et s'écrit [55] :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{massif}}} + \frac{Av_F}{L_{\text{eff}}} \quad (15)$$

où A est un paramètre sans dimension dont la valeur liée à la géométrie de la particule est proche de l'unité pour une sphère. v_F désigne la vitesse des électrons au niveau de Fermi et sa valeur est de l'ordre de 10^6 m.s^{-1} pour les métaux[56]. L_{eff}, le libre parcours moyen réduit des électrons, représente la distance moyenne qu'ils peuvent parcourir avant de heurter la surface. Il (L_{eff}) dépend évidemment de la taille des nanocristaux [57–59]. Il rend compte de la diffusion des électrons libres à la surface de la particule et constitue à ce titre un élément essentiel pour modéliser l'extinction du plasmon dans les nanostructures. La théorie classique établie que $L_{\text{eff}} = R$ pour une diffusion isotrope et $L_{\text{eff}} = 4R/3$ pour une diffusion diffuse tandis que le modèle de la particule quantique fait état de $L_{\text{eff}} = 1.16R$ et $L_{\text{eff}} = 1.33$. Ces valeurs sont très similaires et toutes proches du rayon R de la particule [60–62]. La mobilité des électrons dans les nanocristaux de silicium dopé serait alors complètement régie par les équations suivantes :

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (16)$$

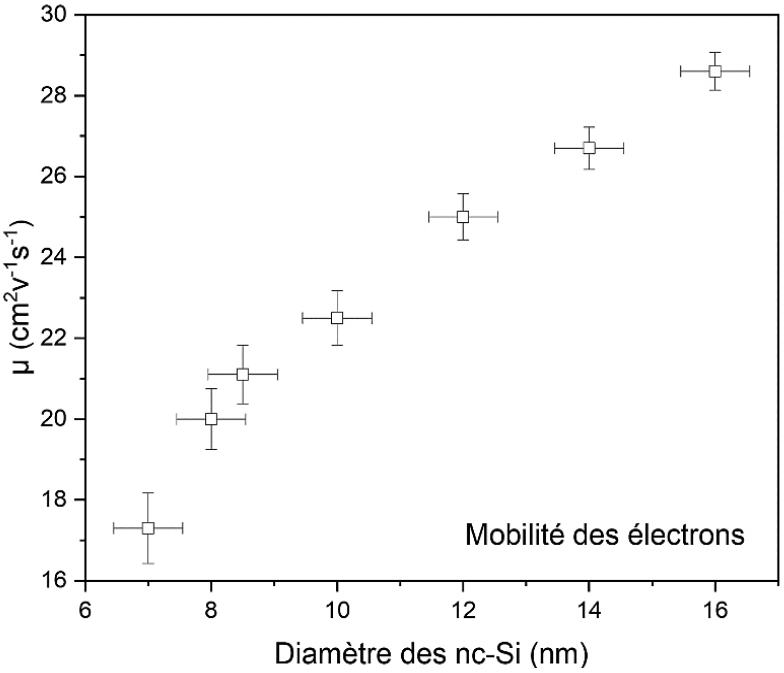


Figure 3.16 Evolution de la mobilité des électrons dans les nanocristaux de silicium uniformément dopé en fonction du diamètre.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{massif}} + \frac{A^* v_F}{R} \qquad (17)$$

où $A^* \approx 1$ et R est le rayon du nanocristal considéré. Ces équations permettent d'expliquer pourquoi la mobilité augmente avec le diamètre des nanocristaux. En effet, pour les nc-Si de faible rayon, le second terme du membre de droite de l'équation (16) qui correspond à la diffusion aux interfaces, domine. Dans ces conditions, le temps de relaxation total τ est réduit, entraînant une baisse de la mobilité électronique.

Le terme v_F/R devient moins significatif à mesure que la taille des cristaux augmente, par conséquent, le temps de relaxation devient plus important et la mobilité augmente. Pour des rayons suffisamment grands, les diffusions aux interfaces deviennent négligeables, car le temps moyen entre deux collisions avec les parois devient très long. Dans ce cas, le temps de relaxation est essentiellement déterminé par la diffusion phononique, tout comme la mobilité qui en résulte et le système se comporte comme le silicium massif.

3.3.5 Modélisation de la mobilité et détermination de la vitesse de Fermi

La baisse de la mobilité observée dans les nc-Si de petite taille est principalement liée aux diffusions inélastiques aux interfaces. En toute logique, la mobilité des électrons dans des cristaux de silicium de

très grands diamètres devrait tendre vers celle mesurée dans le silicium massif. Cette hypothèse peut être vérifiée en clarifiant le lien existant entre les résultats expérimentaux obtenus et l'expression théorique de la mobilité totale, avec les différents mécanismes de diffusion qu'elle intègre et dont nous avons déjà fait mention plus haut. D'après la loi de Matthiessen, la mobilité du système de nanocristaux dopé obéit à la relation :

$$\frac{1}{\mu} = \left(\frac{m^*}{e}\right)\left[\frac{1}{\tau_{massif}} + \frac{2A^*v_f}{D}\right] \quad (18)$$

où $D = 2R$ est le diamètre du nanocristal et où m^*, A^*, R, v_F et e conservent la même signification. L'équation précédente prend en compte deux mécanismes de diffusion et peut être réécrite comme :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{massif}} + \frac{2m^*A^*v_F}{eD} \quad (19)$$

μ_{massif} étant la mobilité des électrons en tenant uniquement compte de la diffusion par les phonons et les ions dopants. L'équation (18) peut être assimilée à celle d'une droite $(Sx + B)$ dont l'ordonné à l'origine $B = 1/\mu_{massif}$ et de coefficient directeur $S = 2m^*A^*v_F/e$, à condition de prendre l'inverse du diamètre $\frac{1}{D}$ comme la variable abscisse x.

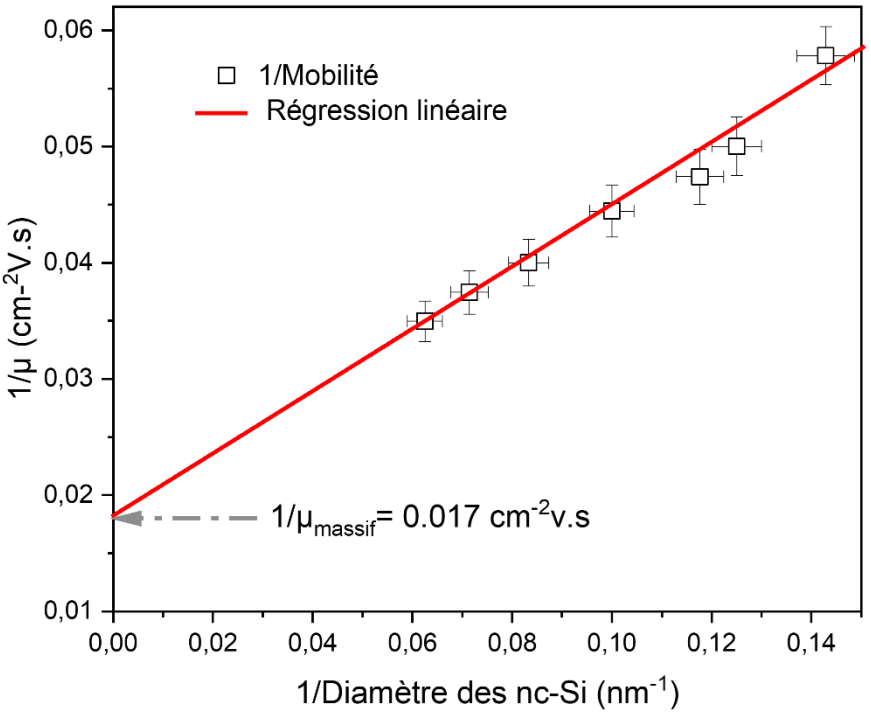


Figure : 3.17 Inverse de la mobilité en fonction de l'inverse du diamètre des nanocristaux (carrés blancs) et l'ajustement linéaire associé (ligne continue rouge).

La figure 3.17 montre l'évolution de l'inverse de la mobilité (carrés) en fonction de l'inverse du diamètre des nanocristaux de silicium, et la droite en trait rouge est la régression linéaire de l'inverse de la mobilité ainsi représentée. On constate que les points expérimentaux se situent bien sur la droite obtenue par ajustement linéaire de ceux-ci.

L'intersection de la droite de régression linéaire avec l'axe des ordonnées, c'est-à-dire l'extrapolation pour de très grands diamètres ($1/D = 0$), donne la contribution indépendante de la taille des cristaux. La contribution en question est celle du matériau massif, dont l'inverse, égal à 17×10^{-3} $cm^2V.$ s, correspond à μ_{massif} =59 $cm^2V^{-1}s^{-1}$. Cette valeur est en parfait accord avec celle reportée dans la littérature (60 $cm^2V^{-1}.s^{-1}$) pour la même valeur de densité électronique (figure 3.13)[48]. Ce résultat montre que la mobilité des électrons dans les nanocristaux de silicium fortement dopé peut être correctement modélisée par le modèle de Drude adapté aux particules de petites tailles. La cohérence de l'effet de taille pris en compte par le modèle pour le système de nc-Si dopés est corroborée par les résultats théoriques et expérimentaux de mobilités obtenus pour le silicium massif, équivalent au nc-Si de très grands diamètres. L'autre donnée intéressante que fournit le modèle est la pente de la droite de régression dont l'expression (S) a été donnée plus haut. Elle donne accès à la vitesse des électrons au niveau de Fermi.

$$v_F = \frac{eS}{2A^*m^*} = 7.737 \times 10^3 \text{ cm.s}^{-1} \quad (20)$$

où la pente S vaut $2{,}604 \times 10^{-8} \text{kg.A}^{-1} \text{ cm.s}^{-1}$.

Cette valeur (v_F) est inférieure de cinq ordres de grandeur à celles généralement observées dans les métaux (~10^6 $m\cdot s^{-1}$). La différence reste néanmoins compréhensible, en raison de l'écart de densité électronique qui existe entre les deux classes de matériaux. Bien que la vitesse de Fermi n'ait initialement de signification physique que pour des matériaux dont la densité d'états permet un peuplement du niveau de Fermi, elle peut être appliquée aux semi-conducteurs fortement dopés en raison de leurs importantes densités électroniques. Cette densité, par ailleurs, est directement liée à la vitesse de Fermi. Sa détermination ici contribue à valider l'approche adoptée ainsi que les grandeurs physiques obtenues dans cette étude. Pour un matériau donné, la vitesse de Fermi peut être obtenue à partir du moment via la relation suivante :

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m^*} \quad (21)$$

où k_F est le vecteur d'onde de Fermi, lui-même lié à la densité électronique par :

$$N = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \tag{22}$$

En comparant les équations (20) et (21), la densité électronique peut s'écrire :

$$N = \frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{v_F m^*}{\hbar}\right)^3 \tag{23}$$

La densité électronique correspondant à la vitesse de Fermi obtenue à partir du coefficient directeur de la droite d'ajustement est $N = 2{,}72 \times 10^{20}\,cm^{-3}$. Cette densité est cohérente avec celle attendue pour un semi-conducteur fortement dopé dont la résonance se situe dans le moyen infrarouge. Elle est par ailleurs comparable à celle obtenue à partir des simulations basées sur la théorie de Mie couplée au modèle de Drude. La concordance parfaite entre ces résultats valide non seulement l'utilisation du modèle de Drude modifié pour rendre compte du comportement des charges dans les particules de petites tailles dans cette étude, mais vient également conforter les valeurs initialement extraites à partir des simulations de la réponse optique des cristaux dopés.

3.4 Étude de la stabilité temporelle de nanocristaux de silicium plasmoniques : du vieillissement de multicouches SiO/SIO_2 dopées au phosphore

La validation de l'utilisation d'un matériau comme base pour des applications doit être motivée par ses propriétés intrinsèques, son efficacité et son rendement, par les avantages relatifs au coût, aux normes environnementales mais aussi par sa fiabilité, c'est-à-dire sa capacité à résister aux éléments et aux intempéries. Étant donné le potentiel applicatif des matériaux plasmoniques, ceux-ci doivent également répondre à des exigences élevées en matière de durabilité.
Malgré les limites spectrales et économiques rencontrées avec les matériaux plasmoniques traditionnels, leurs structures électroniques leur confèrent généralement une certaine résistance à l'exposition aux éléments. Par exemple, l'or est réputé pour être particulièrement résistant à l'oxydation, ce qui en partie lui confère une certaine préférence en dépit de son coût élevé et du faible facteur de qualité de sa résonance.

Bien que les semi-conducteurs dopés permettent de contourner les limitations spectrales des métaux, ils peuvent néanmoins se révéler plus vulnérables selon le procédé de fabrication employé. En 2015, Kortshagen et al. ont préparé des nanocristaux de silicium par la méthode de plasma non thermique, dopés au phosphore et au bore. Ils ont constaté que les échantillons dopés au bore présentaient une

stabilité relativement élevée après oxydation, conservant une certaine réponse plasmonique même après une année d'exposition à l'air [63]. Nous relevons ici une stabilité plus importante, sans aucune altération du signal, après une exposition continue à l'air trois fois plus importante.

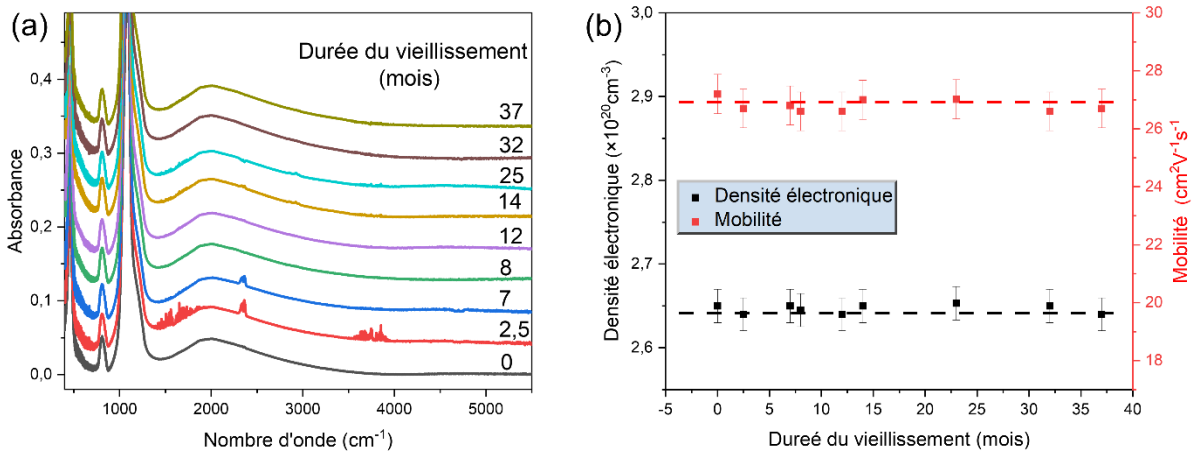


Figure 3.18 : (a) spectres IR d'une multicouche dopée au fil du temps. (b) densité électronique et mobilité correspondantes.

La figure 3.18 présente l'évolution des propriétés plasmonique d'un film de 16 nm de couche active, dopé à 0,9% de phosphore qui a été exposé à l'air pendant 37 mois. On constate que l'exposition n'affecte ni l'intensité ni la position du plasmon. Les grandeurs extraites par les simulations basées sur la théorie de Mie révèlent une invariance de la mobilité électronique ainsi que de la densité de porteurs. Cette stabilité des nanocristaux dopés résulte à la fois d'une cristallisation optimale et de leur insertion dans une matrice d'oxyde non poreuse, qui les protège efficacement contre les dégradations environnementales. La robustesse ainsi mise en évidence confère à ce matériau des atouts notables en termes de fiabilité et de durabilité, qualités particulièrement recherchées pour des applications telles que les capteurs. Ces aspects seront approfondis dans le chapitre 5, consacré à la fabrication de plateformes adaptées au couplage plasmonique et à l'étude des mécanismes des interactions entre plasmon et exciton. Ces matériaux, particulièrement résistants à l'exposition aux éléments, montrent une remarquable stabilité face à l'oxydation, ce qui en fait d'excellentes bases pour diverses applications.

3.5 Conclusion

L'analyse préliminaire de l'évolution de la structure des multicouches SiO/SiO_2 dopées au phosphore s'est avérée être indispensable pour la réalisation d'un système permettant de mener une étude fiable. La maîtrise du processus de croissance de nanocristaux de silicium dopé à partir d'oxyde de silicium (SiO) et de silice (SiO_2) a été cruciale pour en contrôler précisément la taille.

Lorsque la teneur en atomes de phosphore avoisine 1 at.%, les analyses ont révélé que 12,5 nanomètres de barrière (SiO_2) sont nécessaires pour vaincre l'effet de ramollissement de la silice par lesdits atomes afin de garantir l'intégrité de la structure multicouche qui est essentielle pour conserver une distribution en taille raisonnable.

Un apport régulé d'oxyde de silicium a ainsi permis de faire croître dans une matrice de silice des nanocristaux de silicium de diamètres contrôlés, et uniformément dopés avec environ 0.9 at % de phosphore. Le contrôle du diamètre des nc-Si entre 7 et 16 nm donne la possibilité d'étudier et de comprendre dans le détail l'impact de la taille des nc-Si sur la résonance du plasmon.

On constate une augmentation de l'amplitude et de la fréquence de résonance du plasmon avec l'augmentation du diamètre des nc-Si, due aux mécanismes de diffusion et à celui de l'activation de dopants. Les densités électroniques et les mobilités obtenues par le biais de simulation des spectres montrent une évolution croissante avec l'augmentation du diamètre moyens des nanocristaux.

La densité d'électrons libres augmente de $1.87\times10^{20}\,cm^{-3}$ pour les petits cristaux de 7 nm à $2.64\times10^{20}\,cm^{-3}$ pour les plus gros cristaux de 16 nm. L'augmentation de la densité électronique avec le diamètre des cristaux à dopage constant s'explique par une amélioration du taux d'activation, due au fait qu'un nombre croissant de dopants se trouvent dans un environnement favorable à leur ionisation et d'ailleurs comparable pour les plus gros cristaux, à celui du silicium massif où l'énergie requise pour l'activation de dopants est la plus faible possible.

L'accroissement de la mobilité des électrons de 17 à 28 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ pour la même plage de diamètres est quant à elle due à la diminution de la diffusion des électrons aux interfaces des nanocristaux. Cette diffusion qui est initialement dominante dans les petites particules et contribue grandement à la réduction de la mobilité des électrons s'atténue progressivement pour finalement devenir insignifiante à des diamètres importants.

L'introduction de dépendance en taille de la mobilité à travers le modèle de Drude adapté aux petits cristaux donne accès à la vitesse des électrons au niveau de Fermi et permet de corroborer les résultats obtenus.

Ces résultats améliorent de manière générale notre compréhension sur les résonances plasmoniques localisées, en particulier sur celles obtenues dans des nanocristaux de silicium dopé et offre de nouvelles perspectives quant à l'adaptation de ces matériaux à des applications compatibles d'autant qu'ils montrent une importante stabilité.

Références du chapitre 3

(1) Eustis, S.; El-Sayed, M. A. Why Gold Nanoparticles Are More Precious than Pretty Gold: Noble Metal Surface Plasmon Resonance and Its Enhancement of the Radiative and Nonradiative Properties of Nanocrystals of Different Shapes. Chem. Soc. Rev. 2006, 35 (3), 209–217. https://doi.org/10.1039/B514191E.

(2) Valeur, B. Les fascinantes couleurs de l'or pur dans toutes ses subtilités. Questions de couleurs. https://questionsdecouleur.wordpress.com

(3) Chen, H.; Kou, X.; Yang, Z.; Ni, W.; Wang, J. Shape- and Size-Dependent Refractive Index Sensitivity of Gold Nanoparticles. Langmuir 2008, 24 (10), 5233–5237. https://doi.org/10.1021/la800305j.

(4) Peng et al. Reversing the Size-Dependence of Surface Plasmon Resonances. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2010.

(5) Wei, W.; Yao, Y.; Zhao, Q.; Xu, Z.; Wang, Q.; Zhang, Z.; Gao, Y. Oxygen Defect-Induced Localized Surface Plasmon Resonance at the WO_{3-x} Quantum Dot/Silver Nanowire Interface: SERS and Photocatalysis. Nanoscale 2019, 11 (12), 5535–5547. https://doi.org/10.1039/C9NR01059A.

(6) Luther, J. M.; Jain, P. K.; Ewers, T.; Alivisatos, A. P. Localized Surface Plasmon Resonances Arising from Free Carriers in Doped Quantum Dots. Nature Mater 2011, 10 (5), 361–366. https://doi.org/10.1038/nmat3004.

(7) Tony, L.; Packia Selvam, I.; Dhara, S.; Potty, S. N. Enhanced Plasmonic Performance of TiO2 Derived TiN Films via Gas Nitridation. Materials Science and Engineering: B 2025, 311, 117807. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2024.117807.

(8) Shu, J.; Qiu, Z.; Lv, S.; Zhang, K.; Tang, D. Plasmonic Enhancement Coupling with Defect-Engineered TiO_{2-x} : A Mode for Sensitive Photoelectrochemical Biosensing. Anal. Chem. 2018, 90 (4), 2425–2429. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b05296.

(9) Pi, X.; Delerue, C. Tight-Binding Calculations of the Optical Response of Optimally P-Doped Si Nanocrystals: A Model for Localized Surface Plasmon Resonance. Phys. Rev. Lett. 2013, 111 (17), 177402. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.177402.

(10) Zhou, S.; Pi, X.; Ni, Z.; Ding, Y.; Jiang, Y.; Jin, C.; Delerue, C.; Yang, D.; Nozaki, T. Comparative Study on the Localized Surface Plasmon Resonance of Boron- and Phosphorus-Doped Silicon Nanocrystals. ACS Nano 2015, 9 (1), 378–386. https://doi.org/10.1021/nn505416r.

(11) Kramer, N. J.; Schramke, K. S.; Kortshagen, U. R. Plasmonic Properties of Silicon Nanocrystals Doped with Boron and Phosphorus. Nano Lett. 2015, 15 (8), 5597–5603. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02287.

(12) Rowe, D. J.; Jeong, J. S.; Mkhoyan, K. A.; Kortshagen, U. R. Phosphorus-Doped Silicon Nanocrystals Exhibiting Mid-Infrared Localized Surface Plasmon Resonance. Nano Lett. 2013, 13 (3), 1317–1322. https://doi.org/10.1021/nl4001184.

(13) Poumirol et al. - 2021 - Hyper-Doped Silicon Nanoantennas and Metasurfaces .Pdf.

(14) Zhang, H.; Zhang, R.; Schramke, K. S.; Bedford, N. M.; Hunter, K.; Kortshagen, U. R.; Nordlander, P. Doped Silicon Nanocrystal Plasmonics. ACS Photonics 2017, 4 (4), 963–970. https://doi.org/10.1021/acsphotonics.7b00026.

(15) Valdenaire, A.; Giba, A. E.; Stoffel, M.; Devaux, X.; Foussat, L.; Poumirol, J.-M.; Bonafos, C.; Guehairia, S.; Demoulin, R.; Talbot, E.; Vergnat, M.; Rinnert, H. Heavily Doped Si Nanocrystals Formed in P-(SiO/SiO_2) Multilayers: A Promising Route for Si-Based Infrared Plasmonics. ACS Appl. Nano Mater. 2023, 6 (5), 3312–3320. https://doi.org/10.1021/acsanm.2c05088.

(16) Kunwar, S.; Sui, M.; Pandey, P.; Gu, Z.; Pandit, S.; Lee, J. Improved Configuration and LSPR Response of Platinum Nanoparticles via Enhanced Solid State Dewetting of In-Pt Bilayers. Sci Rep 2019, 9 (1), 1329. https://doi.org/10.1038/s41598-018-37849-0.

(17) Chan, T.-L.; Tiago, M. L.; Kaxiras, E.; Chelikowsky, J. R. Size Limits on Doping Phosphorus into Silicon Nanocrystals. Nano Lett. 2008, 8 (2), 596–600. https://doi.org/10.1021/nl072997a.

(18) Chan, T.-L.; Zhang, S. B.; Chelikowsky, J. R. An Effective One-Particle Theory for Formation Energies in Doping Si Nanostructures. Applied Physics Letters 2011, 98 (13), 133116. https://doi.org/10.1063/1.3571552.

(19) Chen, X.; Pi, X.; Yang, D. Critical Role of Dopant Location for P-Doped Si Nanocrystals. J. Phys. Chem. C 2011, 115 (3), 661–666. https://doi.org/10.1021/jp1102934.

(20) He, W.; Li, Z.; Wen, C.; Liu, H.; Shen, W. Size Dependence of Phosphorus Doping in Silicon Nanocrystals. Nanotechnology 2016, 27 (42), 425710. https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/42/425710.

(21) Chan, T.-L.; Tiago, M. L.; Kaxiras, E.; Chelikowsky, J. R. Size Limits on Doping Phosphorus into Silicon Nanocrystals. Nano Lett. 2008, 8 (2), 596–600. https://doi.org/10.1021/nl072997a.

(22) Jiang, Y.; Li, D.; Xu, J.; Li, W.; Chen, K. Size-Dependent Phosphorus Doping Effect in Nanocrystalline-Si-Based Multilayers. Applied Surface Science 2018, 461, 66–71. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.055.

(23) Jambois, O.; Rinnert, H.; Devaux, X.; Vergnat, M. Influence of the Annealing Treatments on the Luminescence Properties of SiO/SiO2 Multilayers. Journal of Applied Physics 2006, 100 (12), 123504. https://doi.org/10.1063/1.2402976.

(24) Rinnert, H.; Jambois, O.; Vergnat, M. Photoluminescence Properties of Size-Controlled Silicon Nanocrystals at Low Temperatures. Journal of Applied Physics 2009, 106 (2), 023501. https://doi.org/10.1063/1.3169513.

(25) Trad et al. - 2021 - Influence of Phosphorus on the Growth and the Phot.Pdf.

(26) Kengne, C. B.; Devaux, X.; Stoffel, M.; Vergnat, M.; Rinnert, H. Size Dependence of Plasmonic Response in Phosphorus-Doped Si Nanocrystals: Implication for Infrared Plasmonics. ACS Appl. Nano Mater. 2024, 7 (24), 28612–28618. https://doi.org/10.1021/acsanm.4c05870.

(27) Geiskopf, S. Étude de la structure et des propriétés optiques d'alliages de SiP et de films minces d'oxydes de silicium riches en phosphore. 210.

(28) Wang, Q.; Zhang, M.; Peng, M.; Yu, L.; Lin, C.; Wang, L.; Yan, T.; Liu, G.; Xi, X. Effect of Annealing Conditions on Phosphorus Inward Diffusion from N+ Poly-Si Layer in N-Type TOPCon Solar Cells. Materials Science in Semiconductor Processing 2024, 176, 108282. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2024.108282.

(29) Mirabella, S.; De Salvador, D.; Napolitani, E.; Bruno, E.; Priolo, F. Mechanisms of Boron Diffusion in Silicon and Germanium. Journal of Applied Physics 2013, 113 (3), 031101. https://doi.org/10.1063/1.4763353.

(30) Solmi, S.; Parisini, A.; Angelucci, R.; Armigliato, A.; Nobili, D.; Moro, L. Dopant and Carrier Concentration in Si in Equilibrium with Monoclinic SiP Precipitates. Phys. Rev. B 1996, 53 (12), 7836–7841. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.7836.

(31) Li, F.; Nathan, A. CCD Image Sensors in Deep-Ultraviolet: Degradation Behavior and Damage Mechanisms; Springer Science & Business Media, 2005.

(32) Trad, F. Influence de l'insertion de bore et de phosphore sur les propriétés optiques et structurales des nanocristaux de silicium dans une matrice de silice. phdthesis, Université de Lorraine, 2021. https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03274111 (accessed 2025-02-17).

(33) Sumida, K.; Ninomiya, K.; Fujii, M.; Fujio, K.; Hayashi, S.; Kodama, M.; Ohta, H. Electron Spin-Resonance Studies of Conduction Electrons in Phosphorus-Doped Silicon Nanocrystals. Journal of Applied Physics 2007, 101 (3), 033504. https://doi.org/10.1063/1.2432377.

(34) Valdenaire, A. Étude de l'insertion de dopants dans des nano-objets semi-conducteurs du groupe IV : de l'hyperdopage aux alliages lamellaires.

(35) Tran, T. N.; Anh Pham, T. V.; Phung Le, M. L.; Thoa Nguyen, T. P.; Tran, V. M. Synthesis of Amorphous Silica and Sulfonic Acid Functionalized Silica Used as Reinforced Phase for Polymer Electrolyte Membrane. Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol. 2013, 4 (4), 045007. https://doi.org/10.1088/2043-6262/4/4/045007.

(36) Infrared Spectroscopy SiOx.

(37) Perot, A.; Fabry, C. On the Application of Interference Phenomena to the Solution of Various Problems of Spectroscopy and Metrology. ApJ 1899, 9, 87. https://doi.org/10.1086/140557.

(38) Liste Des Indices De Réfraction. Dictionnaires et Encyclopédies sur "Academic." https://fr-academic.com/dic.nsf/frwiki/1035251 (accessed 2025-02-24).

(39) Swanepoel, R. Determination of the Thickness and Optical Constants of Amorphous Silicon. J. Phys. E: Sci. Instrum. 1983, 16 (12), 1214–1222. https://doi.org/10.1088/0022-3735/16/12/023.

(40) Cauchy, A. L. Memoire sur la dispersion de la lumière par M. Augustin-Louis Cauchy .; chez De Bure frères, 1830.

(41) Chandler-Horowitz, D.; Amirtharaj, P. M. High-Accuracy, Midinfrared (450 cm−1⩽ω⩽4000 cm−1) Refractive Index Values of Silicon. Journal of Applied Physics 2005, 97 (12), 123526. https://doi.org/10.1063/1.1923612.

(42) Sellmeier, W. Ueber Die Durch Die Aetherschwingungen Erregten Mitschwingungen Der Koerpertheilchen Und Deren Rueckwirkung Auf Die Ersteren, Besonders Zur Erklaerung Der Dispersion Und Ihrer Anomalien; Annalen der Physik 1872, 223 (12), 525–554. https://doi.org/10.1002/andp.18722231203.

(43) Paukshtis, E. A.; Yaranova, M. A.; Batueva, I. S.; Bal'zhinimaev, B. S. A FTIR Study of Silanol Nests over Mesoporous Silicate Materials. Microporous and Mesoporous Materials 2019, 288, 109582. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109582.

(44) Kossoy, A.; Merk, V.; Simakov, D.; Leosson, K.; Kéna-Cohen, S.; Maier, S. A. Optical and Structural Properties of Ultra-thin Gold Films. Advanced Optical Materials 2015, 3 (1), 71–77. https://doi.org/10.1002/adom.201400345.

(45) Peng, S.; McMahon, J. M.; Schatz, G. C.; Gray, S. K.; Sun, Y. Reversing the Size-Dependence of Surface Plasmon Resonances. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2010, 107 (33), 14530–14534. https://doi.org/10.1073/pnas.1007524107.

(46) Delerue, C.; Allan, G.; Lannoo, M. Theoretical Aspects of the Luminescence of Porous Silicon. Phys. Rev. B 1993, 48 (15), 11024–11036. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.11024.

(47) Sanz, J. M.; Ortiz, D.; Alcaraz De La Osa, R.; Saiz, J. M.; González, F.; Brown, A. S.; Losurdo, M.; Everitt, H. O.; Moreno, F. UV Plasmonic Behavior of Various Metal Nanoparticles in the Near- and Far-Field Regimes: Geometry and Substrate Effects. J. Phys. Chem. C 2013, 117 (38), 19606–19615. https://doi.org/10.1021/jp405773p.

(48) Masetti, G.; Severi, M.; Solmi, S. Modeling of Carrier Mobility against Carrier Concentration in Arsenic-, Phosphorus-, and Boron-Doped Silicon. IEEE Trans. Electron Devices 1983, 30 (7), 764–769. https://doi.org/10.1109/T-ED.1983.21207.

(49) Chen, X.; Pi, X.; Yang, D. Critical Role of Dopant Location for P-Doped Si Nanocrystals. J. Phys. Chem. C 2011, 115 (3), 661–666. https://doi.org/10.1021/jp1102934.

(50) Sze, S. M.; Ng, K. K. Physics of Semiconductor Devices, 1st ed.; Wiley, 2006. https://doi.org/10.1002/0470068329.

(51) Doremus, R. H. Optical Properties of Small Silver Particles. The Journal of Chemical Physics 1965, 42 (1), 414–417. https://doi.org/10.1063/1.1695709.

(52) Kreibig, U.; Fragstein, C. V. The Limitation of Electron Mean Free Path in Small Silver Particles. Z. Physik 1969, 224 (4), 307–323. https://doi.org/10.1007/BF01393059.

(53) Kreibig, U. Electronic Properties of Small Silver Particles: The Optical Constants and Their Temperature Dependence. J. Phys. F: Met. Phys. 1974, 4 (7), 999–1014. https://doi.org/10.1088/0305-4608/4/7/007.

(54) Ganière, J.-D.; Rechsteiner, R.; Smithard, M.-A. On the Size Dependence of the Optical Absorption Due to Small Metal Particles. Solid State Communications 1975, 16 (1), 113–115. https://doi.org/10.1016/0038-1098(75)90803-0.

(55) Matthiessen's Rule | Winner Science. https://winnerscience.com/matthiessens-rule/ (accessed 2025-05-14).

(56) Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. Solid State Physics, Internat. ed., 21. print.; Saunders College Publ. [u.a.]: Fort Worth, 1995.

(57) Genzel, L.; Martin, T. P.; Kreibig, U. Dielectric Function and Plasma Resonances of Small Metal Particles. Z Physik B 1975, 21 (4), 339–346. https://doi.org/10.1007/BF01325393.

(58) Kheirandish, A.; Sepehri Javan, N.; Mohammadzadeh, H. Modified Drude Model for Small Gold Nanoparticles Surface Plasmon Resonance Based on the Role of Classical Confinement. Sci Rep 2020, 10 (1), 6517. https://doi.org/10.1038/s41598-020-63066-9.

(59) Coronado, E. A.; Schatz, G. C. Surface Plasmon Broadening for Arbitrary Shape Nanoparticles: A Geometrical Probability Approach. The Journal of Chemical Physics 2003, 119 (7), 3926–3934. https://doi.org/10.1063/1.1587686.

(60) Kraus, W. A.; Schatz, G. C. Plasmon Resonance Broadening in Spheroidal Metal Particles. Chemical Physics Letters 1983, 99 (4), 353–357. https://doi.org/10.1016/0009-2614(83)87555-1.

(61) Barma, M.; Subrahmanyam, V. Optical Absorption in Small Metal Particles. J. Phys.: Condens. Matter 1989, 1 (41), 7681–7688. https://doi.org/10.1088/0953-8984/1/41/020.

(62) Kreibig, U.; Fragstein, C. V. The Limitation of Electron Mean Free Path in Small Silver Particles. Z. Physik 1969, 224 (4), 307–323. https://doi.org/10.1007/BF01393059.

(63) Kortshagen, U. Nonthermal Plasma Synthesis of Nanocrystals: Fundamentals, Applications, and Future Research Needs. Plasma Chem Plasma Process 2016, 36 (1), 73–84. https://doi.org/10.1007/s11090-015-9663-4.

Chapitre 4 : Étude de l'influence de la température sur les propriétés optiques de multicouches SiO/SiO_2 hyperdopées au phosphore

4.1 Introduction....138
4.2 Influence de la concentration de dopants sur la réponse optique de NC-Si dans le régime de confinement quantique....140
4.2.1 Mesures de photoluminescence....140
4.2.2 Spectroscopie d'absorption infrarouge....146
4.2.2.1 Densité électronique et mobilité....148
4.3 Analyse à basse température du comportement métallique de nanocristaux de silicium hyperdopés....152
4.3.1 Mesures de photoluminescence en fonction de la température....152
4.3.2 Absorption infrarouge en fonction de la température....157
4.3.2.1 Évolution de la densité électronique et de la mobilité des cristaux de différentes tailles en fonction de la température....161
4.3.2.2 Modélisation de l'évolution de la mobilité en fonction de la température....163
4.4 Conclusion....170
Références du chapitre 4....172

4.1 Introduction

La température à laquelle un matériau est porté joue un rôle fondamental dans son comportement, en raison de la modification de sa dynamique microscopique. Les variations thermiques influencent fortement les interactions internes aux matériaux, pouvant conduire à des changements de comportement, à l'émergence de nouvelles propriétés remarquables, notamment lorsque surviennent des transitions de phase. À ce titre, on peut citer la réorganisation atomique dans un cristal, la disparition de la résistance électrique ou l'apparition d'ordres magnétiques[1–6].

L'un des effets généraux du changement de température se manifeste dès l'échelle de la maille cristalline, à travers le mécanisme de dilatation thermique. Bien que ce phénomène n'affecte pas toujours de manière significative le comportement macroscopique des matériaux, il peut, dans le cas de semi-conducteurs, modifier sensiblement l'énergie de bande interdite[7,8]. Des études reportent également des modifications de la dynamique de recombinaison de porteurs de charge, en soulignant la décroissance temporelle de la luminescence lorsque la température est abaissée [9,10].

Les études en température du comportement des semi-conducteurs sont particulièrement pertinentes, car elles permettent d'analyser leur dynamique thermique tel que le mécanisme de génération des porteurs de charge. Elles mettent en évidence l'évolution de grandeurs caractéristiques fondamentales telles que la conductivité, utiles dans la conception et l'amélioration de diverses technologies [11–14,14–16].

Dans le cas des semi-conducteurs dopés, ces études présentent des enjeux supplémentaires. Elles permettent d'évaluer l'influence de la température sur l'activation des dopants, et par conséquent sur la densité de porteurs libres [11,17]. Pour des nanocristaux de semi-conducteurs fortement dopés, elles offrent aussi la possibilité d'analyser l'impact de la température sur leur absorption optique. Cela ouvre, dans le cadre de cette étude, la perspective d'explorer de manière inédite, l'influence de la température sur la résonance plasmonique observée dans des nanocristaux de silicium fortement dopé.

Il est bien connu que les variations de température modifient fortement la densité des modes de vibration du réseau cristallin (phonons), leur temps de relaxation moyen et même la masse effective des porteurs de charges dans le silicium [18,19]. Un enjeu majeur de ce type d'étude est donc de comprendre le rôle que joue la température dans les interactions électron-phonon et dans l'activation des défauts électroniques, interactions qui conditionnent directement la mobilité électronique. Compte tenu de la dépendance entre le facteur de qualité de la résonance plasmonique et l'amortissement induit par les interactions

subies par les électrons, la température devient un paramètre de contrôle potentiellement efficace de la largeur à mi-hauteur ou du facteur de qualité de la résonance.

La combinaison des mesures de luminescence et d'absorption infrarouge à température ambiante constituera la première étape de l'approche choisie pour l'étude de l'influence du dopage sur les propriétés optiques des nc-Si dopé dans le régime confiné. Elles permettront de déterminer respectivement à travers la longueur d'onde des photons émis, et celle de l'absorption plasmonique, la différence d'énergie entre les états occupés de la bande de valence et les états libres de conduction d'une part, et la densité d'électrons libres au sein des nc-Si dopés d'autre part.

Dans un second temps, l'activation des dopants étant dépendante de la température, la variation de celles des couches SiO/SiO_2 dopées entre 10 et 350 K lors des mesures de photoluminescence (PL) permettra de recueillir les tendances évolutives des intensités de PL et de l'énergie des photons émis. Ces éléments contribueront à la compréhension et à la description des différents régimes rencontrés lors des changements de température à cette échelle. En ce qui concerne les mesures d'absorption infrarouge en fonction de la température, approche encore peu explorée dans l'étude des semi-conducteurs plasmoniques, il est attendu que la résonance plasmonique se décale vers le rouge, voire s'atténue jusqu'à disparaître. Cependant, étant donné que le plasmon résulte du fort dopage, la question du passage au régime dégénéré et donc de la disparition de cette dépendance avec la température se pose. Par ailleurs, les interactions électron-phonon ainsi que les interactions électron-défauts, toutes deux sensibles à la température, doivent être prises en compte. Leur influence conjointe sur la durée de vie du plasmon constitue un enjeu majeur à analyser. L'ensemble de ces mesures permettra d'éclairer l'évolution des propriétés optiques et électroniques du silicium nanocristallin fortement dopé.

Ces études, menées sur des cristaux dopés allant d'un faible dopage au régime d'hyperdopage, et dont les tailles varient de celles caractéristiques du rayon de Bohr de l'exciton à celles comparables au silicium massif, permettront de fournir une analyse objective et complète du système. Cela favorisera la compréhension de l'évolution de la structure électronique et du rôle de la température sur les plasmons obtenus dans des nanocristaux de même taille et uniformément dopés, ainsi que l'impact d'une variation de la teneur en dopants phosphore. Ce dernier aspect est particulièrement intéressant dans le cas de nc-Si de faibles dimensions, où d'autres phénomènes tels que les transitions intrabandes sont attendus. En effet, lorsque la taille des nanocristaux devient plus petite que le rayon de Bohr de l'exciton, les bandes d'énergie peuvent se discrétiser, [20,21] donnant lieu à des sauts de particules chargées entre niveaux d'une même bande. Par ailleurs, il est possible que pour de faibles concentrations de dopant, l'on assiste à des

excitations individuelles des niveaux de dopants vers les états de la bande de conduction comme le montrent les calculs de X. Pi et al. [22]. La réduction de la température contribue aux conditions idéales pour l'observation et l'étude de tels phénomènes.

4.2 Influence de la concentration de dopants sur la réponse optique de NC-Si dans le régime de confinement quantique

La structure électronique des matériaux est généralement étudiée par la spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES). Cette méthode repose sur l'ionisation et la détection d'électrons émis par un matériau lorsqu'il est bombardé par des photons d'énergie connue, et en imposant des règles de sélection angulaires. Elle permet ainsi de sonder la dispersion des électrons dans les états occupés, généralement ceux de la bande de valence.

Les états inoccupés de la bande de conduction, situés au-dessus du niveau de Fermi, peuvent également être sondés en utilisant le processus inverse, appelé photoémission inverse. Toutefois, cette technique présente des contraintes liées au type de matériau étudié, notamment dans le cas des isolants. En effet, le spectre d'émission peut être déformé ou décalé du fait de l'accumulation de charges positives à des surfaces isolantes après l'émission des électrons.

Dans notre cas, les matériaux sont recouverts d'un oxyde (SiO_2), cela constitue une contrainte pour l'utilisation de l'ARPES, en dépit de son efficacité. De plus, la technique étant limitée en termes de sensibilité à l'extrême surface, même pour de très courtes longueurs d'onde de photons, elle n'est pas adaptée à nos couches où les nanocristaux à sonder se trouvent sous une quinzaine de nanomètres de silice. Pour les semi-conducteurs, l'utilisation de manière judicieuse d'autres techniques telles que la spectroscopie de photoluminescence, permet de déterminer avec précision l'énergie de gap, c'est-à-dire l'écart énergétique entre les états électroniques occupés de la bande de valence et ceux inoccupés de la bande de conduction. Dans le cas particulier de nanocristaux semi-conducteurs fortement dopés et plasmoniques, la spectroscopie d'absorption infrarouge ou les mesures d'ellipsométrie peuvent permettre d'étudier l'évolution de la densité électronique en s'appuyant sur des modélisations telles que celle basée sur la théorie de Mie. De plus, ces techniques optiques offrent une rapidité de mesure et une adaptabilité cryogénique bien plus aisée que l'ARPES.

4.2.1 Mesures de photoluminescence

Les propriétés optiques des nanocristaux de silicium dopé ont été en partie étudiée à travers leur émission, en s'appuyant sur des mesures de PL à température ambiante (300 K).

Pour ce faire, une lampe spectrale xénon a été utilisée comme source d'excitation. La longueur d'onde d'excitation 320 nm (3,87 eV) a été précisément sélectionnée à l'aide d'un monochromateur. La luminescence étant attendue dans le domaine spectral infrarouge, un filtre passe haut de 400 nm a été placé devant le détecteur afin de stopper les photons provenant de l'excitation. Cela assure la détection du signal provenant exclusivement des nc-Si. Chaque spectre enregistré correspond à la moyenne de deux acquisitions d'une seconde chacune. Les mesures ont été effectuées sur des multicouches constituées de dix doublets SiO (12 nm)/SiO_2 (12,5 nm). Les concentrations en dopants sont conditionnées par les températures de la cellule GaP lors de la préparation des couches. Elles ont été judicieusement choisies de façon à couvrir une gamme de concentrations allant de moins de 0,25 à environ 2.at % de phosphore.

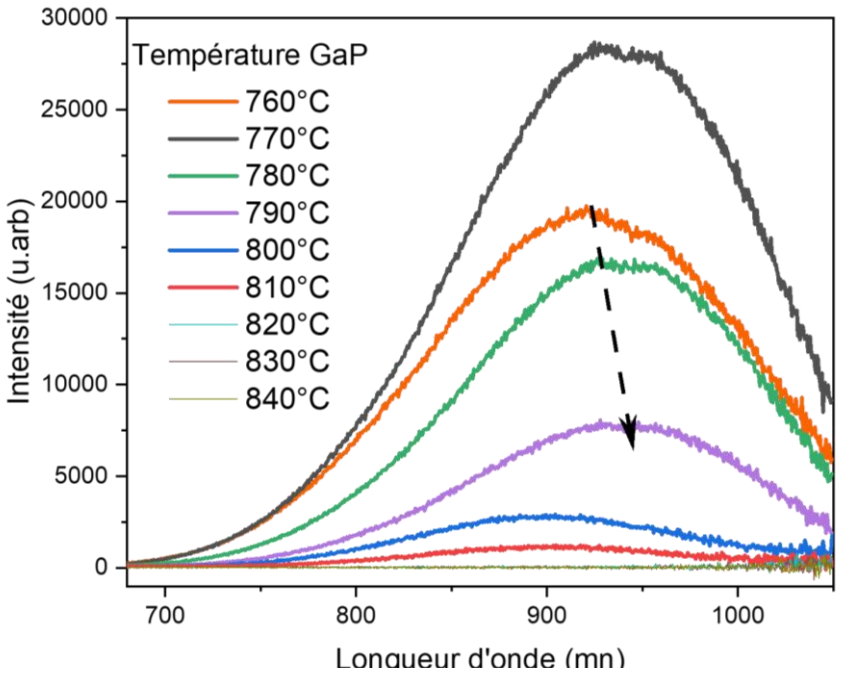


Figure 4.1 : Intensités de photoluminescence mesurée à 300K pour les multicouches SiO(12 nm)/SiO_2 (12,5 nm) élaborées à différentes températures de cellule d'effusion de GaP.

La figure 4.1 présente les spectres de photoluminescence de multicouches SiO (12 nm)/SiO_2 (12,5 nm), élaborées en variant la température de la cellule GaP entre 760 et 830 °C. Les couches ont préalablement été recuites à 1100 °C pendant 15 min sous azote afin de provoquer la formation des grains de silicium et le dopage de ces derniers. Comme nous l'avons déjà discuté au chapitre 3 et dans nos travaux antérieurs, la concentration de dopants est d'autant plus importante que la température de la cellule est élevée [23].

Les spectres montrent, pour les températures de cellule GaP comprises entre 760 et 810 °C, une bande de luminescence provenant de la recombinaison de paires électron-trou dans le silicium. Cette importante émission de photons est rendue possible grâce la relaxation de règles de sélections, notamment l'étalement de la fonction d'onde causée par le confinement quantique des charges.
À l'exception du spectre correspondant à une température de cellule GaP de 760 °C qui représente la plus faible concentration de dopants, on observe une diminution progressive de l'intensité de l'émission avec l'augmentation de la température de la cellule. On passe ainsi d'une intensité de $2{,}83\times10^4$ pour une température de 770 °C à une perte totale de la luminescence pour la température de cellule GaP supérieures à 810 °C.
La perte progressive de la luminescence avec l'augmentation de la température de la cellule GaP est essentiellement due à un accroissement des densités électroniques au sein des nanocristaux, causé par l'insertion de quantités croissantes de phosphore dans ces derniers. En effet, l'incorporation de phosphore au sein des nc-Si génère des électrons libres qui augmentent la probabilité que l'énergie fournie lors de la désexcitation soit transmise à un autre électron plutôt qu'émise sous forme radiative. L'élévation de la température de la cellule GaP favorise donc la domination de ce mécanisme appelé effet Auger. Son accentuation au sein des nc-Si conduit par conséquent à la diminution puis à la disparition de la luminescence.

Par contre, lorsque la température de la cellule augmente de 760 à 770 °C on assiste plutôt à une augmentation significative de la luminescence, ce qui s'oppose à l'évolution attendue. Cela s'explique par la passivation de défauts qui contribuent à la réduction du taux des recombinaisons radiatives. En effet, lors de la formation des nc-Si, il arrive que des défauts tels que les liaisons pendantes se forment à leurs interfaces avec la matrice de silice. L'insertion d'atomes de dopants tel que le phosphore contribue à supprimer ce type de défauts en les passivant. Ce processus est comparable à l'hydrogénation. La littérature rapporte de nombreuses études sur la modification des états de surface par l'hydrogénation des nc-Si [24]. L'effet le plus couramment reporté est l'amélioration de la luminescence. O. Savchyn et al, M. Matsumi et al. ainsi que d'autres auteurs l'ont relevé dans des systèmes de nc-Si insérés en matrice de silice [25–28].

L'apport de faibles quantités de dopants et l'importante réduction de défauts qu'ils entraînent donnent lieu à deux mécanismes antagonistes vis-à-vis de l'émission de photons détectables. Il s'agit de l'effet Auger qui tend à diminuer la luminescence et la passivation qui contribue à l'augmenter. Ce dernier mécanisme semble être dominant en raison de l'accroissement de l'intensité observée pour une température de GaP de 760 °C, malgré l'augmentation de la concentration de dopants. À ces faibles quantités de

dopage, l'effet Auger est encore négligeable, mais devient rapidement prépondérant d'où la baisse d'intensité pour des températures de cellule GaP supérieures à 770 °C.
Les énergies caractéristiques des photons détectés pour les températures de cellule égales à 760, 770, 780, 790, 800 et 810 °C sont respectivement de 1,34 eV (925 nm), 1,326 eV (935 nm), 1,321 eV (938 nm), 1,317 eV (941 nm), 1,370 eV (905 nm), et 1,380 eV (898 nm). Elles correspondent approximativement aux énergies séparant le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence pour ces cristaux. Malgré leurs variations, toutes ces énergies sont bien supérieures à l'énergie de gap connu de la littérature pour le silicium massif à la même température (1,12 eV à 300K) [29]. En réalité, les modifications structurales causées par la réduction de la taille des cristaux à l'instar de la réduction du paramètre de maille, créent une ouverture de gap. Cette conséquence du confinement quantique est bien connue dans les systèmes de faibles dimensions [8,30]. Les longueurs d'ondes susceptibles d'être absorbées et celles correspondant aux photons émis deviennent d'autant plus courtes que la taille des cristaux est réduite. Ainsi, pour des nc-Si intrinsèques, la réduction de l'énergie de gap traduit l'augmentation de la taille de ces derniers et une baisse du confinement quantique [31].

La diminution progressive de l'énergie de gap lorsque la température de la cellule GaP augmente de 760 à 790 °C (de 1,34 à 1,31 eV) pourrait être attribuée à une augmentation de la taille des cristaux ou à d'autres causes liées au dopage. Cette dernière est cependant globalement bien maîtrisée, comme cela a été démontré dans le chapitre 3 et confirmé par la figure 4.2. Il est bien connu que l'augmentation du nombre d'impuretés qui ici cause la perte de la luminescence engendre à partir de certaines concentrations, un rétrécissement de la bande interdite. En effet, pour des dopages suffisamment élevés, les niveaux d'énergies de dopants se chevauchent formant une seule bande d'énergie très proche du bas de bande de conduction pour fusionner avec elle [32–35]. Cet élargissement en énergie ou abaissement du minimum de la bande de conduction conduit à un rétrécissement du gap. M. Levy et al. [35] le montrent en dopant du silicium au phosphore et au bore entre 10^{18} et 10^{19} cm^{-3}. Les auteurs, en augmentant la concentration d'accepteurs et de donneurs, démontrent un élargissement des bandes de valence et de conduction, ce qui conduit à une réduction de gap. Les énergies de gap mesurées diminuent de 1,114 à 1,08 eV lorsque la concentration d'impuretés augmente de $5{,}2\times10^{18}$ à 1.6×10^{19} et de $0{,}8\times10^{18}$ à 8×10^{18} pour le phosphore et le bore respectivement [35].

C'est donc certainement l'élargissement de la bande de conduction qui cause le décalage de l'énergie de gap vers le rouge (de 1,34 à 1,31 eV) lorsque la température de la cellule GaP est augmentée de 760 à 790 °C.
Les énergies de gap mesurées pour les températures de 800 et 810 °C, censées être plus faibles, sont

cependant plus élevées que celles des autres températures en dépit des concentrations de dopants plus élevées. Leurs densités électroniques plus élevées, conduisent également à une diminution des intensités de luminescence, respectivement 10 et 26 fois plus faibles pour ces deux températures, comparées à l'intensité obtenue à 770 °C. Les énergies de gap plus élevées pour la température 800 et 810 °C proviennent de la recombinaison des porteurs au sein des petits nc-Si contenus dans la distribution en taille des particules. Ces derniers sont à la fois suffisamment petits pour permettre l'émission de la lumière à plus haute énergie (~1,37 eV), mais pas assez pour être réellement défavorables à l'activation des dopants (voir chapitre3). En raison de la forte concentration de dopants, l'effet Auger implique la disparition de la luminescence, excepté pour les plus petites particules pour lesquelles le dopage est peu efficace. À cela s'ajoute aussi le fait que le nombre de ces particules confinées est faible pour induire un signal important.

En se référant aux travaux réalisés par O. Jambois, H. Rinnert et al. [10] sur des systèmes identiques mais non dopés, avec des conditions de recuit similaires (1050 °C au lieu de 1100 °C), ainsi qu'à ceux de F. Trad, A. Giba et al. [36], cette énergie correspondrait à des nc-Si d'environ 7 nm. Il faut toutefois noter que le rapport de cette estimation indicative à notre étude, ne tient pas compte d'effets antagonistes entre le dopage (décalage vers le rouge à cause du rétrécissement du gap) et le confinement (décalage vers le bleu).

Structures des couches

Les figures 4.2a, b et c présentent les cartographies de pertes d'énergies pour les éléments chimiques Si (degré d'oxydation Si^0), SiO_2 (degré d'oxydation Si^{4+}) et P (du haut vers le bas). La figure 4.2d montre les répartitions en tailles de nc-Si pour les mêmes températures de cellule GaP égales à 760, 780 et 790 °C que 4.2a, b et c respectivement.

La structure des couches parfaitement préservée montre une fois de plus l'efficacité de la barrière de silice de 12,5 nm. On constate par ailleurs que, quelle que soit la température de la cellule de GaP, la quasi-totalité des cristaux ont une taille comprise entre 6 et 10 nm, ce qui correspond tout à fait aux conditions spatiales de confinement et donc d'émission de photons. Les diamètres moyens calculés sont respectivement de 8,7, 7,5 et 8,6 nm pour les températures de 760, 780 et 790 °C respectivement. Ces tailles sont inférieures à l'épaisseur de SiO déposée mais cela reste compréhensible car la facilitation de la séparation de la phase SiO par les dopants n'est pas optimale à ces concentrations. Nos travaux ont démontré (chapitre 3) que la taille moyenne des nc-Si ne correspondait à l'épaisseur de SiO déposée que pour des concentrations de l'ordre de 1% (810-820 °C).

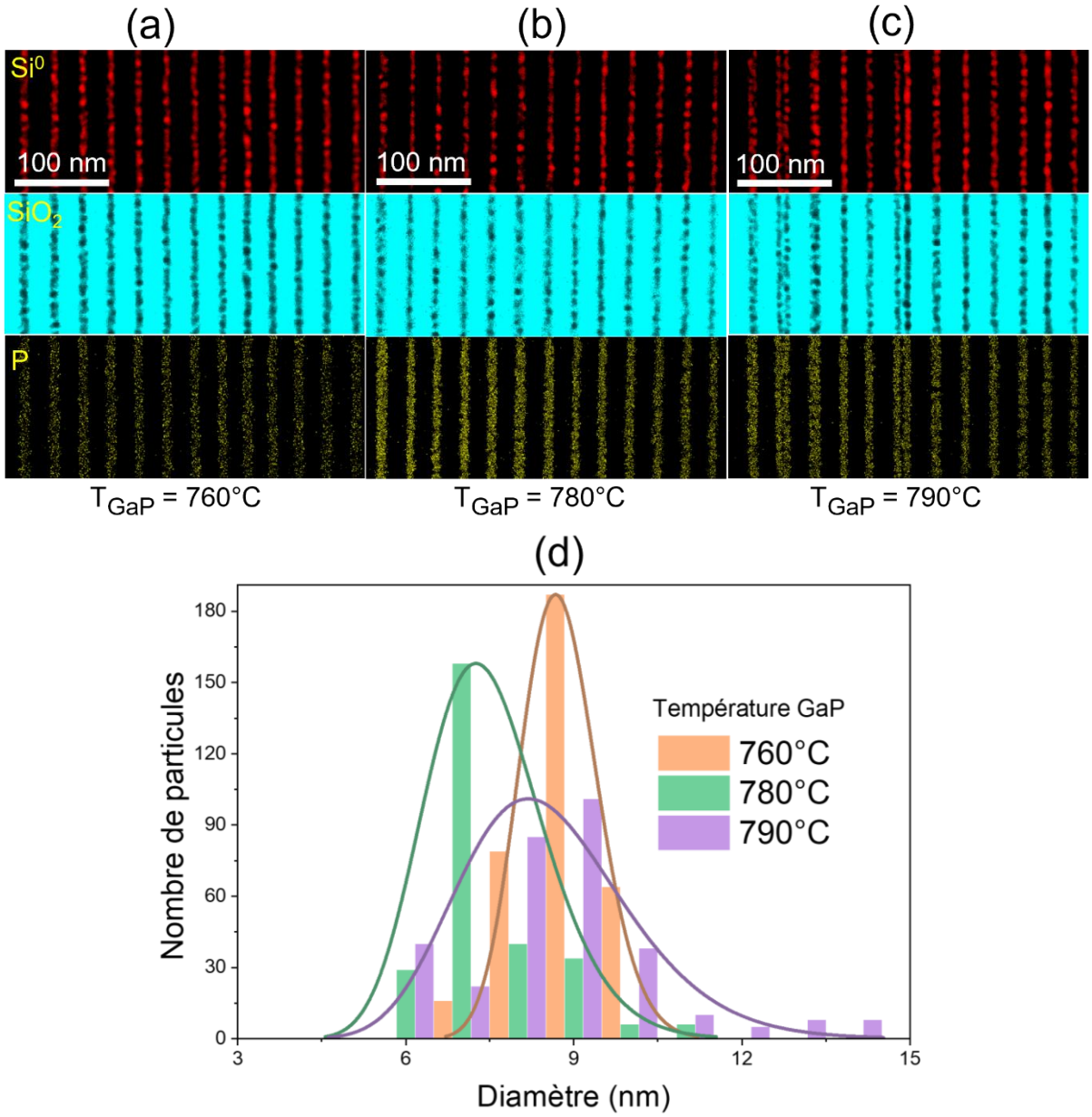


Figure 4.2 : Cartographies EELS de couches SiO(12 nm)/SiO_2(12,5 nm) pour les températures de cellule GaP égales à 760, 780 et 790 °C (pour a, b et c respectivement), ainsi que la répartition en taille de particules pour les mêmes températures (d).

On peut noter qu'en raison de la concentration plus importante de phosphore à 790 °C, quelques cristaux ont une taille supérieure à 10 nm, ce qui tend à déplacer la moyenne du diamètre vers des tailles plus élevées. Toutefois, ces cristaux ne contribuent certainement pas à la luminescence en raison de leurs diamètres trop élevés pour autoriser ce type de transitions, mais surtout à cause de l'importante densité électronique qu'ils hébergent. En effet, même si nous faisons abstraction de la perte de confinement, l'importante concentration de dopants et les tailles favorables à l'ionisation de ces derniers, comme

démontré au chapitre trois, sont deux facteurs qui favorisent l'effet Auger et la suppression de la luminescence.

En raison du faible écart entre les diamètres moyens pour l'ensemble des températures, nous pouvons conclure que la réduction du gap traduite par le décalage vers le rouge de la luminescence n'est pas le fait de la perte du confinement quantique (grossissement des particules). Elle est causée par un élargissement de la bande de conduction, conséquence directe du dopage élevé. L. Pearson et al [37]. expliquent dans leurs travaux que, pour le silicium massif type-n, le chevauchement de la bande d'impuretés avec la bande de conduction libère la quasi-totalité des électrons de leur atome dopant respectif. Une interprétation de leurs résultats permet de conclure que le chevauchement intervient pour des densités électroniques d'environ $1{,}25\times10^{18}$ cm^{-3}. Ces résultats sont compatibles avec les prédictions de Luther et al. [38] sur la génération de gaz d'électrons dans les semi-conducteurs par dopage pour l'obtention de plasmon de surface localisés.

Le rétrécissement du gap, puis la disparition de la luminescence dans des nanocristaux de taille appropriée pour l'émission, peut donc suggérer dans ce cas précis la création d'un gaz d'électrons libres à l'origine des plasmons de surface localisés.

4.2.2 Spectroscopie d'absorption infrarouge

Afin d'étudier l'incidence de l'éventuelle formation d'un gaz d'électrons au sein des nc-Si sur leurs propriétés d'absorption et d'une possible réponse collective des électrons de type plasmon, des mesures de spectroscopie d'absorption infrarouge ont été effectuées à 300 K. Les spectres sont normalisés par rapport à la réponse du substrat tel que décrit dans les chapitres 2 et 3.

La figure 4.3 présente les spectres d'absorption infrarouge des multicouches [SiO(12 nm)/SiO_2 (12,5 nm)]. Les spectres ont tous été corrigés des interférences en utilisant le modèle de Swanepoel (présenté dans le chapitre 3).

Les cristaux les plus faiblement dopés (760, 770, et 780 °C) qui présentent la luminescence la plus intense ne montrent pas de bande d'absorption plasmonique. Les faibles densités électroniques grâce auxquelles l'effet Auger en leur sein est minimal et qui rendent la luminescence possible, ne sont pas suffisantes pour induire des mouvements d'oscillation collectifs. Pour les températures 790, 800, 810 et 820 °C où la luminescence baisse de manière importante puis disparaît, une bande caractéristique des plasmons émerge et augmente d'intensité avec la température de la cellule de GaP. Ainsi, la baisse de la luminescence causée par l'augmentation de la densité d'électrons libres entraîne la formation de plasmons.

Cela est d'autant plus plausible que la bande de plasmon se décale vers les énergies plus élevées (de λ=5350 à λ=5000 nm) lorsque la température de la cellule est augmentée, traduisant une augmentation de la densité électronique.

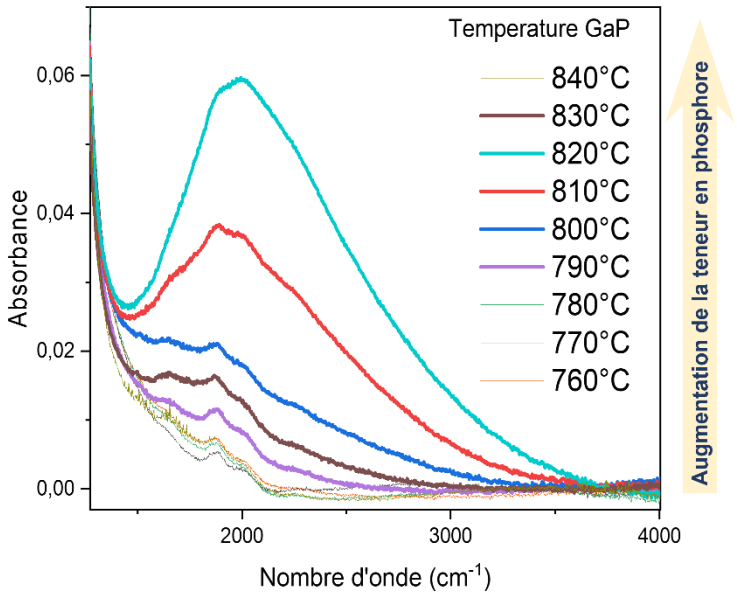


Figure 4.3 : Spectres d'absorption IR mesurés à 300K pour les multicouches SiO(12 nm)/SiO_2 (12,5 nm) élaborées à différentes températures de cellule d'effusion de GaP

L'intensité et l'énergie maximales du plasmon sont obtenues pour une température de GaP égale à 820 °C, ce qui correspond à la concentration de dopants à partir de laquelle la luminescence disparaît complètement. Au-delà de cette température, le plasmon de surface perd en intensité et disparaît à 840 °C. La baisse d'intensité suivie de la disparition du plasmon est, comme pour la luminescence, liée à une concentration trop élevée de dopants. Les mécanismes sont cependant différents. La perte du plasmon est essentiellement causée par la formation d'agrégats qui ne seraient favorables ni à la photoluminescence ni aux plasmons. En effet un apport trop important de phosphore favorise la formation d'agrégats constitués de quelques atomes de phosphore et qui ne contribuent pas au nuage électronique. La densité d'électrons libres dans ce cas est donc réduite, ce qui engendre une perte d'intensité du plasmon accompagnée d'une diminution de la fréquence de résonance (830 °C). Pour des teneurs en phosphore encore plus élevées, le diagramme de phase du silicium dopé au phosphore indique qu'il y a formation de nanoparticules d'alliages de type SiP_x (x={1 ;2}) [39]. A. Valdenaire en a observé dans ces systèmes pour des concentrations équivalente au cours de sa thèse [23]. Cela explique l'absence à la fois de la luminescence et du plasmon à 840 °C.

Le décalage vers le rouge de la bande d'émission et le décalage vers le bleu de la bande d'absorption permettent de conclure à la modification profonde de la structure électronique du silicium par le dopage.

Ces éléments démontrent que le dopage fort des nc-Si au phosphore permet de passer d'un semiconducteur ayant un comportement dopé à des nanocristaux qui ont le comportement d'un métal.

Il devient par conséquent pertinent de comparer les densités électroniques des nc-Si dopés à celles des métaux, qui présentent une absorption plasmonique à partir du proche infrarouge, mais surtout dans le visible et l'ultraviolet ($\lambda \approx 6000$ nm)[38,40,41].

4.2.2.1 Densité électronique et mobilité

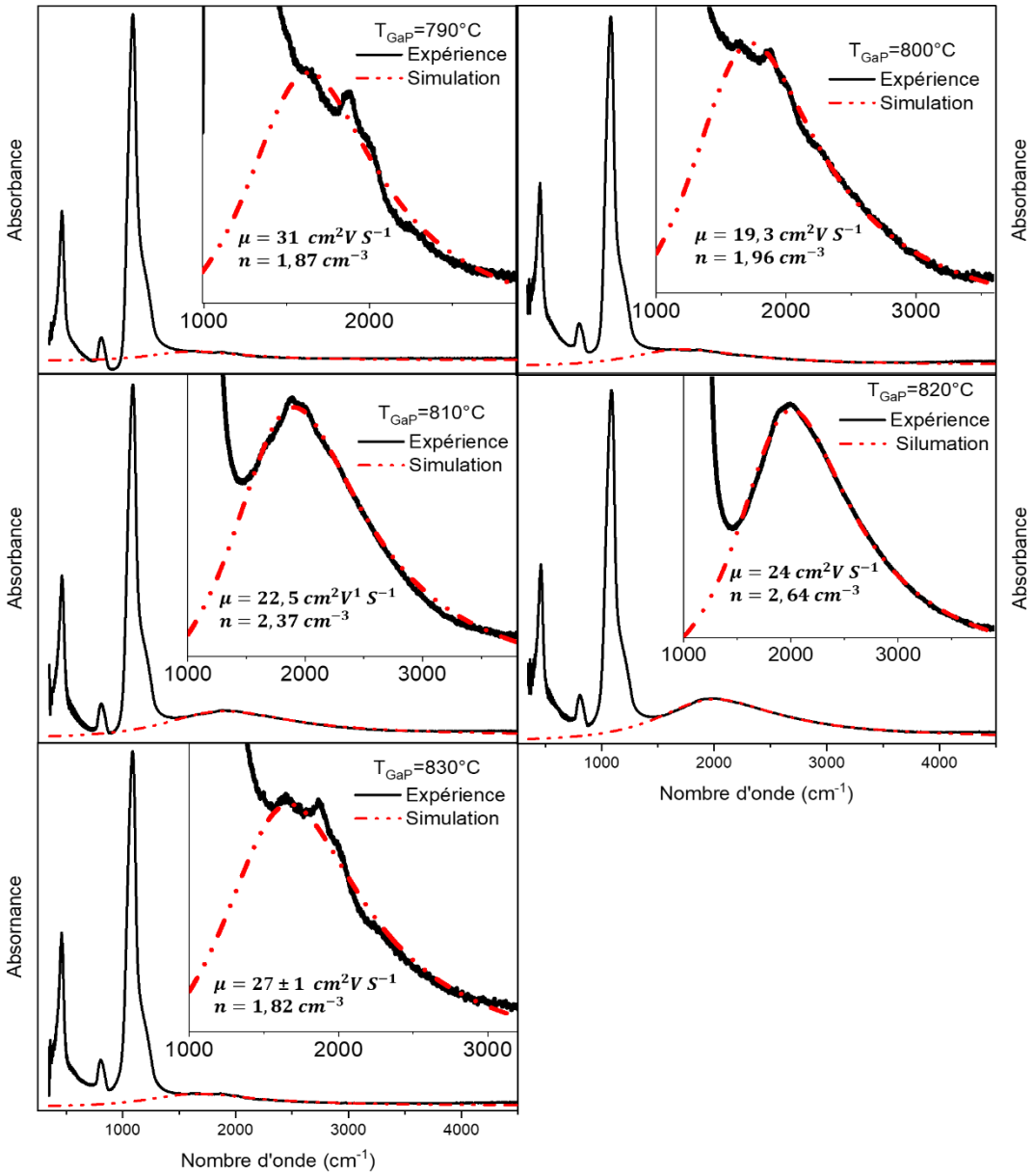


Figure 4.4 : Résultats de simulations de la bande d'absorption plasmonique par la théorie de Mie associée au modèle de Drude.

Les densités électroniques ainsi que les mobilités des électrons contenues dans le tableau 4.1 ont été extraites en effectuant un ajustement basé sur la théorie de Mie et le modèle de Drude. La figure 4.4 présente, en noir, les spectres expérimentaux corrigés des interférences, et en rouge, l'ajustement correspondant à l'absorption de Mie dont le modèle a été présenté au chapitre 3.

T_{GaP} (°C)	790	800	810	820	830
μ (cm^2Vs^{-1})	31	19,3	22,5	24	27 ±1
n ($\times 10^{20} cm^{-3}$)	1,87	1,96	2,37	2,64	1,82

Tableau 4.1 : Densité d'électrons libres et mobilités suivant la température de la cellule de GaP pour les couches de structure SiO(12 nm)/SiO_2(12,5 nm) .

L'ordre de grandeur des densités électroniques correspond parfaitement à celui attendu pour une réponse plasmonique observée dans le moyen infrarouge (10^{20}-10^{21} cm^{-3}). Elle augmente de 1,87 à 2,64×10^{20} cm^{-3} lorsque la température de la cellule est augmentée de 790 à 820 °C, puis diminue de manière significative (de 2,64 à 1,82×10^{20} cm^{-3}) lorsque la température de la cellule passe de 820 à 830° C.

Les valeurs de mobilité dans les nc-Si sont deux à trois fois plus faibles que les mobilités observées dans le silicium massif pour une même densité électronique [42,43]. Nous avons démontré dans le chapitre 3 que cela était principalement dû à la taille réduite des nc-Si qui engendre un terme important d'amortissement de surface [44]. Par ailleurs, en dehors de l'échantillon élaboré à 790 °C, la mobilité croît de façon monotone avec la température de cellule GaP. Une explication possible est la réduction de la diffusion de surface engendrée par l'élargissement de la distribution en taille avec les nanocristaux de grands diamètres dont la formation est favorisée par l'amélioration de la séparation de phase avec l'augmentation de la teneur en phosphore. Cette tendance à former les grosses particules est souvent observée avec l'augmentation de la teneur en phosphore (voir à titre indicatif la figure 4.2d).

Pour les nc-Si de taille plus petite

Les expériences précédentes ont été réalisées à l'identique sur des couches contenant moins d'excès de silicium. La réduction de l'épaisseur de la couche active permet en principe de réduire à une concentration équivalente de phosphore, la taille des nanocristaux en raison de la réduction de la quantité de matière en Si. Cela offre la possibilité d'explorer d'éventuelles transitions électroniques intrabandes ou individuelles des niveaux de dopants vers les états de conduction discrétisés. Il est bien connu que le régime de confinement peut conduire à une transformation des bandes d'énergies en niveaux discrets [20,21]. Le type de transition que nous souhaitons explorer à travers ce nouveau système est donc attendu à

de faibles tailles de nanocristaux et de faibles densités électroniques.

Les calculs de X. Pi et al. [22], basés sur le modèle des liaisons fortes, montrent d'ailleurs que les transitions individuelles des niveaux d'énergies de dopants vers la bande de conduction persistent d'autant plus avec l'augmentation de la concentration d'impuretés que la particule est petite. Ils montrent ainsi que les spectres d'absorption de nc-Si de 1,8 nm sont dominés par ces transitions jusqu'à 39,9 % d'atomes de phosphore. En revanche, pour les nc-Si de 2,2 nm, ce régime disparaît à partir de 5,1%, les spectres étant désormais dominés par les oscillations collectives des plasmons. Ainsi, le système adapté en vue d'étudier ce régime serait des particules plus petites que celles déjà étudiées, mais dont les teneurs en dopants couvriraient une plage tout aussi importante. Le choix a été porté sur la structure [SiO(9 nm)/SiO_2(12,5 nm)], de 9 nm de couche active, permettant d'obtenir des nanocristaux à la fois suffisamment gros pour favoriser l'ionisation de dopants, mais également suffisamment petits pour que la discrétisation des états soit possible. La couche barrière de 12,5 nm est conservée pour assurer le bon contrôle de la taille des nc-Si. Les résultats obtenus pour la configuration [SiO(9 nm)/SiO_2(12,5 nm) sont similaires à ceux des couches [SiO(12 nm)/SiO_2(12,5 nm)], tant sur le plan structural que sur celui des propriétés optiques.

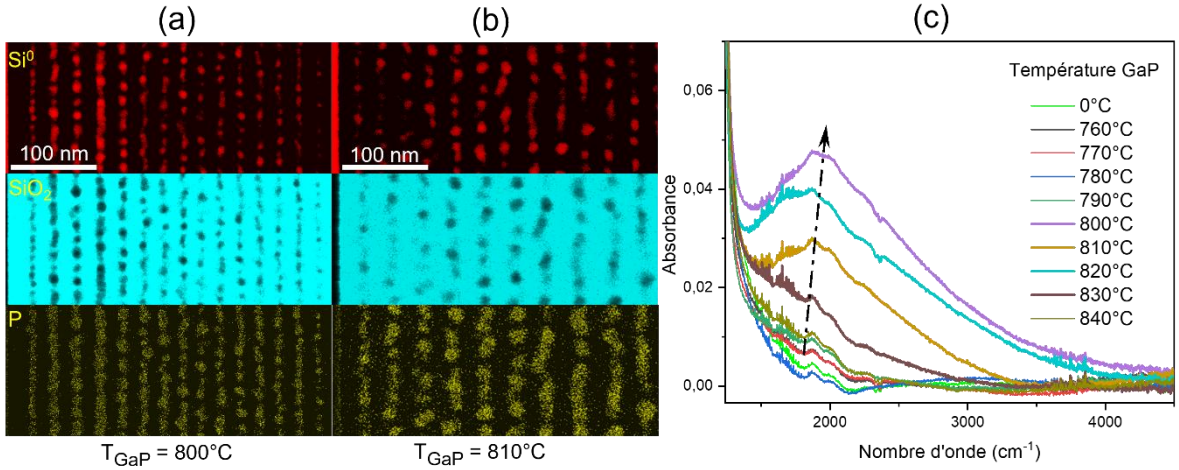


Figure 4.5 : Résultats obtenus sur des couches SiO(9 nm)/SiO_2(12,5 nm) pour la même plage de températures de cellule de GaP. (a) et (b)- Cartographies EELS pour les températures de 800 et 810 °C respectivement. (c)- Spectre IR pour l'ensemble des températures GaP réalisées.

Les figures 4.5a et b présentent les cartographies EELS des deux couches SiO(9 nm)/SiO_2(12,5 nm) élaborées avec des températures de cellule GaP de 800 et 810 °C. La structure de ces couches est similaire à toutes celles obtenues avec le protocole d'élaboration optimisé (y compris celles présentées au chapitre 3). Les mesures d'absorption infrarouge montrent comme dans le cas des films de structure SiO(12 nm)/SiO_2(12,5 nm), une augmentation de l'absorption qui atteint un certain maximum d'intensité et de fréquence avant de diminuer. Toutefois, dans ce cas, le maximum d'intensité et de fréquence est atteint à

800 °C (au lieu de 820 °C), en raison de la recharge de la cellule d'effusion à GaP qui conduit à l'incorporation de quantités plus importantes de phosphore pour des températures de cellule équivalentes. En effet, la quantité de GaP contenue dans la cellule diminue au fil des élaborations. Lorsque la cellule est rechargée, les concentrations de phosphore incorporées à une températures donnée sont légèrement plus importantes que lorsqu'elle est en milieu de vie ou quasiment épuisée. En conséquence, il est attendu que pour les températures de cellule équivalentes à celles réalisées dans la série SiO(12 nm)/SiO_2(12,5 nm) présentée plus haut, qu'on introduise légèrement plus de phosphore. Les résultats des simulations sont présentés dans le tableau 4.2.

T_{GaP} (°C)	800	810	820	830
μ (cm^2Vs^{-1})	16	20,3	17,5	24
n($\times 10^{20} cm^{-3}$)	2,33	2,12	2,04	1,32

Tableau 4.2 : Densité d'électrons libres et mobilités suivant la température de la cellule GaP pour les couches de structure SiO(9 nm)/SiO_2(12,5 nm).

Ils montrent que les densités électroniques maximales et minimales obtenues pour les films de structure [SiO(9 nm)/SiO_2(12,5 nm)] sont respectivement inférieures à celles obtenues dans le cas des films [SiO(9 nm)/SiO_2(12,5 nm)]. Cela serait lié à la plus faible taille des nanocristaux qui réduit le taux d'activation de dopants en dépit de l'augmentation de leur concentration. Il en est de même pour la mobilité dont le maximum et le minimum restent plus faibles, certainement à cause de la diffusion de surface qui est augmentée.

À ce niveau, aucune signature particulière pouvant être attribuée aux transitions intrabandes n'a été relevée. Cependant, les résultats combinés des structures SiO(12 nm)/SiO_2(12,5 nm) et SiO(9 nm)/SiO_2(12,5 nm) conforte la thèse selon laquelle le comportement des nc-Si dopés évolue vers un régime dégénéré, voire métallique.

Pour explorer davantage cette piste, il est nécessaire de réaliser des mesures permettant de suivre la dynamique de nos systèmes lors du changement de température, qui impacte différemment le comportement des matériaux selon qu'ils soient des semi-conducteurs intrinsèques, dopés ou des métaux . Nous avons donc envisagé des études d'absorption infrarouge et de photoluminescence sur une plage de températures comprise entre 10 et 350 K, en utilisant des incréments fins afin de caractériser avec précision l'évolution de l'émission et de l'absorption des nanocristaux dopés.

4.3 Analyse à basse température du comportement métallique de nanocristaux de silicium hyperdopés

4.3.1 Mesures de photoluminescence en fonction de la température

Les modifications des propriétés émissives d'un matériau dues aux variations de température sont en général l'expression de divers mécanismes. La variation de température peut entraîner l'activation ou le gel de défauts impactant l'efficacité émissive, affecter la durée de vie des porteurs de charge et donc le temps de décroissance de la luminescence.

Dans le cas de matériaux dopés, elle peut également impacter directement l'effet Auger précédemment présenté, via le mécanisme d'activation ou de gel des dopants. Que ce soit les impuretés ionisées, les ions dopants ou les atomes de dopant neutres, l'augmentation ou la diminution de la température influence ces entités, affecte les canaux de désexcitation possibles et modifie par conséquent la dynamique de recombinaison entre électrons et trous.

Nous avons effectué des mesures de photoluminescence à plusieurs températures comprises entre 8 et 350 K pour chacune des couches présentées dans la section (4.2.1). La source d'excitation utilisée est un laser à semi-conducteur émettant des photons à λ=375 nm (3,306 eV), et dont la puissance a été réglée à 10 mW. Le flux de photons émis pour l'excitation est alors de $1{,}89\times10^{16}$ photons/s (puissance/énergie) et le même pour toutes les couches. Chaque spectre correspond à la moyenne de deux accumulations de 0,2 seconde chacune. Les films sont fixés sur le doigt froid du porte-échantillon fait en cuivre en raison de sa bonne conductivité thermique. Ce dernier est équipé de résistances chauffantes et de deux sondes permettant respectivement d'élever et de suivre la température des échantillons. L'ensemble est placé dans un cryostat sous vide et refroidi pour les mesures à basses températures par circulation d'hélium liquide.
Deux lentilles sont utilisées afin de focaliser la lumière émise sur le détecteur CCD. L'émission étant attendue aux alentours de λ=900 nm, un filtre permettant de bloquer les longueurs d'onde plus courtes que 405 nm est placé devant le détecteur afin de supprimer la lumière provenant de l'excitation du laser (λ=375 nm).

La figure 4.6 présente les spectres de luminescence mesurés entre 10 et 350K pour le film SiO(12 nm)/SiO_2(12,5 nm) élaboré avec une température de cellule de GaP égale à 810 °C.
Pour des raisons de clarté, seules 14 des températures réalisées ont été représentées. Les mesures

effectuées entre 10 et 100 K sont tracées en pointillés fins, tandis que celles comprises entre 140 et 350 K sont représentées en traits continus épais. La légère asymétrie observée dans la forme des pics provient de l'absence de correction par la fonction de réponse spectrale du système de détection, caractérisée par une diminution de l'efficacité quantique pour les longueurs d'onde supérieures à 900 nm.

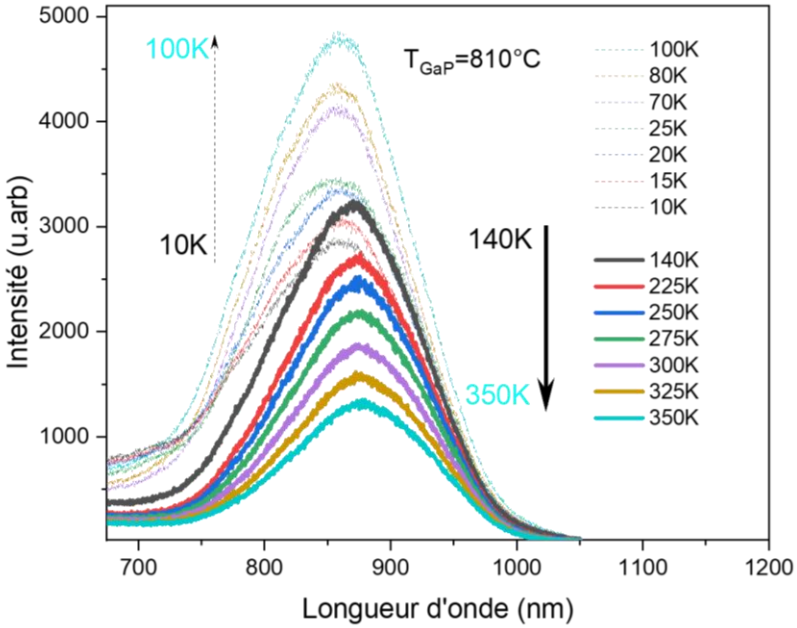


Figure 4.6 : Intensités de photoluminescence mesurées entre 10 et 350K sur la couche de structure SiO(12 nm) /SiO_2 (12,5 nm) élaborée avec une cellule d'effusion à 810 °C.

On observe pour ces mesures, que l'intensité de luminescence augmente progressivement lors d'une augmentation de la température de 10 à 100 K où elle atteint son maximum, puis décroît progressivement de 100 à 350K où elle atteint son niveau le plus faible parmi l'ensemble des températures explorées. Cette évolution globale est exactement la même que celle observée par O. Jambois et al. [10] dans des nc-Si non dopés. Cela pourrait ici, indiquer que l'apport de phosphore n'affecte pas la dynamique de recombinaison du système vis-vis du changement de température. Notons toutefois que dans les travaux de O. jambois et al., l'intensité et l'énergie sont plus élevées à température égale en raison respectivement de l'absence totale de dopants, et de la taille des nc-Si plus faible (confinement plus important). L'importante baisse de la luminescence aux températures élevées aurait pu être attribuée à l'effet Auger dû à l'activation de dopants, mais cela n'est pas cohérent avec l'augmentation observée entre 10 et 100K. Elle peut en revanche être liée à l'activation des processus de recombinaison non radiatifs tels que les phonons et les états de surface. La décroissance de la luminescence en dessous de 100K est principalement lié à l'augmentation progressive de la durée de vie des électrons dans la bande de conduction avec la diminution de la température.

L'intensité de photoluminescence pour un flux ϕ de photons incidents est décrite par [10]:

$$I_{PL} \propto \frac{\sigma\phi\tau N}{\tau_{rad}(1+\sigma\phi\tau)} \quad (1)$$

avec N et σ le nombre total de nc-Si et la section efficace d'absorption à la longueur d'onde d'excitation (375 nm) respectivement. τ, τ_{rad} désignant respectivement la durée de vie de l'état excité des nc-Si, et leur durée de vie radiative. Pour de faibles puissances d'excitation, comme tel est le cas, le facteur de saturation $S = \sigma\phi\tau$ qui compare le nombre d'excitation crée par le flux incident et le nombre de désexcitation maximal possible par unité de temps est petit devant 1 en raison d'un faible temps de vie de l'ordre de la microseconde [10]. Il en résulte l'approximation suivante.

$$\phi \ll 1/\sigma\tau \quad (2)$$

L'intensité de PL s'écrit alors

$$I_{PL} = \frac{\sigma\phi\tau N}{\tau_{rad}} \quad (3)$$

Ce régime est appelé régime linéaire en raison de la relation de proportionnalité directe entre l'intensité de photoluminescence I_{PL} et le flux de photons incidents ϕ. L'équation (3) permet d'expliquer la baisse de l'intensité de photoluminescence à haute température, à travers la réduction de la durée de vie τ (plusieurs canaux de désexcitations non radiatives sont activés), montrant que les canaux de désexcitations non radiatives jouent un rôle important dans l'efficacité émissive des nc-Si à ces températures.

En revanche, étant donné que la durée de vie des porteurs à basse température est dominée par la désexcitation radiative, les durées de vie des nc-Si dans l'état excité et d'émission radiative sont très proches ($\tau \approx \tau_{rad}$). En conséquence, l'intensité de PL devrait être indépendante de la durée de décroissance. L'équation (3) ne permet donc pas d'expliquer la décroissance observée en dessous de 100K. Cela est dû à l'approximation de l'équation (2), qui perd sa validité à basse température en raison de l'augmentation de la durée de vie des porteurs à basse température, qui peut atteindre une augmentation de deux ordres de grandeur. La limite de validité de l'approximation de l'équation (2) a été vérifiée par O. Jambois et al. [10]. Ils ont démontré que l'intensité de photoluminescence évolue de manière linéaire avec la puissance excitatrice à haute température, notamment à 300K, et que cette linéarité était rompue en dessous de 80K. L'augmentation du temps de vie radiatif à basse température est expliquée par une forte

diminution des probabilités de recombinaison imposée par les règles de sélection sur le moment cinétique [10]. Cela montre l'influence de la température sur la dynamique de recombinaison.

On peut également noter que le pic de luminescence se décale continuellement vers les grandes longueurs d'onde sur l'ensemble du domaine de température lorsqu'elle augmente. Ce comportement pourrait à priori être associé à l'activation des dopants et, par conséquent, à un rétrécissement du gap comme discuté plus haut. Cependant, d'autres études montrent que, même pour des semi-conducteurs intrinsèques, l'augmentation de la température conduit à une diminution de l'écart d'énergie entre les deux bandes (gap). Ce phénomène s'explique d'une part par la dilatation du réseau cristallin, qui réduit légèrement le confinement quantique [8], mais surtout par l'interaction électron-phonon, qui devient importante à haute température en raison de l'accroissement de la densité phononique. La contribution la plus souvent considérée dans cette réduction de gap est l'interaction électron-phonon, largement dominante par rapport à l'effet de dilatation du réseau [45–47].

Les mesures effectuées sur les multicouches luminescentes (SiO(12 nm) /SiO_2 (12,5 nm)) élaborées à différentes températures de cellule GaP montrent une évolution similaire (figure 4.7), caractérisée par une augmentation de la luminescence entre 8 K et une température intermédiaire située autour de 100 à 150 K, suivie d'une baisse progressive au-delà. Une diminution de l'énergie de gap est également observée pour l'ensemble des couches lorsque la température augmente.

Cependant, malgré une importante réduction de la température, aucune luminescence n'a été détectée pour les couches élaborées avec des températures de cellule de GaP dépassant 820 °C. Il en est de même pour les couches de structure SiO (9 nm)/SiO_2 (12,5 nm) élaborées avec une température de cellule GaP supérieure à 800 °C. Cela suggère une absence totale ou au plus une très faible réduction de l'effet Auger et, par conséquent, du gel des porteurs. L'absence totale de luminescence sur les films élaborés aux températures de GaP égales à 820 et 830 °C par exemple, même aux très basses températures, pourrait une fois de plus indiquer que les concentrations de dopants actifs au sein des nanocristaux sont suffisamment élevées pour qu'une fraction importante reste ionisée, même à très basse température. Kuzmicz et al. montrent que, pour le silicium massif dopé au phosphore, la densité électronique serait sensiblement égale à la concentration de dopant à partir de $3{,}6\times10^{18}$ cm^{-3} et que la différence entre les deux ne dépasserait pas les 10% [48]. Graaff et al. montrent également que ce seuil est d'environ 10^{19} cm^{-3} de dopants[11,13], régime dans lequel la température n'a plus d'effet sur la densité électronique. Ayant dans notre cas dépassé de loin ce seuil (~10^{18} cm^{-3}), même le taux d'ionisation dans nos nanocristaux n'est que d'environ 10%, les densités électroniques restent suffisamment élevées pour que les dopants ionisés deviennent

insensibles à la température (voire également chapitre 1). Ces mesures ne permettent toutefois que de formuler des hypothèses fondées sur les seules propriétés d'émission, lesquelles, restent fortement corrélées à d'autres facteurs tels que la concentration globale de dopants, la densité de défauts ou encore la distribution en taille des nc-Si, qui influencent directement l'intensité et l'énergie de la luminescence. À elles seules, elles sont donc insuffisantes pour conclure de manière péremptoire à une structure dégénérée ou à un comportement métallique.

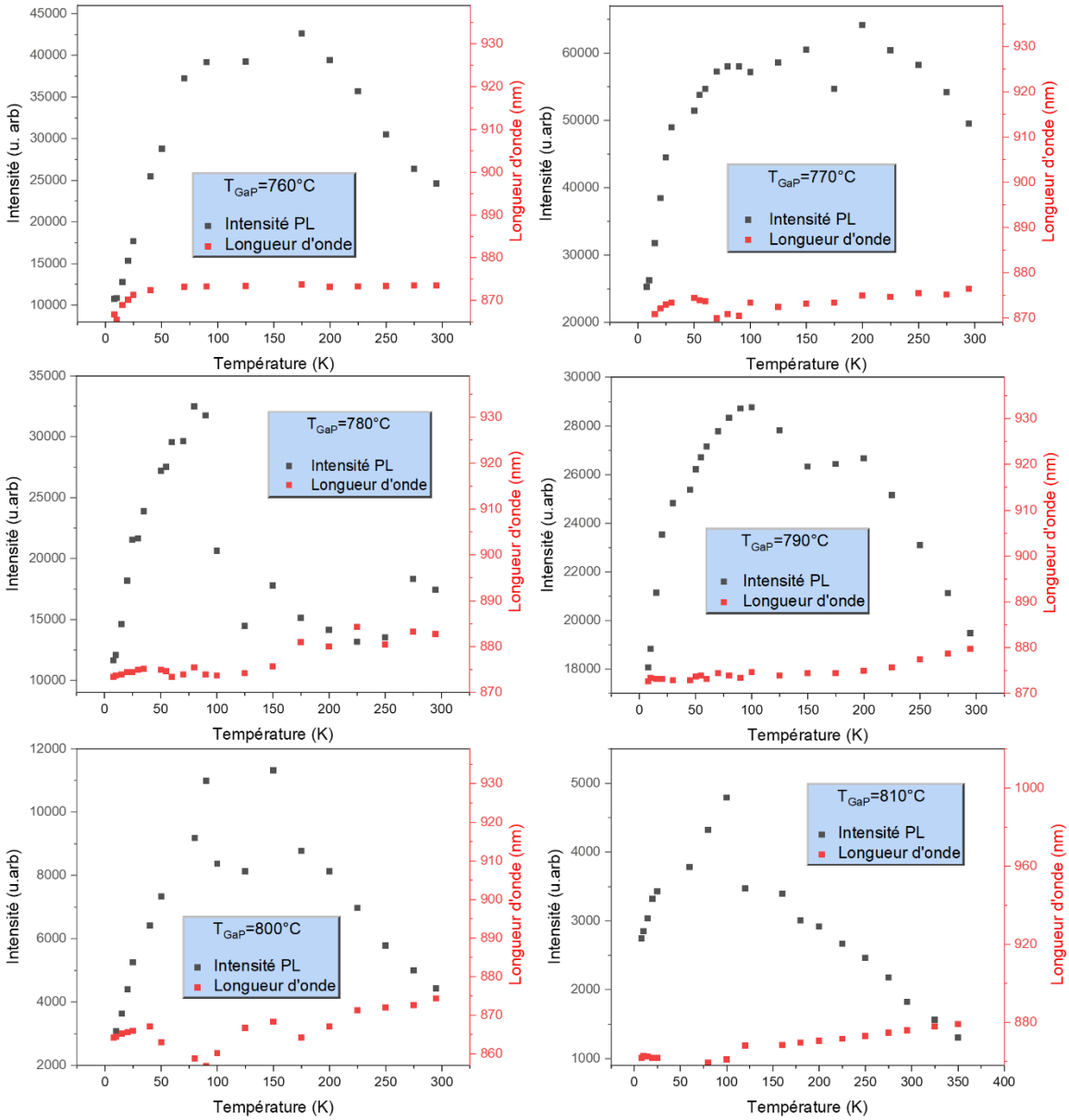


Figure 4.7 : Intensités de photoluminescence (point noir) et longueur d'onde d'émission (point rouge) en fonction de la température pour les couches SiO(12 nm) /SiO_2 (12,5 nm). élaborées avec différentes concentrations de dopants.

Les mesures d'absorption infrarouge que nous avons réalisées et discutées dans le chapitre précédent ainsi qu'en début de cette étude constituent une base complémentaire solide pour analyser le comportement des nc-Si dopés. En leurs associant une variation de température, elles peuvent fournir davantage d'éléments d'analyse et de compréhension.

4.3.2 Absorption infrarouge en fonction de la température

L'amplitude et la fréquence de la réponse plasmonique obtenue dans les nanocristaux de semiconducteurs dopés sont des fonctions croissantes de la densité d'électrons libres existant au sein de ces cristaux [22]. Par ailleurs, dans un semiconducteur, la concentration de porteurs libres est également une fonction croissante de la température en raison de l'activation thermique [49,50]. Il est donc attendu qu'au cours d'une baisse de température, la densité d'électrons libres pour un dopage de type-n dans le régime basse température, et pour un semi-conducteur non dégénéré, réduit de manière significative conformément à la relation suivante.

$$n \approx \sqrt{\frac{N_D N_C}{g_d}} \exp\left[-\frac{(E_i)}{2k_B T}\right] \quad (4)$$

où N_D, N_C, k_B et E_i désignent respectivement la concentration de dopants, la densité d'états effectifs de conduction, la constante de Boltzmann et l'énergie d'ionisation des dopants (~45meV pour le silicium massif dopé au phosphore). g_d=2 est la dégénérescence du niveau de dopant.

Le gel complet des atomes de dopants est prévu lorsque l'énergie thermique $k_B T$ est d'environ un ordre de grandeur plus petite que l'énergie d'ionisation E_i. En conséquence, pour le silicium massif dopé au phosphore par exemple, les électrons restent liés aux atomes de dopants lorsque $k_B T < 10^{-1}(45\times10^{-3})$, soit à partir d'une température d'environ 50K. L'énergie d'ionisation dans des nanocristaux étant plus élevée comme nous l'avons déjà démontré, le gel de dopants surviendrait théoriquement bien avant 52 K (pour les nc-Si T_{gel} >50 K).

La figure 4.8 présente la décroissance de la densité électronique dans le régime basse température, pour différentes concentrations de donneurs. Le calcul est effectué pour le silicium massif, avec une énergie d'ionisation de 45 meV pour les concentrations de phosphore considérées. La diminution de la température pourrait donc causer une baisse du signal plasmonique accompagnée d'un décalage vers le rouge en raison de la réduction de la densité électronique[44,51,52], voire une disparition complète à très basse température . Dans cette conception idéalisée, nous devons cependant tenir compte de la concentration

initiale de dopants. En effet, l'approximation de l'équation (4) est valable pour des dopages modérés où les niveaux de donneurs sont discrets.

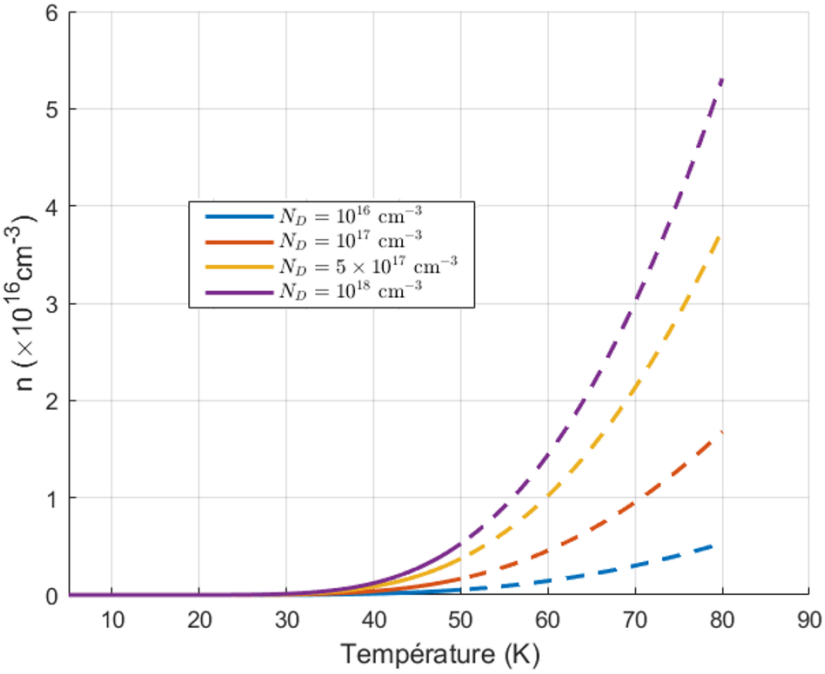


Figure 4.8 : Évolution théorique de la densité électronique en fonction de la température pour différentes concentrations de dopants en considérant $Nc \propto (T^{3/2})$.

Lorsque cette concentration se rapproche de 10^{19} cm^{-3}, les niveaux d'énergie de dopants fusionnent et l'énergie d'ionisation ($E_i = E_C - E_D$) tend à être nulle. Mais compte tenu de la distribution en énergie d'ionisation, en raison de la répartition des dopants dans les nc-Si, une modification de l'énergie du plasmon et de son intensité reste envisageable et justifie la pertinence des mesures d'absorption en fonction de la température. Les variations de température pourraient également affecter le facteur de qualité de la résonance à travers la modification de l'interaction électron-phonon qui engendre un amortissement non négligeable. Cela a d'ailleurs été démontré par A. Yeshchenko et al. dans les particules plasmonique d'or [53]. L'association de la modélisation par la théorie de Mie à ces mesures permettra d'extraire l'évolution de la densité électronique ainsi que la mobilité des électrons, deux paramètres clés pour l'interprétation fine de la structure électronique des nc-Si dopés.

La figure 4.9 présente les spectres d'absorption infrarouge en fonction de la température de deux couches de structure SiO(12 nm) /SiO_2 (12,5 nm) élaborées aux températures de cellule GaP de 810 °C (lignes interrompues) et 820 °C (lignes continues) en fonction de leur température. Ces mesures donnent un aperçu de l'évolution de la réponse plasmonique pour des cristaux contenant différentes quantités de

phosphore. En dessous de 150K, les spectres présentent une bande d'absorption centrée autour de 3200 cm^{-1}, correspondant au mode d'étirement O-H [54]. Une autre bande située au tour de 3600 cm^{-1} suggère la formation de silanols Si-OH [55]. Elles sont toutes deux dues à la condensation d'eau résiduelle contenue dans l'atmosphère sur le film mince lorsque la température à l'intérieur du cryostat est abaissée. Les bandes respectivement situées respectivement à 1900 et 1990 cm^{-1} pour des températures de cellule égales à 810 et 820 °C semblent ne pas changer de position lorsque la température est diminuée de 350 à 10K. Cela indique que la fonction diélectrique ε_m de la matrice (silice), ainsi que la concentration en électrons libres n, ne sont pas affectées par l'important changement de température. Une telle insensibilité de la densité électronique aux conditions thermiques imposées aux nanocristaux suggère que l'activation des dopants ne dépend plus de la température. Ces constatations sont cohérentes avec les mesures effectuées par certains auteurs dans le silicium massif dopé [11,13]. Cela est d'autant plus vraisemblable que la concentration de dopants potentiellement actifs est de l'ordre de 10^{20} $at.cm^{-3}$ [44,56].

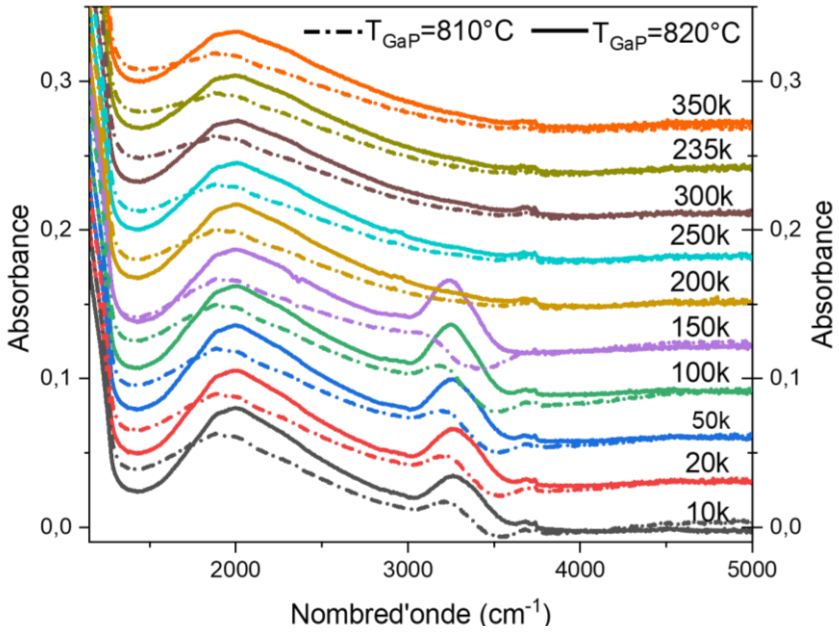


Figure 4.9 : Spectres d'absorption infrarouge en fonction de la température de deux couches de structure SiO(12 nm) /SiO_2 (12,5 nm) pour les températures de cellule de GaP de 810 °C (lignes interrompues) et 820 °C (lignes continues).

On peut cependant noter que la largeur des bandes de plasmon diminue de façon significative pour les deux concentrations lorsque la température diminue. Cette amélioration du facteur de qualité a déjà été observée dans plusieurs autres matériaux plasmoniques et est attribuée à une réduction de la diffusion ou de l'amortissement liés aux phonons [53]. La densité de phonons au sein des nanocristaux étant dépendante de la température, la mobilité des électrons devrait par conséquent en être impactée. La diminution de la

largeur à mi-hauteur des bandes plasmoniques est probablement majoritairement liée à l'augmentation de la mobilité des électrons. Les faibles dimensions des structures ne devraient pas impacter la dépendance thermique de l'amortissement. Cependant une variation de la taille des nanocristaux avec la température n'est pas exclue, et pourrait influencer l'évolution de la mobilité.

Rappelons qu'aux très basses températures, pour des particules suffisamment petites, des transitions intrabandes pourraient apparaître en raison de la quantification des niveaux d'énergie de conduction et de la faible ionisation des dopants. Par ailleurs, nous avons démontré dans le chapitre précédent l'importance de la taille des objets sur la mobilité des porteurs et sur les effets de confinement. Pour étudier l'impact de la température sur les propriétés des nanocristaux en investiguant les effets de taille, des mesures ont été réalisées sur des nanocristaux uniformément dopés, de taille comprise entre 7 et 16 nm.

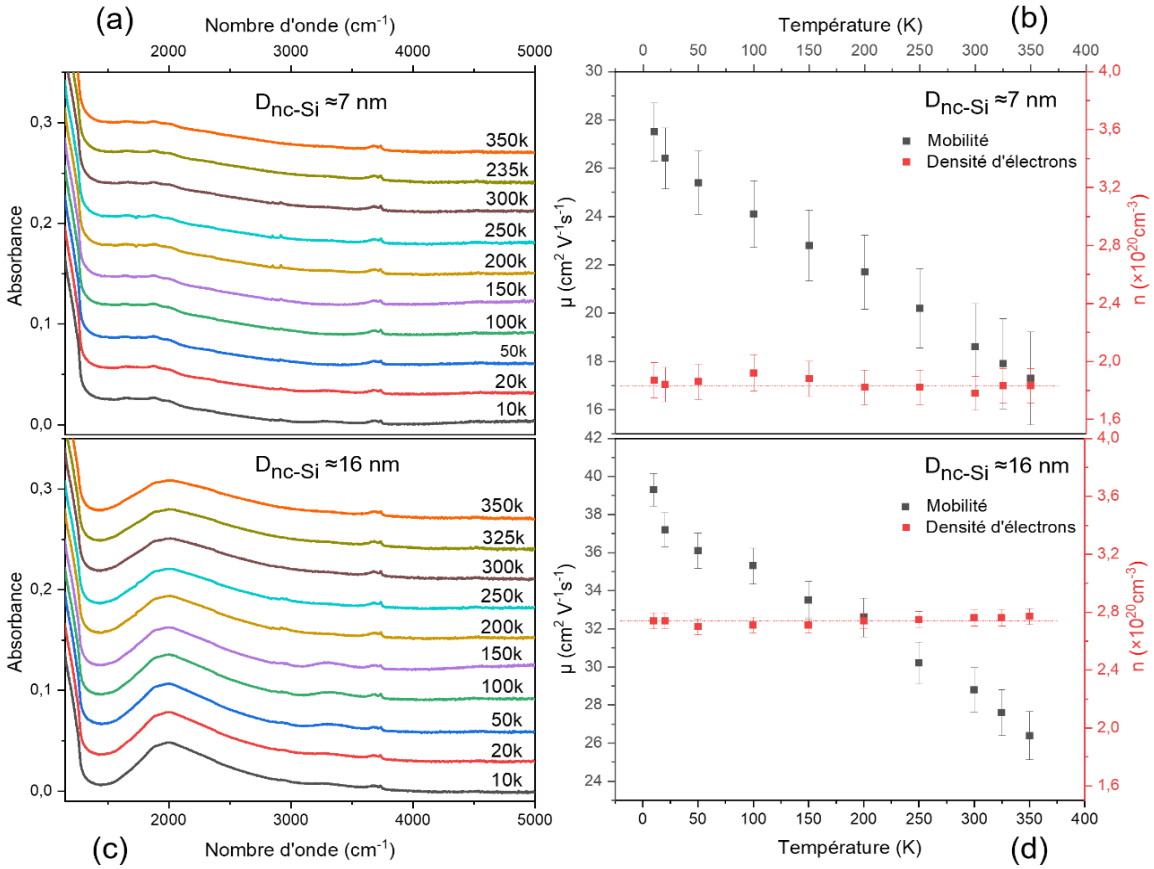


Figure 4.10 : Spectres d'absorption infrarouge en fonction de la température de cristaux de 7 et 16 nm contenant 0,9 at % de phosphore (a) et (c) ainsi que les densités électroniques et les mobilités associées (b) et (d).

Les figures 4.10 (a) et (c) présentent les spectres d'absorption infrarouge des deux extrema en termes de diamètre de nc-Si plasmoniques explorés (7 et 16 nm), contenant environ 0,9 at % de phosphore.

L'élargissement précédemment observé pour l'ensemble des couches plasmoniques de structure SiO (12 nm)/SiO_2 (12,5 nm) se reproduit aussi bien pour les petits cristaux de 7 nm que pour les plus gros de 16 nm. La position du pic de plasmon reste également inchangée pour les deux tailles, indiquant un comportement similaire. Aucune signature spectroscopique indiquant la présence de transitions intrabandes n'a été observée pour l'ensemble des températures, des tailles de cristaux et des concentrations de dopants exploré. Nous interprétons l'absence de transitions discrètes et la présence unique des modes collectifs de résonance par un nombre trop important de porteurs libres au sein des nanocristaux. Les figures 4.10 (b) et (d) montrent des densités électroniques quasiment constantes, comme le suggère la position des pics de plasmon, tandis que la mobilité décroît de manière significative lorsque la température diminue. L'évolution est similaire pour les mesures effectuées sur les nanocristaux dont les tailles sont intermédiaires, pareillement dopés.

4.3.2.1 Évolution de la densité électronique et de la mobilité des cristaux de différentes tailles en fonction de la température

La superposition des grandeurs précédentes permet de les comparer pour les différentes tailles de nanocristaux afin de mieux analyser leurs évolutions générales.

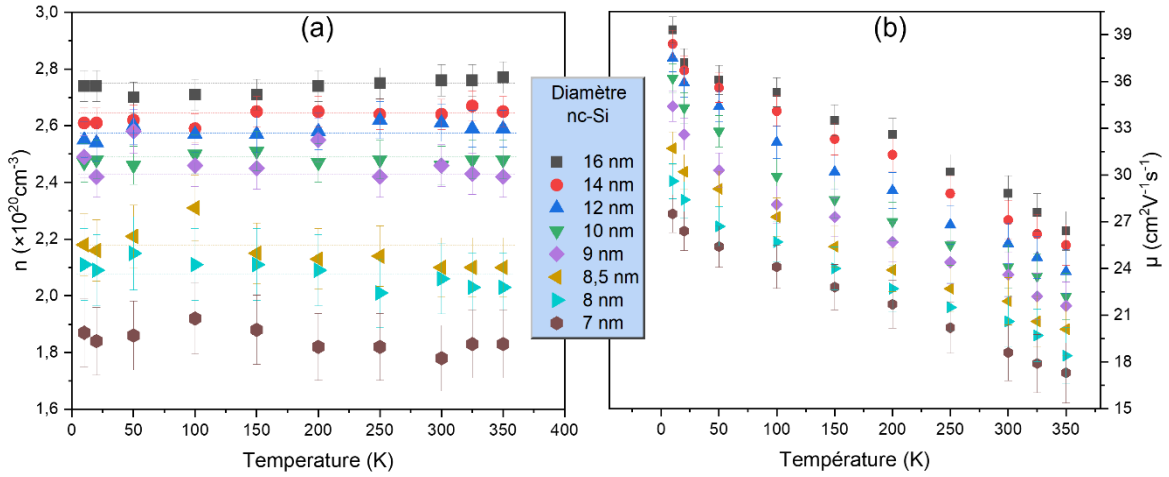


Figure 4.11 : Évolution de la densité électronique (a) et de la mobilité (b) en fonction de la température de nc-Si de diamètre variant de 7 à 16 nm et contenant 0,9 at % de phosphore.

La figure 4.11 présente les densités électroniques (a) et les mobilités des électrons associées (b) pour des nanocristaux plasmoniques uniformément dopés et de tailles différentes. L'augmentation de la concentration d'électrons libres à une température donnée, de 1,85 à 2,7×10^{20} cm^{-3} lorsque le diamètre augmente de 7 à 16 nm, a été attribuée à la diminution de l'énergie d'ionisation des dopants dans un cristal lorsque la taille de ce dernier augmente (Voir chapitre 3). Ainsi, pour les nc-Si de grands diamètres, une

concentration supérieure de dopants est ionisée conduisant à l'augmentation de la densité électronique. Elle reste par ailleurs relativement constante pour chaque taille de nc-Si pour l'ensemble des températures sondées. Les fluctuations observées pour des cristaux de taille inferieures à 8,5 nm sont dues aux faibles signaux plasmoniques obtenus à ces tailles, ce qui rend difficile la simulation par laquelle cette grandeur est obtenue (voir figure 4.4 et 3.11). Comme pour les échantillons présentés précédemment, les mesures indiquent que les systèmes étudiés ici ont tous un comportement dégénéré.

La mobilité à une température donnée est plus importante pour les grosses particules en raison de la diffusion plus faible des électrons à l'interface nanocristaux/matrice. Il faut en effet rappeler que la diffusion aux interfaces est d'autant plus importante que la particule est petite. L'importante augmentation de cette mobilité avec la réduction de la température, observée pour toutes les tailles étudiées, permet de conclure qu'il y a une importante baisse de la densité de phonons. En effet, la baisse de la densité de phonons entraîne une augmentation du temps de relaxation des électrons. En conséquence, le nombre de collisions par unité de temps baisse drastiquement entraînant des conditions de mouvement plus aisées pour les électrons et donc une hausse de leur mobilité. La reproductibilité de la tendance pour toutes les tailles souligne par ailleurs le rôle moins important des atomes dopants neutres ou ionisés, (pourtant présents en grandes concentrations) dans le processus de transport au sein des nanocristaux. Cela serait dû au faible écart de densité d'ions dopants ($1,85\text{-}2,7\times10^{20}$) ou d'impuretés. Cette explication est en accord avec les calculs théoriques qui révèlent que la mobilité dans les semi-conducteurs non polaires comme le silicium et le germanium est dominée par l'interaction avec les phonons, surtout acoustiques : la résultante de la mobilité est théoriquement proportionnelle à $T^{-3/2}$ et la mobilité due à la diffusion par les phonons optiques uniquement est proportionnelle à $T^{-1/2}$ [49].

L'évolution des caractéristiques électroniques nous amène à la conclusion selon laquelle le fort dopage des nc-Si génère suffisamment d'électrons libres pour conduire à un comportement de type métallique. Notons toutefois qu'aussi bien à température ambiante qu'à basse température, certains spectres présentent des contributions de faibles intensités superposées au pic de plasmon (voir figures 4.3, 4.4, 4.5 et 4.10a). Ces signatures apparaissent lorsque le plasmon est inexistant ou faible, et disparaissent dès que celui-ci devient suffisamment intense pour les masquer. Il ne s'agit donc pas, contrairement aux observations de X. Pi et al. [22], de transitions individuelles de niveaux de dopants vers la bande de conduction. En effet, contrairement à leurs travaux, les positions (fixes à 1660, 1875, et 2000 cm^{-1}) et les intensités de nos multiples pics ne varient ni avec la taille des nanocristaux, ni avec le dopage. De plus, ils sont présents aussi bien sur les spectres des nanocristaux intrinsèques que fortement dopés (tant que le plasmon n'est

pas suffisamment intense pour les masquer). Il s'agit de signatures vibrationnelles de faible intensité de la matrice hôte.

4.3.2.2 Modélisation de l'évolution de la mobilité en fonction de la température

La description de la mobilité des porteurs de charge (électrons et trous) dans le silicium est une problématique complexe, car cette dernière résulte de l'action simultanée de nombreux mécanismes de diffusion. Parmi ceux-ci, on retrouve notamment l'action des dopants et de leur ionisation, la formation éventuelle de clusters de dopants, la diffusion par les phonons et les interactions entre porteurs libres. L'établissement d'une expression analytique fidèle à l'évolution thermique de la mobilité doit donc tenir compte à la fois de l'influence de la température sur les effets que nous avons cités et de la concentration en impuretés.

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire l'évolution de la mobilité en fonction du dopage. Les relations les plus connues sont celles de Masetti et al. et de Caughey et al., qui offrent des expressions analytiques pour la simulation des dispositifs électroniques [42,43].

Une amélioration significative a été apportée par D. B. Klaassen [57], qui a proposé en 1991, un modèle dit « unifié », capable de reproduire avec précision la mobilité des porteurs de charges dans le silicium de type-n et de type-p en fonction de la concentration d'impuretés dans un premier temps, puis en y associant une dépendance en température dans un second temps[13]. Nous nous sommes inspirés de ces relations afin de modéliser la dépendance en température observée dans les nc-Si fortement dopés. La relation proposée par Klaassen pour décrire la mobilité à 300K dans le silicium massif en fonction de la concentration d'impuretés est :

$$\mu = \mu_{min} + \frac{\mu_{max} - \mu_{min}}{1 + \left(\frac{N}{N_{ref_1}}\right)^{\alpha_1}} - \frac{\mu_1}{1 + \left(\frac{N_{ref_2}}{N}\right)^{\alpha_2}} \quad (5)$$

où μ_{max} et μ_{min} sont respectivement les valeurs de mobilité maximale et minimale pour chaque dopant (As, P, B…) à 300 K, respectivement dans le matériau intrinsèque et fortement dopé. N est la concentration de dopants généralement considérée comme étant aussi celle des porteurs libres. Les quantités N_{ref_1}, N_{ref_2}, μ_1, α_1 et α_2 sont des constantes propres à chaque dopant, déterminées à partir des mesures expérimentales. $N_{ref_1} \sim 10^{17}$ cm^{-3} (pour le phosphore) est la densité introduite pour caractériser le régime de faible dopage et celui du dopage modéré. Au-delà de cette concentration, la diffusion par les impuretés introduites devient comparable à celle des phonons. N_{ref_2} traduit alors le régime de très fort

dopage et entre en compte à partir de 10^{20} cm^{-3}. Cette relation reproduit avec précision les résultats expérimentaux pour des concentrations au-delà desquelles certains modèles échouent. Par exemple, pour 10^{20} cm^{-3}, le calcul donne, par rapport aux mesures expérimentales, une valeur (59,59 $cm^2V^{-1}s^{-1}$) précise à 6×10^{-2} près. La relation retenue pour les concentrations d'impuretés plus petites que 10^{20} cm^{-3} ne tient compte que des deux premiers termes. On a alors :

$$\mu = \mu_{min} + \frac{\mu_{max} - \mu_{min}}{1 + \left(\frac{N}{N_{ref_1}}\right)^{\alpha_1}} \quad (6)$$

La limite faible dopage de l'équation (5) ou (6) correspond à la mobilité μ_{e-ph} due à la diffusion par les phonons uniquement ($\mu_{e-ph} = \mu_{max}$ en prenant $N = 0$). En conséquence, celle induite par les impuretés introduites, notée μ_{e-d}, s'obtient en soustrayant la contribution due aux phonons de l'équation (6) en utilisant la règle de Matthiesen.

$$\frac{1}{\mu_{e-d}} = \frac{1}{\mu} - \frac{1}{\mu_{e-ph}} \quad (7)$$

Ainsi,

$$\mu_{e-d} = \frac{\mu_{min}\cdot\ \mu_{max}}{\mu_{max} - \mu_{min}} + \frac{\mu_{max}^2\left(\frac{N_{ref1}}{N}\right)^{\alpha_1}}{(\mu_{max} - \mu_{min})} \quad (8)$$

La contribution due à la diffusion entre les porteurs de charges (électron-électron, électron-trou ou trou-trou) étant du second ordre, et en supposant l'inexistante de clusters, nous ne tiendrons compte que des deux contributions précédentes (μ_{e-ph} et μ_{e-d}). En supposant que la totalité des dopants est active, l'évolution avec la température proposée par Klaassen est pour les contributions liées aux impuretés et au phonons, respectivement donnée par les équations 9 et 10.

$$\mu_{e-ph}(T) = \mu_{max}\left(\frac{300}{T}\right)^{\theta_1} \quad (9)$$

$$\mu_{e-d}(T) = \mu_2\left(\frac{300}{T}\right)^{0,5} + \mu_3\left(\frac{T}{300}\right)^{3\alpha_1-1,5} \quad (10)$$

Avec $\mu_2 = \frac{\mu_{min}\cdot\mu_{max}}{\mu_{max}-\mu_{min}}$; $\mu_3 = \frac{\mu_{max}^2\left(\frac{N_{ref1}}{N}\right)^{\alpha_1}}{(\mu_{max}-\mu_{min})}$, $\alpha_1 = 0,71$ et $\theta_1 = 2,28$ pour le phosphore.

Plusieurs autres relations empiriques combinant différents mécanismes de diffusion ont également été proposées. Bien que leurs formes analytiques varient, elles reposent toutes sur certains éléments communs, en particulier le terme de diffusion électron-phonon, qui varie selon une loi de puissance de la température. Selon la théorie du potentiel de déformation, la mobilité obéit à une loi en $T^{-3/2}$ [58,59]. D'autres termes spécifiques viennent ensuite s'y ajouter pour décrire plus finement la contribution de la diffusion par les impuretés ionisées ou encore les effets d'interactions entre porteurs de charges.
Pour le terme $\mu_{e-ph}(T)$ traduisant l'interaction électron-phonon, Klaassen estime $\theta_1 = 2.28$.

En utilisant les valeurs expérimentale de D. Long [60] et de P. Norton et al. [61] pour le silicium type-n (Sb, As et P) faiblement dopé entre 4×10^{13} et 8×10^{16} cm^{-3}, Arora et al. [62] trouve un exposant $\theta_1 = 2.33$. Cependant, leur modèle prévu pour être valide entre 10^{13} et 10^{20} cm^{-3}, ne convient qu'à haute température (200-500K) et y présente d'ailleurs déjà un écart de 12%.

Il en est de même pour Dorkel et al [63] qui, en déterminant $\theta_1 = 2.20$, ont été capable de retrouver les valeurs expérimentales de Norton et al. [61] en ce qui concerne la contribution (mobilité) associée aux phonons (μ_{e-ph}). Leur modèle final présente des déviation acceptables (5%) à de faibles concentrations entre 200 et 600K. Les auteurs reportent toutefois des écarts considérables à partir de 3×10^{18} et spécialement à basse température (150K). Ils expliquent cet écart par la divergence de la valeur de la contribution μ_{e-ph}, qui n'est plus précise à basse température.

La description de la dépendance en température de la mobilité liée à la diffusion par les phonons, proposée par les différents auteurs reste globalement similaire ($2{,}20 \leq \theta_1 \leq 2{,}40$). Cependant, aucune de ces approches ne parvient à rendre compte de manière satisfaisante de l'évolution de la mobilité totale à basse température. Même le modèle de Klaassen, pourtant l'un des plus aboutis, montre une divergence notable en dessous de 150 K. Comme l'expliquent Dorkel et al., ces divergences proviennent principalement de la contribution liée aux phonons, qui constitue le mécanisme dominant de diffusion dans les semi-conducteurs non polaires comme le silicium. Nous devons toutefois noter qu'à basse température, d'autres processus de diffusion comme ceux liés à l'ionisation incomplète des dopants, et par conséquent la diffusion par impuretés neutres ou par les états de surface sont à prendre en compte.

Les relations que nous avons utilisées ont été inspirées des équations (9) et (10) et sont données ci-dessous.

$$\mu_{e-ph}(T) = \mu_1 \left(\frac{300}{T}\right)^{\theta_1} \quad (11)$$

$$\mu_{e-d}(T) = \mu_2 \left(\frac{300}{T}\right)^{\theta_2} + \mu_3 \left(\frac{T}{300}\right)^{\theta_3} \quad (12)$$

Nos systèmes étant nanocristallins, la mobilité dans des particules intrinsèques ne saurait être la même que dans le silicium massif et pour toutes les tailles. Combiné aux effets du très fort dopage, le comportement des termes reflétant la diffusion par les impuretés, μ_{e-d}, ne peut non plus être identique à ceux de Klaassen. En raison de cette complexité par rapport au silicium massif faiblement dopé généralement considéré dans la littérature, les paramètres μ_1, μ_2 et μ_3 sont appelés à évoluer afin de refléter plus fidèlement les mécanismes en jeu dans les matériaux étudiés ici. En revanche la dépendance en T de Klaassen est conservée. En raison de la diffusion aux interfaces des nc-Si, un terme μ_{e-s} défini par l'équation (13) est également pris en compte.

$$\frac{1}{\mu_{e-s}} = \frac{am^* v_F}{eR} \quad (13)$$

où a est une constante proche de 1, v_F la vitesse de Fermi, R le rayon du nc-Si, e et $m^* = 0{,}3m_0$ respectivement la charge élémentaire et la masse effective de l'électrons dans le silicium, avec m_0 la masse de l'électron libre. La mobilité totale $\mu_{totale}(T)$ des électrons dans les nanocristaux dopés en fonction de la température est obtenue en sommant les différentes contributions (équations 11-13) selon la règle de Matthiesen.

$$\frac{1}{\mu_{totale}(T)} = \frac{1}{\mu_{e-ph}(T)} + \frac{1}{\mu_{e-d}(T)} + \frac{1}{\mu_{e-s}} \quad (14)$$

En l'absence d'effets de confinement autres que les collisions aux interfaces des nanocristaux tels que la modification des phonons due à celle de la maille élémentaire ou encore la modification de la masse effective, les deux premiers termes du membre de droite de l'équation (14) peuvent donc être assimilés à la mobilité caractéristique du silicium massif.

$$\frac{1}{\mu_{massif}(T)} = \frac{1}{\mu_{e-ph}(T)} + \frac{1}{\mu_{e-d}(T)} \quad (15)$$

L'ajustement basé sur l'équation (14) a été réalisé avec le logiciel Origin. Il repose sur la méthode des moindres carrés non linéaires et consiste à minimiser une fonction χ^2, définie comme la somme

pondérée des carrés des écarts entre les valeurs expérimentales et celles prédites par le modèle.
Le logiciel étant limité à 400 itérations, la régression a d'abord été menée en ajustant manuellement les paramètres μ_1, μ_2 et μ_3. Dans la conception du modèle, μ_2 et μ_3 influencent le comportement à basse température (T < 150 K), tandis que μ_1 domine au-dessus de 250K. Le paramètre μ_{e-s}, indépendant de la température, permet d'ajuster la courbe suivant l'axe des ordonnées. Une fois l'allure générale reproduite, une séquence d'itérations automatiques est lancée. La convergence est atteinte lorsque la valeur de χ^2, mesurant l'écart entre les valeurs de l'expérience et celle du modèle, atteint 10^{-9}.

La figure 4.12 représente les résultats de mobilité en fonction de la température pour les matériaux ayant des densités électroniques comprises entre 1,87 et $2{,}64\times10^{20}$ cm^{-3}, correspondant respectivement à des diamètres compris entre 7 et 16 nm. Les points représentent les valeurs expérimentales extraites des spectres en utilisation la théorie de Mie, comme réalisé dans les modélisations précédentes, et la courbe en trait interrompu représente la modélisation décrite par l'équation (14). Les modélisations permettent de rendre compte de façon satisfaisante des données expérimentales pour tous les échantillons étudiés.

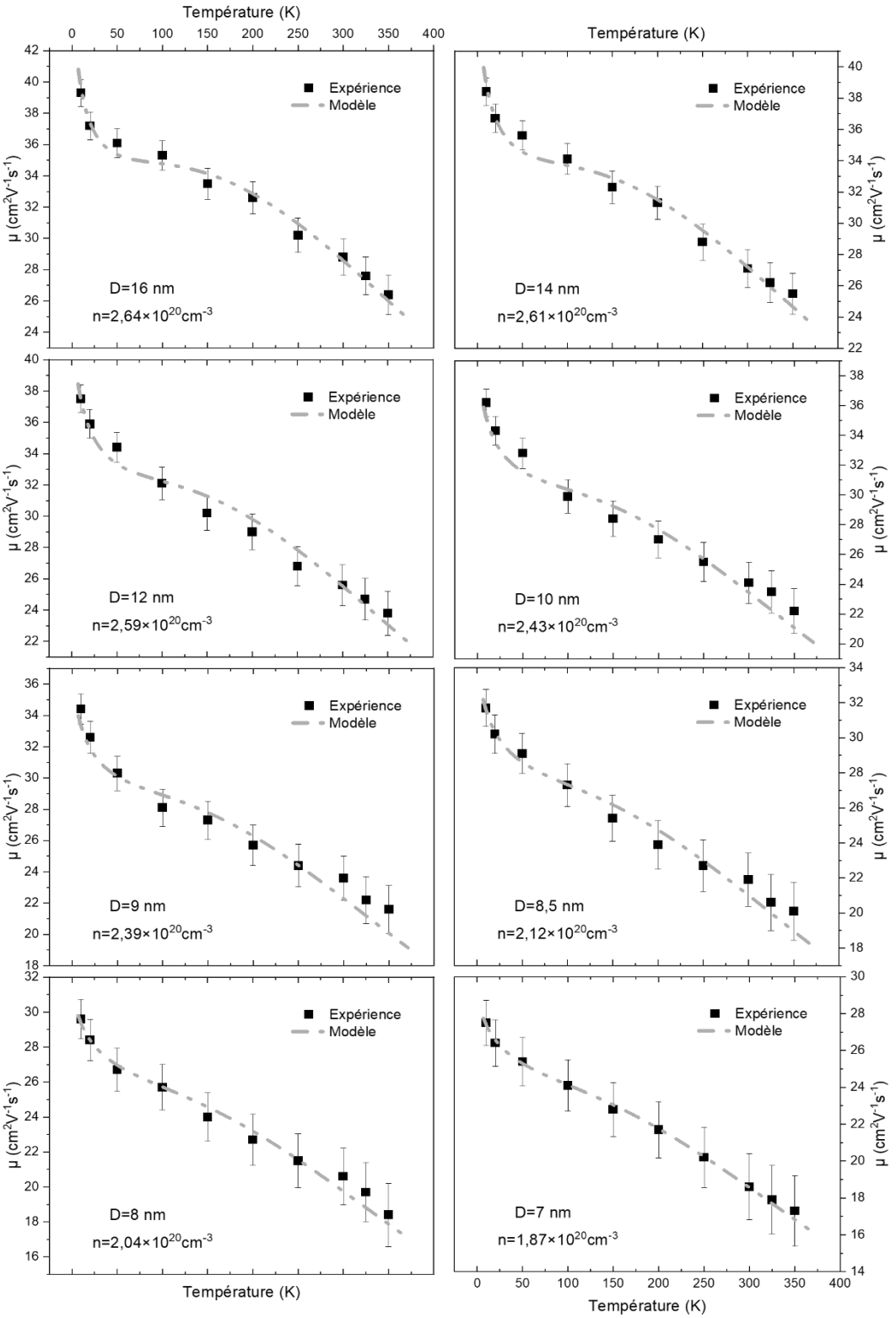


Figure 4.12 : Résultat de simulations de la mobilité en fonction de la température pour les nc-Si dopés dont les densités électroniques sont comprises entre 1,87 et 2,64×10^{20} cm^{-3}, correspondant respectivement à des diamètres compris entre 7 et 16 nm.

Afin de mieux comprendre l'impact des variations thermiques sur la dynamique de notre système, nous avons étudié l'évolution de chaque contribution à la mobilité en fonction de la température.

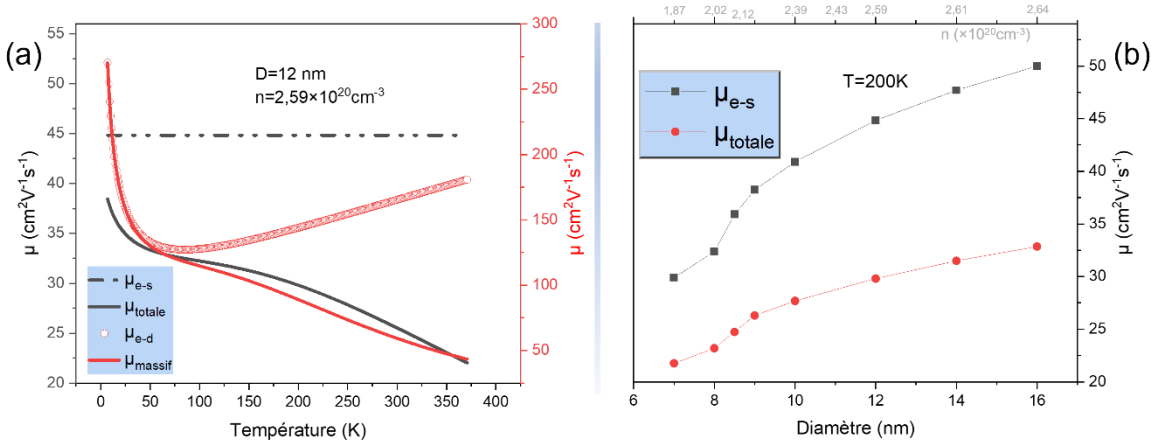


Figure 4.13 : Différentes contribution à la mobilité. (a)- En fonction de la température pour des nanocristaux de 12 nm et de densité électronique n=2,59×10^{20} cm^{-3}.(b)- *É*volution de la mobilité totale recalculée et de la composante due à la diffusion de surface en fonction de la taille des nc-Si à 200 K.

La figure 4.13a présente l'évolution des contributions μ_{e-s} et μ_{e-d}, respectivement dues à la diffusion de surface et aux impuretés, ainsi que μ_{massif} (équation 15) et celle de la mobilité totale μ_{totale} (équation 14), pour des nanocristaux de 12 nm (n= 2,59×10^{20} cm^{-3}) en fonction de la température. Ces courbes ont été obtenues en recalculant les différents termes à partir des paramètres obtenus de l'ajustement des points expérimentaux. On constate qu'au-dessus de 50 K, la mobilité dite du massif (liée aux phonons et aux impuretés) s'écarte de celle due uniquement aux impuretés. Cela montre qu'à haute température, la mobilité du massif est dominée par l'interaction électron-phonon. En dessous de 50 K, elle se confond avec la mobilité liée aux impuretés, indiquant que la diffusion par ces derniers devient alors le mécanisme limitant le mouvement des électrons. Par ailleurs la rapide et importante remontée de la courbe décrivant la mobilité du massif en dessous de 50 K suggère qu'une fois les modes phononiques désactivés, la diffusion par les impuretés reste modérée.

La dépendance en température de la mobilité totale μ_{totale} suit globalement l'allure de la mobilité du massif μ_{massif}, mais avec un important écart de valeur (entre μ_{totale} et μ_{massif}) causé par la diffusion de surface dans les nanocristaux (μ_{e-s}), ce qui réduit fortement la mobilité totale. La composante μ_{e-s} est indépendante de la température, conformément à la construction de notre modèle, puisqu'elle est

régie par le diamètre des nc-Si, invariant avec la température, ainsi que par la vitesse de Fermi, elle-même dépendante de la densité électronique que nous avons montrée invariante avec la température.

La figure 4.13b montre l'évolutions de la mobilité totale μ_{totale}, ainsi que celle de la composante μ_{e-s} en fonction de la taille des nc-Si à une température donnée de 200 K. Ces évolutions sont les mêmes à toutes les températures. Elles montrent que l'évolution de la mobilité totale en fonction de la taille a la même tendance que la composante qu'engendre les collisions à la surface des nanocristaux. Cela indique que quelle que soit la densité de phonons, d'ions dopants ou d'impuretés neutres, l'interaction avec la surface à faibles dimensions l'emporte sur les autres mécanismes de diffusion. Pour chaque température, la mobilité décroît lorsque la taille des nc-Si diminue en raison de la réduction du temps de relaxation des électrons, validant la fiabilité du modèle.

4.4 Conclusion

La réalisation de différentes multicouches de nanocristaux de silicium couvrant plusieurs tailles et une large gamme de concentrations en phosphore nous a permis d'étudier l'évolution de leurs propriétés optiques, notamment plasmoniques, notamment en fonction de la température.

Les mesures de photoluminescence effectuées à température ambiante sur des couches de structure SiO (12 nm)/SiO_2 (12,5 nm) dopées ont révélé une émission intense lorsque les particules étaient faiblement ou moyennement dopées. Cette propriété, dont l'intensité peut être améliorée par l'introduction modérée d'atomes de phosphore à travers la passivation de défauts, disparaît lorsque la concentration de dopants devient trop élevée, en raison de l'effet Auger.

Les cartographies de pertes d'énergie d'électrons ainsi que les distributions de taille des nanocristaux, réalisées sur ces couches à différents dopages, ont révélé un faible écart type et des tailles moyennes quasiment identiques, dont la différence est inférieure au nanomètre. La diminution de l'énergie de gap à travers le décalage vers le rouge des spectres de luminescence lorsque la concentration en phosphore augmente, couplée à la faible distribution et la quasi constance du diamètre moyen des nanocristaux permettent d'envisager un rétrécissement du gap due à la fusion de la bande d'énergie des dopants avec la bande de conduction, plutôt que d'une simple réduction du confinement quantique. Un tel résultat suggère une forte densité de porteurs libres au sein des nanocristaux semi-conducteurs.

Les mesures d'absorption infrarouge, effectuées afin de soutenir cette hypothèse, ont révélé une signature plasmonique au-delà d'un certain seuil de dopage. L'augmentation de l'intensité et surtout de la fréquence du plasmon avec la concentration en dopants témoigne de la présence d'un gaz d'électrons de

densité croissante. La reproductibilité de ces résultats sur des couches de structure SiO (9 nm)/SiO_2 (12,5 nm) dopées dans la même plage de concentration de phosphore, renforce la fiabilité de ces mesures et la robustesse des conclusions.

La comparaison des mesures d'émission et d'absorption révèlent par ailleurs que plasmon et photoluminescence peuvent coexister dans une même structure multicouche si les conditions de taille et de dopage sont réunies. Il faut en effet une concentration en porteurs libres inférieures à $2{,}4\times10^{20}$ cm^{-3}.

Les mesures de photoluminescence en fonction de la température montrent que l'intensité augmente entre 10 K et environ 100 K, où elle atteint un maximum, en raison de la réduction progressive de la durée de vie des porteurs de charge. Une forte décroissance survient ensuite à partir de 100 K, conséquence de l'activation de canaux de désexcitation non radiative, notamment par interaction avec les phonons et les défauts d'interface. La réduction continue de l'énergie de gap avec l'augmentation de la température observée s'explique par l'interaction électron-phonon, qui modifie la position des bandes d'énergie.

L'absence de luminescence à basse température dans les cristaux contenant initialement un gaz d'électrons suggère une absence de gel des dopants, qui limiterait ainsi l'effet Auger, indiquant que les nanocristaux sont dégénérés. La mise en place d'une technique innovante d'étude de l'absorption plasmonique en fonction de la température a permis d'analyser l'impact des variations thermiques sur les plasmons de surface localisés dans les nc-Si dopés. Les signatures spectroscopiques révèlent des pics dont la position spectrale reste inchangée avec la température, quelle que soit la taille des nanocristaux ou la concentration de dopants, mais dont le facteur de qualité s'améliore avec la diminution de la température. Les simulations basées sur la théorie de Mie confirment une invariance de la densité électronique comme suggéré par la position des pics, attestant de l'absence de gel, même partiel des dopants. Ce résultat prouve une fois de plus que les nc-Si fortement dopés présentent un comportement dégénéré. Ils permettent également de conclure que l'obtention d'un plasmon dans nos systèmes requiert cet état de dégénérescence, et que le dopage élevé et maîtrisé conduit au caractère métallique des nc-Si.

Par ailleurs, l'augmentation de la mobilité avec la diminution de la température met en évidence la désactivation des phonons. La modélisation basée sur les relations de Klaassen, permet de décrire l'évolution globale de la mobilité avec la température. Les résultats qui en découlent montrent que la contribution à la mobilité correspondant au silicium massif est gouvernée au-dessus de 50 K par la diffusion par les phonons et en dessous de 50 K par la diffusion due aux impuretés.

Références du chapitre 4

(1) Hull, S. Superionics: Crystal Structures and Conduction Processes. Rep. Prog. Phys. 2004, 67 (7), 1233–1314. https://doi.org/10.1088/0034-4885/67/7/R05.

(2) Chaikin, P. M.; Lubensky, T. C. Principles of Condensed Matter Physics, 1st ed.; Cambridge University Press, 1995. https://doi.org/10.1017/CBO9780511813467.

(3) Bardeen, J.; Cooper, L. N.; Schrieffer, J. R. Theory of Superconductivity. Phys. Rev. 1957, 108 (5), 1175–1204. https://doi.org/10.1103/PhysRev.108.1175.

(4) Onnes, H.K. The Resistance of Pure Mercury at Helium Temperatures. 1911.

(5) Mermin, N. D. Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena. H. Eugene Stanley. Oxford University Press, New York, 197. https://doi.org/10.1126/science.176.4034.502.

(6) Kittel. Introduction to solid state physics, 7th ed; wiley india pvt. Limited, 2007.

(7) Franceschetti, A. First-Principles Calculations of the Temperature Dependence of the Band Gap of Si Nanocrystals. Phys. Rev. B 2007, 76 (16), 161301 https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.161301. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.161301.

(8) Olkhovets, A.; Hsu, R.-C.; Lipovskii, A.; Wise, F. W. Size-Dependent Temperature Variation of the Energy Gap in Lead-Salt Quantum Dots. Phys. Rev. Lett. 1998, 81 (16), 3539–3542. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.3539.

(9) Calcott, P. D. J.; Nash, K. J.; Canham, L. T.; Kane, M. J.; Brumhead, D. Spectroscopic Identification of the Luminescence Mechanism of Highly Porous Silicon. Journal of Luminescence 1993, 57 (1–6), 257–269. https://doi.org/10.1016/0022-2313(93)90144-c.

(10) Rinnert, H.; Jambois, O.; Vergnat, M. Photoluminescence Properties of Size-Controlled Silicon Nanocrystals at Low Temperatures. Journal of Applied Physics 2009, 106 (2), 023501. https://doi.org/10.1063/1.3169513.

(11) Graaff, H. C. de; Klaassen, F. M. Compact Transistor Modelling for Circuit Design; Computational microelectronics; Springer: Wien, 1990.

(12) Neamen, D. A. Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles, 3rd ed.; McGraw-Hill: Boston, 2003.

(13) Klaassen, D. B. M. A unified mobility model for device simulation-II. temperature dependence of carrier mobility and lifetime. Solid-State Electronics Vol. 35, No. 7, pp. 961-967, 1992

(14) Swirhun, S. E.; Kane, D. E.; Swanson, R. M. Temperature Dependence of Minority Electron Mobility and Bandgap Narrowing in p/Sup +/ Si. In Technical Digest., International Electron

Devices Meeting; IEEE: San Francisco, CA, USA; pp 298–301. https://doi.org/10.1109/iedm.1988.32816.

(15) Tobehn-Steinhäuser, I.; Reiche, M.; Schmelz, M.; Stolz, R.; Fröhlich, T.; Ortlepp, T. Carrier Mobility in Semiconductors at Very Low Temperatures. In The 8th International Symposium on Sensor Science; MDPI, 2021; p 86. https://doi.org/10.3390/I3S2021Dresden-10086.

(16) Li, S. S.; Thurber, W. R. The dopant density and temperature dependence of electron mobility and resistivity in n-type silicon.

(17) Sze, S. M.; Ng, K. K. Physics of Semiconductor Devices, 3rd ed.; Wiley-Interscience: Hoboken, N.J, 2007.

(18) Riffe, D. M. Temperature Dependence of Silicon Carrier Effective Masses with Application to Femtosecond Reflectivity Measurements. J. Opt. Soc. Am. B 2002, 19 (5), 1092. https://doi.org/10.1364/JOSAB.19.001092.

(19) Jin, J. S. Temperature-Dependent Thermal Phonon Relaxation Time and Its Influence on Ballistic-Diffusive Heat Transport in SOI Transistor. Physica B: Condensed Matter 2023, 657, 414828. https://doi.org/10.1016/j.physb.2023.414828.

(20) Nozik, A. J. Quantization Effects in Semiconductor Nanostructures and Singlet Fission in Molecular Chromophores for Photovoltaics and Solar Fuels. Chemical Physics Reviews 2021, 2 (2), 021305. https://doi.org/10.1063/5.0028982.

(21) Ekimov, A. I.; Onushchenko, A. A. Size Quantization of the Electron Energy Spectrum in a Microscopic Semiconductor Crystal. Jetp Lett. 2023, 118 (S1), S12–S14. https://doi.org/10.1134/S0021364023130027.

(22) Pi, X.; Delerue, C. Tight-Binding Calculations of the Optical Response of Optimally P-Doped Si Nanocrystals: A Model for Localized Surface Plasmon Resonance. Phys. Rev. Lett. 2013, 111 (17), 177402. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.177402.

(23) Valdenaire, A. Étude de l'insertion de dopants dans des nano-objets semi-conducteurs du groupe IV : de l'hyperdopage aux alliages lamellaires.

(24) Mayfield, C. L.; Huda, M. N. The Effect of Hydrogen Passivation on Si Nanocrystals: Surface and Spin States. Computational and Theoretical Chemistry 2013, 1019, 125–131. https://doi.org/10.1016/j.comptc.2013.06.036.

(25) Savchyn, O.; Kik, P. G.; Todi, R. M.; Coffey, K. R. Effect of Hydrogen Passivation on Luminescence-Center-Mediated Er Excitation in Si-Rich SiO 2 with and without Si Nanocrystals. Phys. Rev. B 2008, 77 (20), 205438. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.205438.

(26) Matsumi, M.; Gotoh, K.; Wilde, M.; Kurokawa, Y.; Fukutani, K.; Usami, N. Hydrogenation of Silicon-Nanocrystals-Embedded Silicon Oxide Passivating Contacts. Nanotechnology 2024, 35 (10), 105602. https://doi.org/10.1088/1361-6528/ad115d.

(27) Cartier, E.; Stathis, J. H.; Buchanan, D. A. Passivation and Depassivation of Silicon Dangling Bonds at the Si/SiO2 Interface by Atomic Hydrogen. Applied Physics Letters 1993, 63 (11), 1510–1512. https://doi.org/10.1063/1.110758.

(28) Zhang, Y.; Zhang, C.; Li, S.; Dai, X.; Ma, X.; Gao, R.; Zhou, W.; Lu, M. Enhancing Light Emission of Si Nanocrystals by Means of High-Pressure Hydrogenation. Opt. Express 2020, 28 (16), 23320. https://doi.org/10.1364/OE.396654.

(29) Frova, A.; Handler, P.; Germano, F. A.; Aspnes, D. E. Electro-Absorption Effects at the Band Edges of Silicon and Germanium. Phys. Rev. 1966, 145 (2), 575–583. https://doi.org/10.1103/PhysRev.145.575.

(30) Cipriano, L. A.; Di Liberto, G.; Tosoni, S.; Pacchioni, G. Quantum Confinement in Group III–V Semiconductor 2D Nanostructures. Nanoscale 2020, 12 (33), 17494–17501. https://doi.org/10.1039/D0NR03577G.

(31) Jambois, O.; Rinnert, H.; Devaux, X.; Vergnat, M. Influence of the Annealing Treatments on the Luminescence Properties of SiO/SiO2 Multilayers. Journal of Applied Physics 2006, 100 (12), 123504. https://doi.org/10.1063/1.2402976.

(32) Slotboom, J. W.; De Graaff, H. C. Measurements of Bandgap Narrowing in Si Bipolar Transistors. Solid-State Electronics 1976, 19 (10), 857–862. https://doi.org/10.1016/0038-1101(76)90043-5.

(33) Morgan, T. N. Broadening of Impurity Bands in Heavily Doped Semiconductors. Phys. Rev. 1965, 139 (1A), A343–A348. https://doi.org/10.1103/physrev.139.a343.

(34) Dhariwal Solid State Electronics 9 (1982) 909 BGN.

(35) Levy, M.; Yu, P. Y.; Zhang, Y.; Sarachik, M. P. Photoluminescence of Heavily Doped, Compensated Si:P,B. Phys. Rev. B 1994, 49 (3), 1677–1684. https://doi.org/10.1103/physrevb.49.1677.

(36) Trad, F.; Giba, A. E.; Devaux, X.; Stoffel, M.; Zhigunov, D.; Bouché, A.; Geiskopf, S.; Demoulin, R.; Pareige, P.; Talbot, E.; Vergnat, M.; Rinnert, H. Influence of Phosphorus on the Growth and the Photoluminescence Properties of Si-NCs Formed in P-Doped SiO/SiO $_2$ Multilayers. Nanoscale 2021, 13 (46), 19617–19625. https://doi.org/10.1039/D1NR04765E.

(37) Pearson, G. L.; Bardeen, J. Electrical Properties of Pure Silicon and Silicon Alloys Containing Boron and Phosphorus. Phys. Rev. 1949, 75 (5), 865–883. https://doi.org/10.1103/physrev.75.865.

(38) Luther, J. M.; Jain, P. K.; Ewers, T.; Alivisatos, A. P. Localized Surface Plasmon Resonances Arising from Free Carriers in Doped Quantum Dots. Nat. Mater. 2011, 10, 361.

(39) Liang, S.-M.; Schmid-Fetzer, R. Modeling of Thermodynamic Properties and Phase Equilibria of the Si-P System. J. Phase Equilib. Diffus. 2014, 35 (1), 24–35. https://doi.org/10.1007/s11669-013-0269-3.

(40) Kreibig, U.; Vollmer, M. Optical Properties of Metal Clusters; Toennies, J. P., Gonser, U., Osgood, R. M., Panish, M. B., Sakaki, H., Lotsch, H. K. V., Series Eds.; Springer Series in Materials Science; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1995; Vol. 25. https://doi.org/10.1007/978-3-662-09109-8.

(41) Kawata, S.; Ohtsu, M.; Irie, M. Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons; Springer Science & Business Media, 2001.

(42) Masetti, G.; Severi, M.; Solmi, S. Modeling of Carrier Mobility against Carrier Concentration in Arsenic-, Phosphorus-, and Boron-Doped Silicon. IEEE Trans. Electron Devices 1983, 30 (7), 764–769. https://doi.org/10.1109/T-ED.1983.21207.

(43) Caughey, D. M.; Thomas, R. E. Carrier Mobilities in Silicon Empirically Related to Doping and Field. Proc. IEEE 1967, 55 (12), 2192–2193. https://doi.org/10.1109/proc.1967.6123.

(44) Kengne, C. B.; Devaux, X.; Stoffel, M.; Vergnat, M.; Rinnert, H. Size Dependence of Plasmonic Response in Phosphorus-Doped Si Nanocrystals: Implication for Infrared Plasmonics. ACS Appl. Nano Mater. 2024, 7 (24), 28612–28618. https://doi.org/10.1021/acsanm.4c05870.

(45) Determination of Temperature Dependence Energy Gap of HgTedobrowolska1978.

(46) Guenzer, C. S.; Bienenstock, A. Temperature Dependence of the HgTe Band Gap. Phys. Rev. B 1973, 8 (10), 4655–4667. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.8.4655.

(47) Lhuillier, E.; Keuleyan, S.; Guyot-Sionnest, P. Optical Properties of HgTe Colloidal Quantum Dots. Nanotechnology 2012, 23, 175705.

(48) Kuźmicz, W. Ionization of Impurities in Silicon. Solid-State Electronics 1986, 29 (12), 1223–1227. https://doi.org/10.1016/0038-1101(86)90127-9.

(49) Zeghbroeck, B. V. Principles of Semiconductor Devices. http://ece-www.colorado.edu/~bart/book/

(50) Smith, R. A. Semiconductors, 2d ed.; Cambridge University Press: Cambridge, New York, 1979.

(51) Chen, X.; Pi, X.; Yang, D. Critical Role of Dopant Location for P-Doped Si Nanocrystals. J. Phys. Chem. C 2011, 115 (3), 661–666. https://doi.org/10.1021/jp1102934.

(52) He, W.; Li, Z.; Wen, C.; Liu, H.; Shen, W. Size Dependence of Phosphorus Doping in Silicon Nanocrystals. Nanotechnology 2016, 27 (42), 425710. https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/42/425710.

(53) Yeshchenko, O. A.; Bondarchuk, I. S.; Gurin, V. S.; Dmitruk, I. M.; Kotko, A. V. Temperature Dependence of the Surface Plasmon Resonance in Gold Nanoparticles. Surface Science 2013, 608, 275-281. https://doi.org/10.1016/j.susc.2012.10.019.

(54) Mojet, B. L.; Ebbesen, S. D.; Lefferts, L. Light at the Interface: The Potential of Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy for Understanding Heterogeneous Catalysis in Water. Chem. Soc. Rev. 2010, 39 (12), 4643. https://doi.org/10.1039/c0cs00014k.

(55) Paukshtis, E. A.; Yaranova, M. A.; Batueva, I. S.; Bal'zhinimaev, B. S. A FTIR Study of Silanol Nests over Mesoporous Silicate Materials. Microporous and Mesoporous Materials 2019, 288, 109582. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109582.

(56) Valdenaire, A.; Giba, A. E.; Stoffel, M.; Devaux, X.; Foussat, L.; Poumirol, J.-M.; Bonafos, C.; Guehairia, S.; Demoulin, R.; Talbot, E.; Vergnat, M.; Rinnert, H. Heavily Doped Si Nanocrystals Formed in P-(SiO/SiO_2) Multilayers: A Promising Route for Si-Based Infrared Plasmonics. ACS Appl. Nano Mater. 2023, 6 (5), 3312–3320. https://doi.org/10.1021/acsanm.2c05088.

(57) Klaassen, D. B. M. A Unified Mobility Model for Device Simulation—I. Model Equations and Concentration Dependence. Solid-State Electronics 1992, 35 (7), 953–959. https://doi.org/10.1016/0038-1101(92)90325-7.

(58) Conwell, E. Properties of Silicon and Germanium. Proc. IRE 1952, 40 (11), 1327–1337. https://doi.org/10.1109/JRPROC.1952.273956.

(59) Szmulowicz, F.; Madarasz, F. L. Deformation-Potential-Theory Calculation of the Acoustic-Phonon-Limited Conductivity and Hall Mobilities for p -Type Silicon. Phys. Rev. B 1983, 27 (4), 2605–2608. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.2605.

(60) Long, D. Scattering of Conduction Electrons by Lattice Vibrations in Silicon. Phys. Rev. 1960, 120 (6), 2024–2032. https://doi.org/10.1103/PhysRev.120.2024.

(61) Norton, P.; Braggins, T.; Levinstein, H. Impurity and Lattice Scattering Parameters as Determined from Hall and Mobility Analysis in n -Type Silicon. Phys. Rev. B 1973, 8 (12), 5632–5653. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.8.5632.

(62) Arora, N. D.; Hauser, J. R.; Roulston, D. J. Electron and Hole Mobilities in Silicon as a Function of Concentration and Temperature. IEEE Trans. Electron Devices 1982, 29 (2), 292–295. https://doi.org/10.1109/t-ed.1982.20698.

(63) J. M. Dorkel.; PH. Leturc Carrier mobilities in silicon semi-empirically related to temperature, doping and injection level. Solid-StateEIectmaics Vol.24,No.9, pp. 8214251981

Chapitre 5 : Vers le couplage plasmonique : Fabrication et optimisation de supports adaptés

5.1 Introduction....180
5.2 Fabrication et optimisation de films plasmoniques ultraminces : tricouches SiO_2/SiO:P/SiO_2... 181
5.2.1 Détermination de l'épaisseur optimale de la couche active de SiO....183
5.2.2 Détermination de l'épaisseur optimale de la couche de recouvrement de SiO_2....186
5.3 Mise au point de procédés de gravure pour l'obtention d'espaceurs d'épaisseurs contrôlées.189
5.3.1 Gravure humide sélective : attaque à l'acide fluorhydrique (HF)....190
5.3.1.1 Détermination de la vitesse de gravure par HF....191
5.3.1.2 Analyses structurales de films plasmoniques avant et après gravure chimique....192
5.3.1.3 Étude des propriétés optiques des films plasmoniques gravés....196
5.3.2 Gravure sèche non sélective : gravure par faisceau d'ions (IBE)....199
5.3.2.1 Détermination de la vitesse de gravure par plasma d'argon....199
5.3.2.2 Détermination du temps de gravure optimal....200
5.3.2.3 Étude des propriétés optiques des films plasmoniques gravés....201
5.3.2.4 Analyses structurales des films plasmoniques gravés....202
5.3.3 Influence de la morphologie des nanocristaux sur la résonance du plasmon....203
5.4 Films plasmoniques possédant une couche de recouvrement de SiO_2 d'épaisseur contrôlée. 206
5.5 Etude de structures hybrides nanocristaux plasmoniques de silicium/nanocristaux de HgTe207
5.6 Étude de l'interaction entre nanocristaux plasmoniques. 216
5.6.1 Contrôle de la distance entre particules plasmoniques....217
5.6.2 Influence de la distance interparticules sur les propriétés plasmonique de nc-Si dopé...219
5.7 Conclusion....221
Références du chapitre 5....223

5.1 Introduction

Les interactions mettant en jeu des modes plasmoniques, qu'il s'agisse de couplages entre nanoparticules plasmoniques, entre une nanoparticule et un substrat, ou encore entre plasmons et excitons, constituent des phénomènes complexes et riches ouvrant la voie à de nombreuses applications, notamment en spectroscopie, imagerie, en thérapie de cancer ou encore en métrologie dimensionnelle dans des systèmes de faibles dimensions [1–5].

En particulier, ces couplages modifient profondément les propriétés optiques des matériaux, depuis l'amplification de la luminescence et de l'absorption jusqu'à l'apparition d'états hybrides, ouvrant la voie à des dispositifs photoniques de nouvelle génération [6,7].

D'une part, la nanophotonique permet de manipuler la lumière à de faibles échelles, concentrant les ondes électromagnétiques dans des volumes restreints. Le confinement dans ce cas repose sur deux concepts fondamentaux : les oscillations collectives d'électrons dans un métal ou un semi-conducteur dopé (plasmons) et les paires électron-trou liées, formées après absorption d'un photon par une molécule ou un semiconducteur (excitons).

Lorsque leurs fréquences de résonance sont proches, ces deux modes peuvent interagir de manière significative, donnant lieu à un couplage plasmon-exciton. L'étude de ce couplage est d'un grand intérêt de par son potentiel pour le contrôle de la luminescence, pour la photodétection, et même la photonique quantique via la génération d'états quantiques hybrides [8].

D'autre part, la proximité de molécules avec des structures résonantes autours des quelles existe un champ local intense est susceptible d'amplifier leurs signaux par l'intermédiaire du couplage avec le plasmon [9,10]. L'exaltation de ces réponses spectroscopiques repose sur l'amplification locale du champ électromagnétique autour de structures plasmoniques à l'origine des spectroscopies dites exaltées. C'est le cas de l'absorption infrarouge amplifiée (SEIRA, Surface-Enhanced Infrared Absorption), qui exploite la résonance plasmonique de surface pour renforcer l'absorption infrarouge des molécules. Il en va de même pour la diffusion Raman exaltée (SERS, Surface-Enhanced Raman Scattering), où le renforcement du champ électromagnétique local par le plasmon induit une polarisation accrue, amplifiant le signal Raman jusqu'à des facteurs pouvant atteindre 10^{12} [11–13]. De tels gains de sensibilité permettent la détection de concentrations extrêmement faibles de substance (médicaments, drogues…), voire l'identification d'une seule molécule, ce qui est particulièrement précieux pour des applications biomédicales comme le diagnostic précoce de tumeurs à partir d'ADN tumorale [14–16].

L'objectif de ce chapitre est de développer et d'optimiser un procédé de fabrication de films plasmoniques ultraminces à base de nanocristaux de silicium fortement dopés permettant de coupler la

résonance de plasmon de surface localisé avec des objets tels que des molécules ou des quantum dots. Une étude préliminaire de l'interaction plasmon-exciton avec des nanoparticules de tellurure de mercure (HgTe) d'autre part sera présentée. Le matériau élaboré devra permettre de contrôler la distance entre les nanocristaux plasmoniques et les particules excitoniques.

Pour ce faire, nous commencerons par élaborer une structure plasmonique ultramince déposée sur un substrat de silicium cristallin constituée d'une tricouche [SiO_2(20 nm)/SiO:P/SiO_2], en ajustant les épaisseurs de la couche active (SiO), de la couche de recouvrement (SiO_2), qui fait office de séparateur, et analyserons leurs impacts sur la réponse plasmonique des tricouches .
Nous contrôlerons ensuite la distance entre les nanocristaux de silicium et les particules de HgTe à l'aide de deux méthodes de gravure complémentaires qui sont la gravure par faisceau d'ions (IBE) et l'attaque chimique par acide fluorhydrique (HF) afin de comparer leurs avantages respectifs pour le réglage précis de la distance de couplage.

Les structures seront particulièrement caractérisées par microscopie électronique à balayage et par microscopie électronique en transmission.

Le dépôt sur les films ainsi optimisés, d'une encre contenant des nanoparticules de HgTe absorbant autour de 2900 cm^{-1} permettra d'étudier le couplage entre plasmons et excitons. L'impact de la distance plasmon-exciton sera alors étudié, ainsi que l'influence de la densité de particules de HgTe.

Ce travail expérimental pose ainsi les bases nécessaires à l'utilisation des matériaux plasmoniques à base de nanocristaux de silicium pour des applications mettant en jeu un phénomène de couplage avec des d'autres objets (excitons, molécules, mode de réseau)

5.2 Fabrication et optimisation de films plasmoniques ultraminces : tri-couches SiO_2/SiO:P/SiO_2

L'étape préalable à toute étude de couplage avec les plasmons, quelle qu'en soit la nature, consiste en la réalisation d'une structure plasmonique hôte, bien maîtrisée, entièrement caractérisée et compatible avec les objectifs visés. Parmi les résonateurs les plus couramment utilisés, on retrouve les réseaux périodiques, les couches minces et les particules de métaux nobles. Chacun de ces systèmes présente des avantages spécifiques, allant de la résistance à l'oxydation jusqu'à un facteur de qualité élevé, ce dernier jouant un rôle clé dans la sélectivité des modes en cas de couplage.

L'utilisation de semi-conducteurs dégénérés en tant que résonateurs plasmoniques présente plusieurs avantages. Le plasmon y étant généré par le gaz d'électrons libres obtenu par le dopage, la densité de ce

gaz peut être ajustée via la concentration en dopants, ce qui devrait permettre un réglage fin de la fréquence de résonance du plasmon. Or, le couplage étant en partie conditionné par le recouvrement spectral entre les fréquences de résonance du plasmon et celles des modes à coupler, la possibilité d'accorder cette fréquence plasmonique constitue un atout majeur. Elle permet en effet de cibler avec précision les fréquences des modes visés, tout en conservant le même matériau actif.

Par ailleurs, le silicium, matériau de base utilisé dans cette étude, présente plusieurs avantages pratiques et écologiques : son faible coût (lié à son abondance, représentant environ 25 % de la croûte terrestre), sa recyclabilité, ainsi que sa non-toxicité.

Comme exposé dans le chapitre 3, nous avons développé un système multicouche constitué de doublets SiO:P/SiO_2 permettant, après traitement thermique, de générer des nanocristaux de silicium (nc-Si) plasmoniques dans une matrice de silice. Cette méthode présente un avantage important : chaque doublet contribue de manière significative au signal plasmonique total, ce qui permet d'obtenir une réponse mesurable et exploitable. Toutefois, ces structures épaisses (de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres) ne sont pas adaptées aux phénomènes de couplage plasmonique. En effet, le champ plasmonique présente une extension spatiale verticale limitée à quelques dizaines, voire une centaine de nanomètres. Dans ce contexte, les doublets situés en profondeur, à proximité du substrat, pourraient ne pas participer au couplage, car ils ne pourraient interagir avec les objets à coupler, qui sont généralement déposés en surface. Par ailleurs les phénomènes de couplage étant fortement dépendant de la distance entre objets couplés, l'étude fondamentale du couplage impose le contrôle aussi précis que possible de la distance entre les nanocristaux plasmoniques et les objets couplés. De plus, et contrairement à la plupart des études menées avec des nanoparticules métalliques telles l'or ou l'argent, les nanocristaux de silicium sont insérés au sein d'une matrice de silice, ce qui pourrait limiter le contrôle de la distance entre objets.

Il est donc nécessaire de concevoir des structures plasmoniques plus compactes, adaptées aux exigences du couplage. La structure optimale se compose d'une unique couche active de SiO:P, prise en sandwich entre deux couches de silice (SiO_2). La couche inférieure permet d'isoler la couche dopée du substrat, afin de prévenir la diffusion des dopants dans celui-ci lors du recuit thermique, comme discuté dans le chapitre 3. La couche supérieure, quant à elle, joue un double rôle : elle agit comme une couche de protection contre l'oxydation lors du recuit, et elle sert également d'espaceur entre les cristaux plasmoniques et les objets déposés en surface. Après recuit, cette structure en tricouche amorphe (SiO_2/SiO:P/SiO_2) permet la formation d'un unique plan de nanocristaux de silicium plasmoniques dans une matrice de silice.

L'épaisseur de la couche supérieure jouera un rôle fondamental dans les mécanismes de couplage. Elle

déterminera en effet la distance effective entre les cristaux plasmoniques et les objets déposés à la surface. Dans le cadre, par exemple, du couplage plasmon–exciton qui sera effectué, elle correspondra à la distance minimale entre les nanocristaux de silicium plasmonique et les nanoparticules de HgTe.

Au cours de cette étude, l'épaisseur de la couche inférieure (tampon) destinée à protéger le substrat sera fixée à 20 nm. Cette épaisseur est suffisante pour empêcher la diffusion de phosphore dans le substrat lors du recuit à 1100 °C. La concentration en dopants retenue correspond à celle identifiée comme optimale dans le chapitre 3. Ainsi, toutes les couches de SiO:P seront élaborées avec une concentration en phosphore d'environ 0,9 at. %, ce qui, dans nos conditions expérimentales, correspond à une température de la cellule d'effusion de GaP de 800 °C.

Les épaisseurs exactes des différentes couches mises en œuvre dans le processus d'élaboration seront déterminées dans les sections suivantes.

5.2.1 Détermination de l'épaisseur optimale de la couche active de SiO

La couche active de SiO constitue le réservoir de silicium disponible dans l'ensemble de la structure pour la formation des nanocristaux, lesquels hébergent la résonance plasmonique. Notre étude présentée au chapitre 3 a démontré qu'il est possible de moduler la taille des nanocristaux en ajustant l'épaisseur de cette couche. Dans les conditions étudiées, la taille des cristaux obtenus correspondait à l'épaisseur de SiO déposée. Plus important, cette étude a révélé que, pour une quantité de dopant fixée, la réponse plasmonique était fortement corrélée à la taille des nanocristaux. Dans ce contexte, ne bénéficiant plus de la contribution combinée de plusieurs rangées de cristaux, il devient essentiel de déterminer une épaisseur active optimale, c'est-à-dire pour laquelle, dans une configuration tricouche, l'intensité plasmonique est considérée suffisante pour les analyses spectroscopiques.

Ainsi, en fixant les épaisseurs de la couche protectrice du substrat et de la couche de recouvrement à 20 et 40 nm respectivement, nous avons varié celle de la couche active entre 30 et 150 nm. Pour des épaisseurs de SiO aussi importantes, la taille des nc-Si n'est probablement plus limitée par la structure des couches elle-même mais plutôt par l'excès de silicium disponible.

La figure 5.1 présente le schéma de la structure élaborée avant et après traitement thermique ainsi que les spectres d'absorption infrarouge des structures tricouches [SiO_2 (20 nm)/SiO:P (variable)/SiO_2 (40 nm)]. Les échantillons ont été recuits sous un flux de 200 sccm d'azote à 1100 °C pendant 15 minutes. On observe sur les spectres les bandes vibrationnelles caractéristiques des liaisons Si–O–Si, localisées autour de 460, 808 et 1085 cm^{-1}.

L'intensité de ces bandes augmente avec l'épaisseur de la couche active, ce qui reflète une augmentation du nombre liaisons Si–O–Si. Ce phénomène résulte de la séparation progressive du SiO en agrégats de silicium (nc-Si) et en silice (SiO_2) lors du recuit, entraînant une augmentation de la quantité de silice avec l'épaisseur de SiO. Par ailleurs, une modification notable de la ligne de base des spectres est observée lorsque l'épaisseur de la couche de SiO augmente. Comme discuté au chapitre 3, cette ligne de base est influencée par les interférences optiques dans le film mince. Elle dépend de l'indice de réfraction du film, mais également de l'épaisseur.

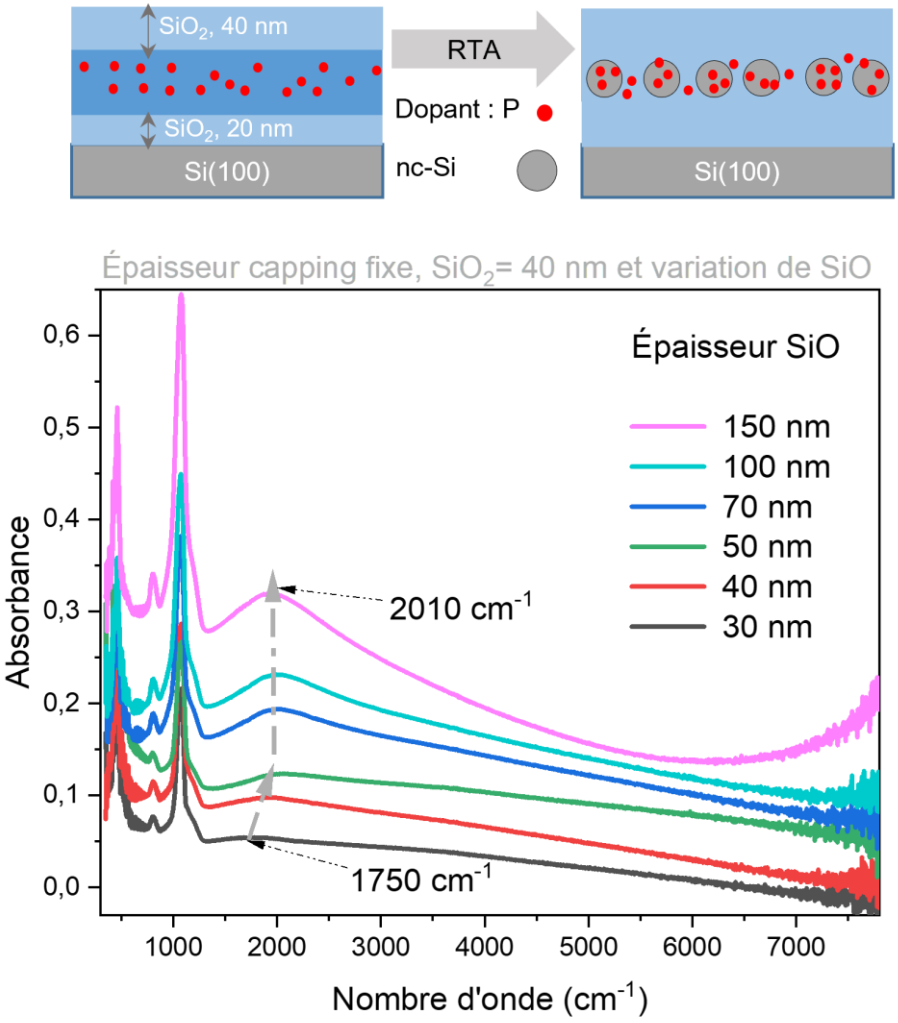


Figure 5.1 : En haut : schéma de la structure tricouche [SiO_2 (20 nm)/SiO:P (x nm)/SiO_2 (40 nm)]. En bas : Spectres d'absorption infrarouge des tricouches correspondantes avec 30 nm ≤ x ≤ 150 nm.

La période des interférences étant inversement proportionnelle à l'épaisseur du film, elle devient très importante lorsque celui-ci est mince, ce qui rend les oscillations de la ligne de base non discernables. La portion mesurée dans notre domaine spectral s'apparente alors à une droite. En revanche, à mesure que l'épaisseur de la couche active (et donc celle du film total) augmente, la pente de cette ligne de base

devient de plus en plus prononcée.

Ainsi, à partir d'une épaisseur de 150 nm de SiO (soit une épaisseur totale du film d'environ 210 nm), un minimum d'interférence devient visible autour de 6000 cm^{-1}. L'évolution de la ligne de base est donc directement liée à l'augmentation de l'épaisseur totale du film, qui passe de 90 nm à 210 nm lorsque l'épaisseur de la couche active est augmentée de 30 nm à 150 nm.

Le plasmon est observé dans l'ensemble des tricouches, ce qui indique qu'il existe une densité suffisante d'électrons libres pour induire des oscillations collectives et un nombre suffisant de nanocristaux pour donner lieu une absorption mesurable même pour une épaisseur de SiO aussi faible que 30 nm. L'intensité de la bande plasmonique augmente avec l'épaisseur de la couche active de SiO, ainsi que la fréquence de résonance.

On remarque toutefois que l'intensité mesurée pour une seule couche active de 30 nm est nettement inférieure à celle observée dans une structure multicouche où l'épaisseur de la couche active est pourtant deux fois plus faible (16 nm, voir chapitre 3). Cette différence s'explique par l'absence, dans le cas présent, des contributions additives de plusieurs rangées de nanocristaux qui existaient dans la multicouche et dont on ne bénéficie pas ici.

L'augmentation de la largeur à mi-hauteur de la résonance lorsque l'épaisseur de la couche active diminue est le fait de la formation de nanocristaux de faible taille et par conséquent d'un accroissement de la diffusion du plasmon à l'interface nanocristaux/matrice. Ces petits nanocristaux sont toujours présents dans les films dont la couche active est plus épaisse, mais en nombre réduit et apportent une faible contribution à la réponse globale du film. L'augmentation de l'intensité du signal plasmonique avec l'épaisseur de la couche active est due à l'effet combiné de la quantité de matière en silicium disponible et de la taille croissante des nanocristaux formés. En effet, une épaisseur plus importante de SiO fournit davantage de silicium pour la croissance des cristaux, ce qui conduit à un plus grand nombre de nanocristaux participant à la réponse plasmonique. De plus, comme démontré dans le chapitre 3, une couche active plus épaisse engendre des nanocristaux de plus grand diamètre, ce qui favorise une densité électronique plus élevée en raison de la réduction de l'énergie d'ionisation. Cette augmentation de la densité de porteurs libres renforce le champ plasmonique généré d'où l'augmentation de l'amplitude et de la résonance. Cela est corroboré par l'évolution de la position du maximum du pic de plasmon, qui est directement liée à la densité électronique. La fréquence de résonance passe ainsi de 1750 cm^{-1} à 2010 cm^{-1} lorsque l'épaisseur de la couche active augmente de 30 à 50 nm, puis reste quasiment constante entre 70 et 150 nm. Cela confirme que la densité électronique augmente avec la taille des cristaux, conformément à nos conclusions antérieures. La stabilité de la fréquence observée au-delà de 50 nm peut être attribuée à un comportement de type massif (voir chapitre 3), mais aussi à une saturation de la taille des

nanocristaux, qui n'augmenterait plus significativement malgré un excès de silicium supérieur. À partir d'une certaine épaisseur, on formerait donc un plus grand nombre de cristaux de taille similaire, au lieu d'obtenir des cristaux plus volumineux.

À la lumière de ces observations, la couche de SiO:P de 70 nm d'épaisseur apparaît comme un bon compromis. Elle présente une intensité plasmonique nettement supérieure à celles des couches de plus faible épaisseur, tout en étant proche de celle des couches plus épaisses. De plus, la fréquence du pic plasmonique à cette épaisseur est identique à celle observée pour les couches de 100 et 150 nm. Il est également probable qu'à cette épaisseur, la distribution en taille des cristaux reste limitée avec des tailles proches de l'épaisseur de la couche active, contrairement aux échantillons plus épais, où l'on obtiendrait plus de cristaux mais avec une distribution en taille supérieure. Par ailleurs, une telle épaisseur de couche conduira à une plus faible distribution des distances entre les nanocristaux et la surface du film que dans le cas de couches de SiO d'épaisseurs supérieures. Enfin, un argument supplémentaire est le temps de fabrication, qui dépend de l'épaisseur déposée.
Au vu de tous ces éléments, l'épaisseur de 70 nm de SiO :P est retenue comme étant le compromis optimal pour la couche active dans le système envisagé. La structure correspondante est présentée sur la figure 5.2.

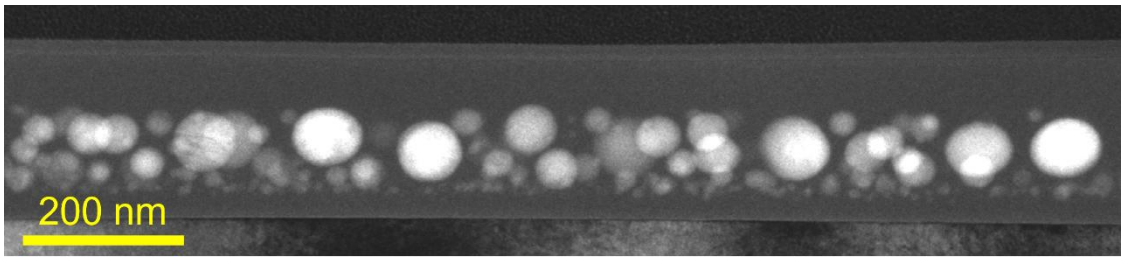


Figure 5.2 : Image MET d'une tricouche [SiO_2 (20 nm)/SiO:P (70 nm)/SiO_2 (40 nm)] après recuit à 1100 °C pendant 15 min.

5.2.2 Détermination de l'épaisseur optimale de la couche de recouvrement de SiO_2

Compte tenu de la finesse des couches élaborées et de la nécessité d'obtenir des nanocristaux bien cristallisés et sans oxydation de la couche active, qui conduirait à une perte de l'excès de silicium lors du traitement thermique appliqué, il est pertinent d'étudier l'impact de l'épaisseur de la couche de recouvrement de SiO_2. Cette dernière permet le confinement des particules durant le recuit et constitue une barrière à l'oxydation de la couche de SiO. En raison de l'énergie de formation défavorable du phosphore dans la silice [17], elle évite également la diffusion des dopants vers la surface qui serait suivie d'une potentielle évaporation de ceux-ci. Ce dopage ciblé permet la génération d'électrons libres au sein des nc-Si et, par conséquent, de plasmons. La couche permet également d'isoler les nanocristaux plasmoniques de

l'environnement extérieur, ce qui est crucial dans le cadre du couplage car elle constitue une séparation contrôlée entre les centres plasmoniques et les potentielles entités à coupler. Dans le cas présent, il s'agira d'étudier la distance entre les nc-Si fortement dopés à l'intérieur de la matrice et les particules semi-conductrices de HgTe déposées en surface. Il est donc important d'étudier l'influence de son épaisseur sur le plasmon avant tout couplage.

Le champ plasmonique peut s'étendre, selon l'environnement, sur des distances allant de quelques dizaines à plus de cent nanomètres. Le couplage électromagnétique est fortement dépendant de la distance entre les entités, qu'il s'agisse de structures plasmoniques ou d'autres d'objets, conditionnant ainsi l'efficacité de l'interaction. De nombreuses études ont mis en évidence des effets tels que des décalages spectraux de la résonance, l'apparition de modes supplémentaires ou encore une modulation de l'absorption et de l'émission en fonction de la distance.

Ces effets ont conduit au développement de méthodes métrologiques innovantes, comme la règle plasmophore, qui permet de mesurer grâce au couplage plasmonique, des distances à l'échelle nanométrique avec une très grande précision. En 2013, Bourret et al, ont utilisé cette approche pour analyser le couplage entre un bâtonnet d'or et un disque de polythiophène (PTh) séparés par une couche de nitrure de silicium (Si_3N_4) généralement utilisée comme isolant électrique et barrière chimique dans la fabrication des circuits intégrés. Ils ont observé une modification du spectre de photoluminescence du PTh, effective jusqu'à une distance de 100 nm (épaisseur du Si_3N_4), soit à peu près le double des valeurs habituellement rapportées [7]. En 2015, L. Li et al, ont observé un décalage de la résonance plasmonique en fonction de l'épaisseur d'une couche de SiO_2 séparant une nanoparticule sphérique d'or d'un substrat de silicium. Ils ont reporté un décalage du pic de résonance de l'or vers les fréquences plus élevées lorsque l'épaisseur de la couche de SiO_2 augmente, en raison de l'affaiblissement du couplage entre la particule d'or et le substrat. Également, lorsque cette épaisseur atteint environ 30,5 nm, la résonance converge vers celle d'une nanoparticule d'or isolée (544 nm), indiquant que cette distance correspond à l'extension maximale du champ plasmonique à travers la couche diélectrique (SiO_2) [18]. Le même matériau isolant sera utilisé dans le cadre de notre étude.
L'épaisseur optimale de la couche active ayant déjà été déterminée, seule celle de la couche de recouvrement sera modifiée de 0 à 40 nm.

La figure 5.3 présente un schéma de la structure avant et après traitement thermique ainsi que les spectres d'absorption infrarouge des tricouches [SiO_2 (20 nm)/SiO:P (70 nm)/SiO_2 (épaisseur variable)]. Les échantillons ont subi le même traitement thermique que les études précédentes. En raison de l'excès de silice produit au cours de la séparation de SiO en agrégats de Si et en SiO_2, l'épaisseur de silice

recouvrant les cristaux est très légèrement différente de celle déposée, d'où une épaisseur de SiO_2 notée $x + \Delta$ nm après recuit, comme présenté sur la figure 5.3. On constate que l'inclinaison de la ligne de base des spectres devient moins prononcée lorsque l'épaisseur de la couche de recouvrement diminue, en raison de la réduction de l'épaisseur totale du film. Cette diminution de pente est directement liée à une augmentation de la période des interférences, comme expliqué précédemment. Par ailleurs, les intensités des pics vibrationnels caractéristiques de la silice, étant proportionnelles à la quantité de matière, augmentent avec l'épaisseur de la couche de recouvrement (SiO_2).

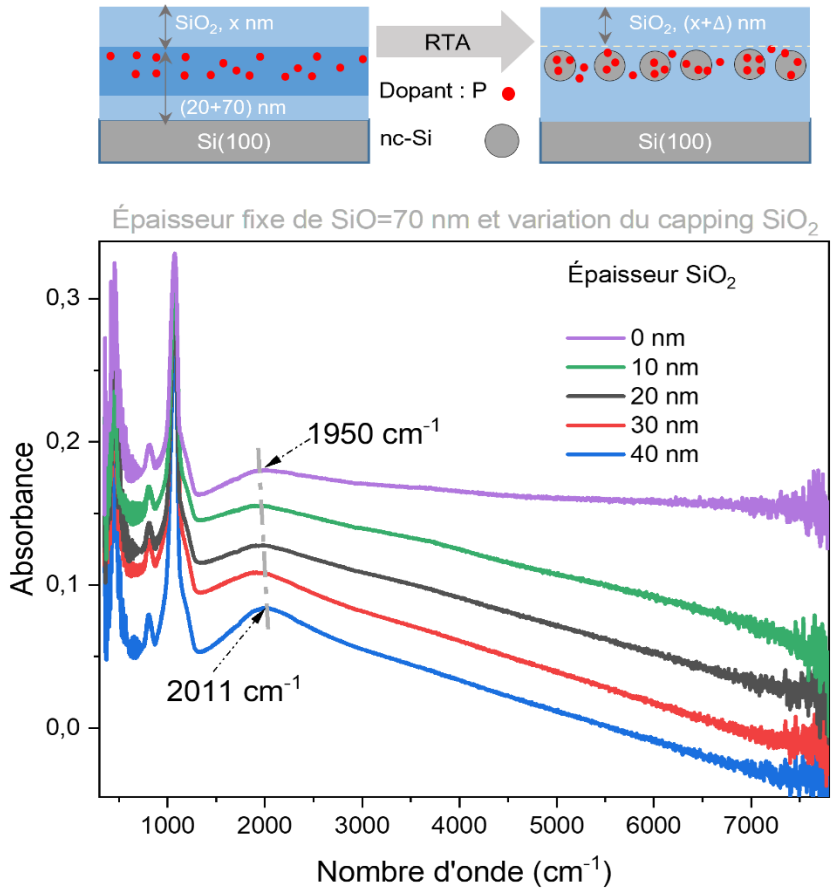


Figure 5.3 : En haut : structure d'une tricouche [SiO_2 (20 nm)/SiO:P (70 nm)/SiO_2 (x nm)]. En bas : spectres d'absorption infrarouge des tricouches correspondantes avec 0 nm $\leq$ x $\leq$ 40 nm.

Cependant, malgré une teneur en phosphore constante et une épaisseur de couche active inchangée, on observe une diminution simultanée de l'intensité et de la fréquence du signal plasmonique lorsque l'épaisseur de la couche de recouvrement est réduite. Cela suggère une diminution de la taille des nanocristaux et/ou de leur nombre, où encore une réduction de la concentration de dopants en leur sein, ce qui entraîne une baisse de l'amplitude et de la fréquence du plasmon.

On peut donc conclure à une altération de la structure souhaitée du film lorsque la couche de recouvrement s'affine. Cet effet est probablement lié aux conditions du recuit effectué à 1100 °C pendant 15

minutes. Les précédentes observations par microscopie électronique menées au sein de l'équipe sur les multicouches dopées ou non dopées, ont révélé que les 30 derniers nm environ de matériau déposé, soit ceux directement au contact de l'air, et représentant l'équivalent d'un et parfois deux doublets SiO/SiO_2 ont été oxydés, donnant lieu à une couche épaisse de SiO_2 en surface. Nous interprétons ce comportement par une oxydation de la couche mince survenue pendant le recuit dans le four RTA. En effet, le procédé utilisé ne peut pas garantir l'absence totale d'oxygène dans le gaz présent durant le recuit, pourtant purgé avec de l'azote. L'absence de reproductibilité du signal plasmonique lorsque l'épaisseur de la couche supérieure de SiO_2 est modifiée ne permet donc pas de contrôler l'épaisseur de la couche de séparation à signal de plasmon constant.
Il n'est pas exclu que la réduction de l'épaisseur de SiO_2 rende également moins efficace la barrière de diffusion des dopants, occasionnant la réduction de la concentration de dopants dans les nanocristaux. Ainsi, la couche de recouvrement joue un rôle crucial qui n'avait pas encore été identifié de façon claire jusqu'ici. En plus d'aider à maîtriser le grossissement des nc-Si, elle protège la couche active contre une possible oxydation qui pourraient survenir au cours du traitement thermique.

La méthode proposée ici de modulation de la couche de SiO_2 entraîne de profondes modifications de la réponse plasmonique de la structure et ne peut convenir pour mener une étude objective sur le couplage. Deux options s'offrent donc à nous : soit la modification du processus de traitement thermique qui, rappelons-le, s'effectue déjà sous atmosphère inerte et a été optimisé à la fois pour la cristallisation et pour la diffusion du phosphore, soit le développement d'une méthode alternative permettant de s'affranchir de cette difficulté.
La seconde option apparaît comme la plus réaliste, dans la mesure où elle reposerait sur des étapes du processus actuel déjà bien maîtrisées.

5.3 Mise au point de procédés de gravure pour l'obtention d'espaceurs d'épaisseurs contrôlées

Nous avons dans la section précédente montré qu'il était pertinent pour les raisons déjà évoquées, que la structure [SiO_2 (20 nm)/SiO:P (70 nm)/SiO_2 (40 nm)] avec environ 0,9 at. % de phosphore se présente comme étant le meilleur compromis pour les objectifs visés. Il n'est cependant pas possible de moduler l'épaisseur de la couche de séparation avec la méthode de croissance habituelle sans que le plasmon ne soit affecté.
Dans cette partie, nous proposons deux méthodes pour optimiser la structure retenue afin d'obtenir des films ultraminces présentant des résonances identiques et avec des espaceurs de différentes épaisseurs bien contrôlées.

Les approches consistent toutes deux à élaborer par évaporation une tricouche [SiO_2 (20 nm)/SiO:P (70 nm)/SiO_2 (40 nm)], permettant d'obtenir, après recuit, un film plasmonique non détérioré et présentant une résonance plasmonique optimale. L'étape suivante consiste, après recuit, à retirer intégralement la couche de recouvrement, ce qui permet de conserver les nanocristaux hyperdopés sans affecter la réponse plasmonique du film. Enfin, la dernière étape consiste à redéposer par-dessus le film attaqué, des épaisseurs bien déterminées de silice qui joueraient le rôle de séparateur entre les nc-Si plasmoniques et les éventuelles entités qui seraient déposées sur le film ainsi achevé en vue de réaliser un couplage avec le plasmon.

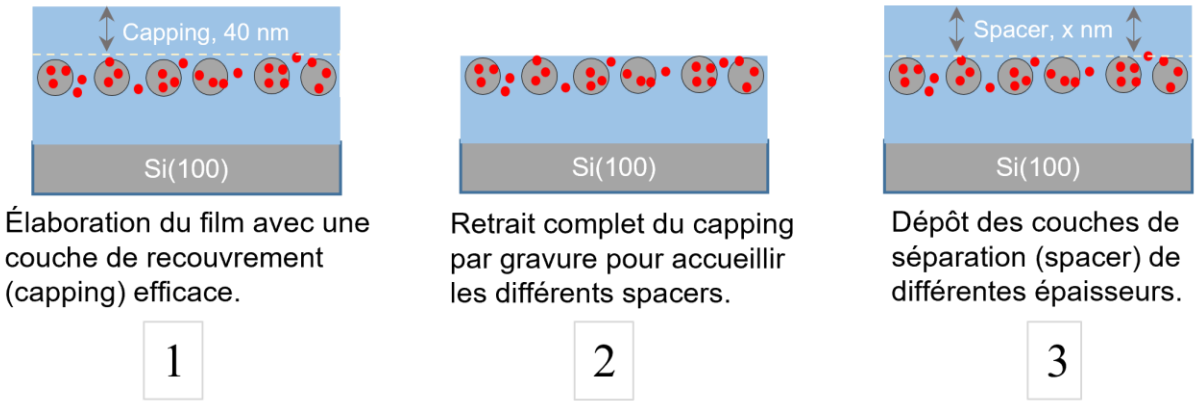


Figure 5.4 : Schéma du principe de fabrication de films plasmoniques à base de silicium dopé intégrant les différentes étapes d'élaboration, de gravure et de redépôt de différents espaceurs.

La figure 5.4 illustre les étapes principales sur lesquelles repose la fabrication des films, succinctement résumé par les trois points suivants.

1)- élaboration par évaporation sous ultravide d'une tricouche [SiO_2 (20 nm)/SiO:P (70 nm)/SiO_2 (40 nm)] puis recuite à 1100 °C pendant 15 minutes sous azote. L'épaisseur choisie du capping permet ainsi de limiter la perte du signal plasmonique.

2)- retrait intégral de la couche de recouvrement par gravure pour accueillir les différents espaceurs. Les méthodes de gravure utilisées dans ce travail seront soit l'attaque à l'acide fluorhydrique, soit la gravure par faisceau d'ion IBE (ion beam etching).

3)- dépôt par évaporation sous ultravide de couches de séparation (spacer) de SiO_2 de différentes épaisseurs contrôlées.

5.3.1 Gravure humide sélective : attaque à l'acide fluorhydrique (HF)

La gravure à l'acide fluorhydrique (HF) est l'un des procédés utilisés en microfabrication et en science expérimentale des matériaux qui consiste à enlever une ou plusieurs couches de matériaux, et

parfois de simplement nettoyer des surfaces telles que des substrats. Le procédé est employé dans le cadre de notre travail pour enlever la couche de silice qui recouvre les nc-Si dopés. Elle consiste à dissoudre dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique la couche de silice supérieure des films plasmonique. L'attaque chimique se fait selon l'équation bilan suivante :

$$SiO_{2\ (s)} + 6HF_{(aq)} \rightarrow H_2[SiF4]_{aq} + 2H_2O_{(l)} \quad (1)$$

La réaction peut évoluer vers d'autres processus secondaires, où la réaction dominante dépend du pourcentage relatif de chaque espèce réactive (ion fluorure HF^{2-} et dimère de HF, $(HF)_2$) [19].
Puisque la vitesse de corrosion de la silice est supérieure à celle du silicium à une concentration d'acide donnée, cette méthode de gravure permet non seulement d'éliminer sélectivement la couche de silice souhaitée, mais également de lessiver partiellement la matrice de SiO_2 entourant les nc-Si, exposant ainsi ces derniers à l'atmosphère extérieure. Cette exposition peut favoriser l'adsorption de molécules sur les nc-Si plasmoniques, ce qui constitue un atout majeur pour les applications en détection. En effet, le plasmon étant sensible aux variations de l'indice du milieu environnant la particule résonante, l'adsorption de molécules modifie cet indice, permettant leur détection via un décalage spectral ou une modification de la réponse.

5.3.1.1 Détermination de la vitesse de gravure par HF

Afin de déterminer la vitesse de gravure pour la concentration de notre acide, une étude préliminaire a été réalisée sur une couche témoin de 100 nm de silice élaborée à cet effet. La couche a été recuite à 1100 °C pendant 15 minutes sous un flux de 200 sccm d'azote, à la fois pour respecter les conditions expérimentales précédentes, supprimer la porosité de la couche et la densifier.

La figure 5.5 montre l'évolution de l'intensité du pic d'élongation asymétrique de la liaison Si–O–Si en fonction de la durée d'immersion de cette couche dans une solution d'acide fluorhydrique à 12,25 %. La figure de gauche (figure 5.5a), montre les pics d'absorption infrarouge caractéristiques de la couche de silice. Elle révèle la diminution progressive de l'intensité des pics d'élongation asymétrique et symétrique de la liaison Si–O–Si au fur et à mesure de la gravure. Nous nous focaliserons sur le pic d'élongation asymétrique, dont l'intensité diminue de manière linéaire avec le temps d'attaque. Cette baisse est directement liée à la diminution de la quantité de silice restante sur le substrat. Au bout d'environ 118 secondes de gravure, aucune signature du pic n'est détectée, ce qui signifie que la couche de silice a été totalement dissoute. Ce délai correspond donc au temps nécessaire pour graver entièrement 100 nm de silice avec une solution à 12,25 %. On en déduit qu'un nanomètre de silice est dissous toutes les 1,18 secondes.

La figure de droite (figure 5.5b) présente l'intensité mesurée du pic d'élongation asymétrique (carrés noirs) en fonction du temps de gravure, ainsi que l'épaisseur calculée attaquée (étoiles rouges), déterminée à partir de la vitesse de gravure.

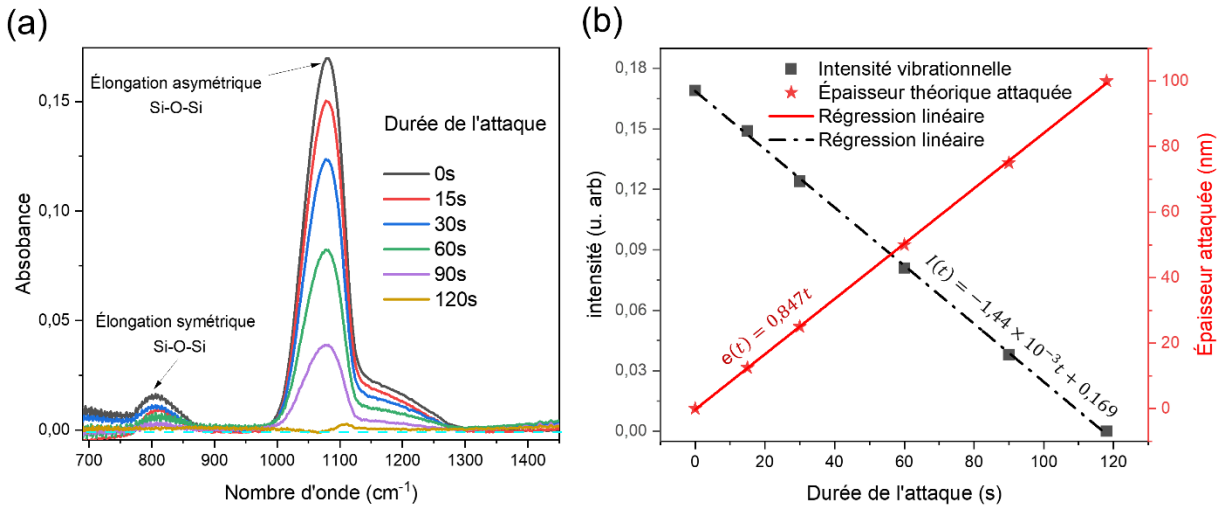


Figure 5.5 : Évolution de l'intensité du pic d'élongation asymétrique Si-O-Si en fonction du temps d'immersion d'une couche de 100 nm de SiO_2 dans une solution de HF à 12,25%. (a)- zoom sur les modes d'élongations asymétrique et symétrique Si-O-Si. (b)- Intensité du pic d'élongation asymétrique en fonction du temps de gravure (carré noir) et épaisseur calculée attaquée en fonction du temps (étoile rouge).

Les ajustements linéaires effectués sur ces données permettent de prédire l'évolution de l'intensité du pic ainsi que de l'épaisseur attaquée en fonction du temps d'immersion.

Les équations (2) et (3) régissent respectivement l'évolution de l'intensité $I(t)$ du pic d'élongation asymétrique et de l'épaisseur attaquée $e(t)$ de silice au cours du temps t de gravure :

$$I(t) = -1{,}44 \times 10^{-3} t - 0{,}169 \quad (2)$$

$$e(t) = 0{,}847t \quad (3)$$

Ce travail préliminaire permet de contrôler avec précision le processus de gravure des couches de SiO_2 obtenue par évaporation et recuite à 1100 °C. L'attaque chimique permet de supprimer en totalité la couche de SiO_2 supérieure et offre également la possibilité d'exposer de manière maîtrisée une fraction bien déterminée des nanocristaux.

5.3.1.2 Analyses structurales de films plasmoniques avant et après gravure chimique

La figure 5.6 présente une image de microscopie électronique en transmission (TEM) d'une tricouche [SiO_2 (20 nm)/SiO:P (70 nm)/SiO_2 (40 nm)] élaborée avec une cellule de GaP portée à 800 °C,

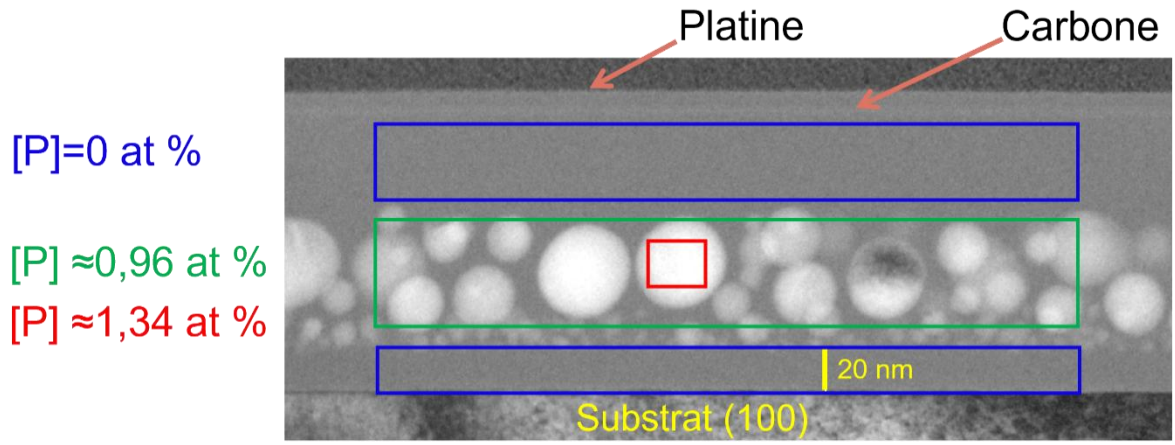


Figure 5.6 : Image MET d'une tricouche [SiO_2 (20 nm)/SiO:P (70 nm)/SiO_2 (40 nm)] après recuit à 1100 °C pendant 15 minutes sous flux d'azote.

puis recuite à 1100 °C pendant 15 min.
Sur l'image, on distingue plusieurs sous couches, notamment de platine et de carbone, toutes deux déposées lors de la préparation de la lame mince par faisceau d'ions focalisé (FIB).

Ces dépôts sont nécessaires pour protéger la zone d'analyse pendant l'amincissement et permettre une bonne qualité d'observation au microscope électronique. L'image du film présente des nc-Si dont la taille maximale atteint environ 55 nm, avec une dispersion assez importante. Ces cristaux semblent suivre une répartition particulière, avec une forte concentration de particules de taille inférieure à une douzaine de nanomètres dans la partie inférieure de la couche. Ces observations peuvent s'expliquer par l'épaisseur importante de la couche active, qui favorise la formation aussi bien de petites que de grandes particules. L'apport thermique étant assuré par des lampes positionnées près de la face supérieure des couches, la présence d'un gradient de température en profondeur ne peut être exclue. Celui-ci pourrait favoriser la formation de très petites particules dans les zones les plus éloignées de la surface, ce qui expliquerait la présence majoritaire de petits cristaux près de l'interface avec la couche de protection inférieure.

Les analyses effectuées par EDS révèlent l'absence de phosphore dans les couches de silice inférieure et supérieure. Ce résultat est parfaitement cohérent avec le procédé de fabrication, puisque ces couches n'ont pas été dopées. De plus, cela suggère que, dans ces conditions, la diffusion du phosphore depuis la couche active vers les couches de silice reste très limitée.
En revanche, une concentration notable de phosphore est observée au niveau de la couche active, précisément là où se trouvent les nanocristaux de silicium (nc-Si). Cette concentration locale apparaît significativement plus élevée que la concentration moyenne mesurée sur l'ensemble de l'échantillon. Cette différence s'explique d'abord par le fait que les dopants phosphore ont tendance à se localiser

préférentiellement à l'intérieur ou à l'interface des nanocristaux. Ce comportement résulte de l'énergie de formation plus favorable dans ces régions riches en silicium cristallisé, comparée à la matrice de silice amorphe environnante[20]. Elle s'explique aussi par la méthode de mesure. La concentration globale est déterminée en intégrant les signaux (P, O et Si) sur toute l'épaisseur de la couche active, ce qui inclut une proportion importante de silice peu dopée. En revanche, les mesures locales réalisées autour des nanocristaux ciblent des zones où la densité de silicium est bien plus élevée, et où les atomes de phosphore sont plus susceptibles de s'accumuler. Cela conduit à une concentration plus importante dans ces régions spécifiques.

Afin d'analyser la structure interne du film et le comportement du plasmon en cas d'exposition des nc-Si en vue d'y déposer des molécules, un film plasmonique ayant la même structure que celle de la figure 5.6, mais avec 30 nm de couche de recouvrement a été gravé à l'acide fluorhydrique.

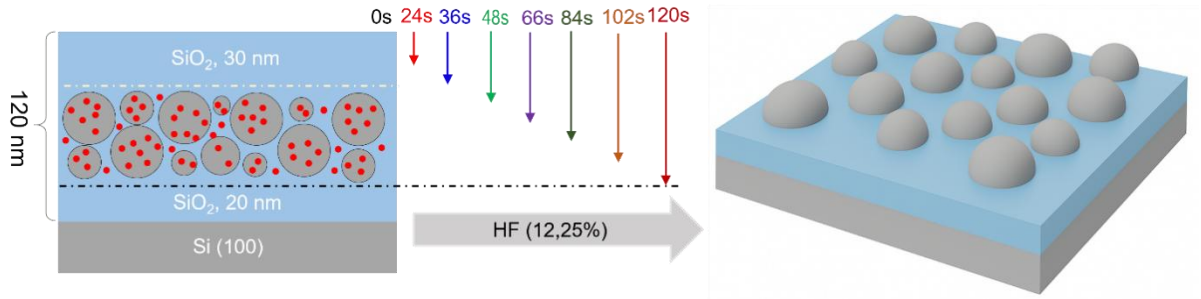


Figure 5.7 : Illustration du processus de gravure HF sur un film plasmonique obtenu après recuit de la tricouche [SiO_2 (20 nm)/SiO:P (70 nm)/SiO_2 (30 nm)]. À droite, une couche exposant les nc-Si à 50%.

La figure 5.7 résume le processus de gravure, où plusieurs temps d'attaque dans HF ont été effectués. Les écarts entre les différents temps d'attaque ont été choisis de manière à offrir une vision optimale sur l'évolution de la structure et des propriété plasmoniques de la couche. Les temps de gravure retenues pour la couche dont la structure est donnée à la figure 5.7 sont 0, 24, 36, 48, 66, 84, 102 et 120 secondes, permettant ainsi d'analyser les propriétés du film dans son intégralité.
Les couches gravées ont été observées au microscope électronique à balayage (MEB).

La figure 5.8 présente les image MEB d'une couche de structures : [SiO_2 (20 nm)/SiO:P (70 nm)/SiO_2 (30 nm)]. Les échantillons (1 cm^2) ont été immergés dans du HF à 12,25% pendant 36, 84 pour (a) et (b), respectivement, permettant ainsi d'enlever théoriquement 30,5 et 71,2 nm de silice sur chacune d'elles. Sachant que l'épaisseurs de la couche de recouvrement supérieure est de 30 nm, et que celle de la couche active est de 70 nm, nous pouvons déterminer le niveau d'exposition des nc-Si. Ces degrés d'exposition correspondent aux quantités de silice enlevées autour des nc-Si dans la couche active (70 nm) après le retrait de la couche de recouvrement et sont respectivement de 0 et 41,2 nm. Ainsi, les image des

films (a) et (b) correspondent respectivement à des expositions de 0 et 60 %. En effet, après 36s de gravure sur le film de l'image (a), nous dissolvons d'après la vitesse déterminée, les 30,5 premiers nanomètres de silice supérieure, ce qui correspond au capping. C'est pour cette raison que l'image (a) ne montre pas de nanocristaux apparents.

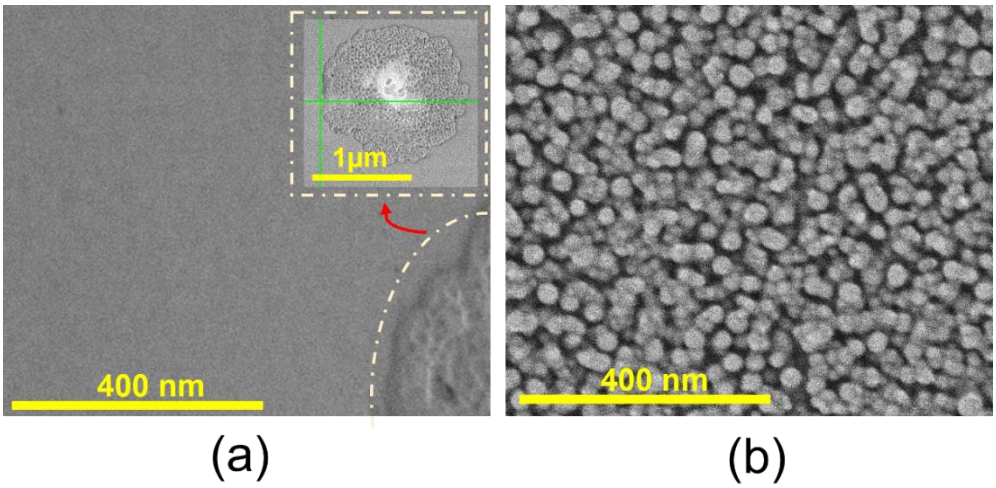


Figure 5.8 : Images MEB d'un film plasmonique de structure [SiO_2 (20 nm)/SiO:P (70 nm) /30 nm] ayant subi une gravure HF permettant d'exposer les nc-Si de 0 % (a) et 60 %(b).

On peut toutefois noter une zone dans le coin inférieur droit de cette l'image où les nc-Si commencent à être visibles, ce qui suggère qu'après 36 secondes de gravure, le capping est complétement enlevé et que les nanocristaux commencent à être exposés. Sur l'image (b), en plus des 30 nm de capping, nous avons enlevé environs 41 nm supplémentaires ce qui en fait une exposition des cristaux à 60%. On constate à cette profondeur une grande densité de nc-Si dont le diamètre se situe entre 20 et 30 nm.

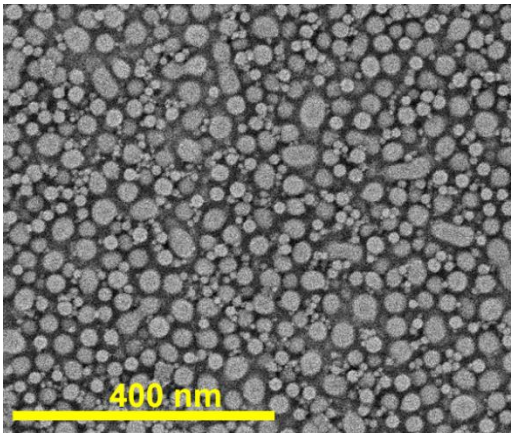


Figure 5.9 : Images MEB d'un film plasmonique de structure [SiO_2 (20 nm)/SiO:P (70 nm) /40 nm] ayant subi une gravure HF permettant d'exposer les nc-Si de 40 %.

La technique permet de reproduire efficacement ces résultats, même sur des films présentant une couche de recouvrement différente, comme l'illustre l'image de la figure 5.9 Il s'agit ici d'une structure

tricouche [SiO_2 (20 nm)/SiO:P (70 nm)/SiO_2 (40 nm)] ayant subi une attaque de 80s. L'épaisseur théorique de silice gravée est de 67,8 nm, ce qui signifie qu'après la suppression de la couche de recouvrement (40 nm), 27,8 nm supplémentaires sont retirés dans la couche active, conduisant à une exposition d'environ 40 % des nanocristaux. La profondeur atteinte dans la couche est donc différente de celle des cas présentés dans les figures 5.8a et 5.8b.

5.3.1.3 Étude des propriétés optiques des films plasmoniques gravés

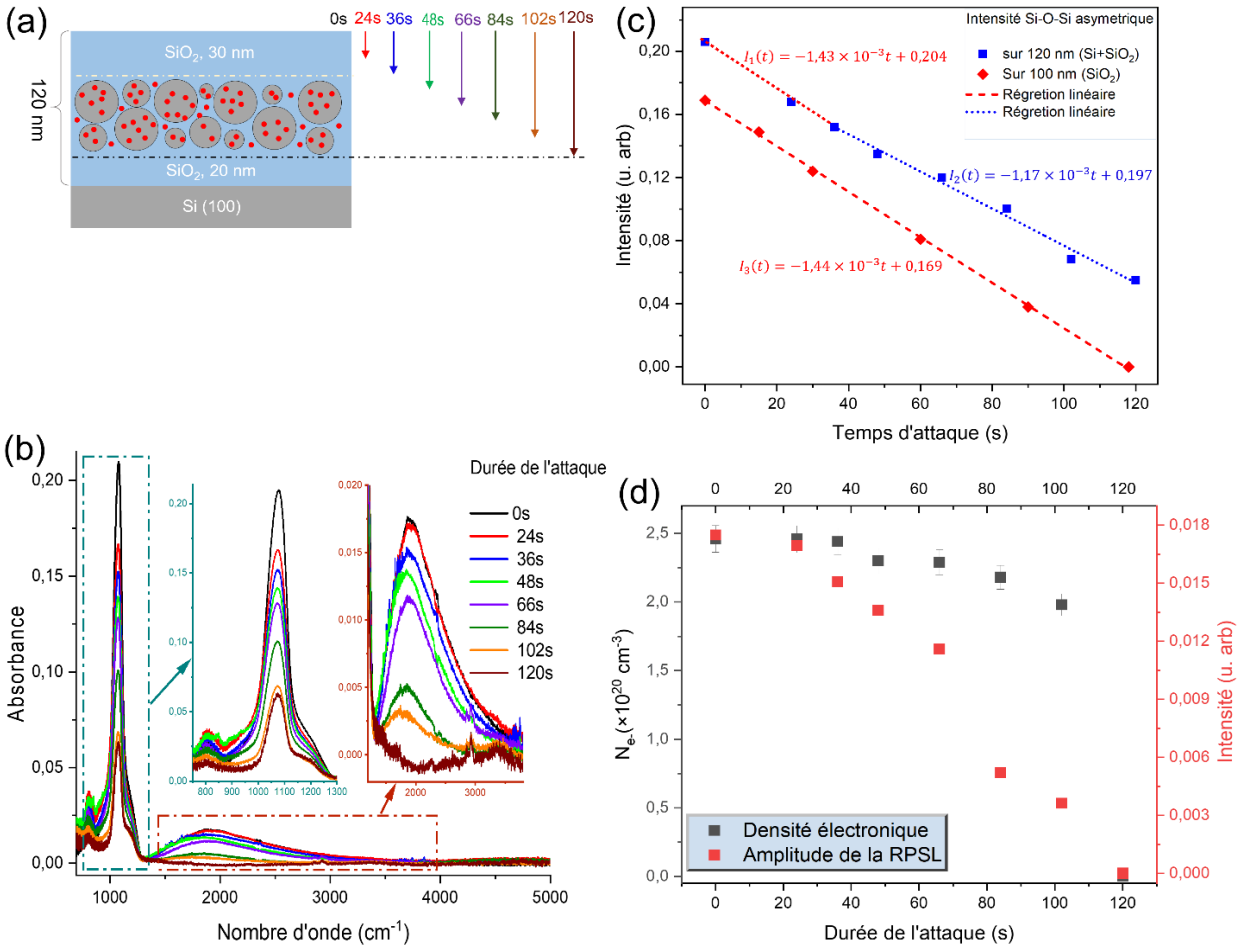


Figure 5.10 : (a)-Structure du film plasmonique attaqué avec les temps de gravure HF réalisés. (b)-Spectres d'absorption IR corrigés pour les temps de gravure réalisés. (c)- Évolution des intensités du mode d'élongation asymétrique caractéristique de la silice pour le film plasmonique (carré bleu) et d'une couche de silice pure (losange rouge). (d)-Évolution de l'intensité du plasmon et de la densité d'électrons libres en fonction du temps d'attaque des films.

La caractérisation par spectroscopie d'absorption infrarouge a permis de suivre l'évolution de l'absorption des films en fonction du temps de gravure. Les mesures ont été effectuées selon le protocole

décrit au chapitre 3. Les spectres obtenus ont été corrigés de la ligne de base correspondant aux interférences, en utilisant le modèle de Swanepoel présenté dans le même chapitre [21].

La figure 5.10 montre en (b) l'évolution des pics de plasmon et d'élongation asymétrique de la silice au cours de l'attaque pour un film élaboré avec une cellule d'effusion de GaP à 800 °C et dont la structure est décrite par le schéma en (a). La figure (5.10c) (carrés bleus) montre l'intensité du mode d'élongation asymétrique de SiO_2, issue des spectres de la figure (5.10b) pour le film constitué de silice et de cristaux de silicium en fonction du temps d'attaque. Elle montre également l'intensité du mode asymétrique d'une couche de silice pure en fonction du temps d'attaque (losange rouge, données extraites de la figure 5.5).

La figure (5.10d) montre quant à elle les intensités du pic de plasmon obtenu à partir des spectres de la figure (5.10b) ainsi que les densités d'électrons libres extraites grâce à la théorie de Mie dans la limite quasi statique. Comme attendu, les carrés bleus de la figure c ainsi que les spectres de la figure b montrent une diminution d'intensité de l'élongation asymétrique Si-O-Si lorsque la couche est plongée plus longtemps dans le HF. Cela est dû à la diminution de la quantité de silice restante dans le film après gravure. Cette évolution n'est cependant pas linéaire mais peut être décrite par deux droites $I_1(t)$ et $I_2(t)$ dont les équations sont données ci-dessous :

$$I_1(t) = -1{,}44 \times 10^{-3} t - 0{,}204 \quad (4)$$

$$I_2(t) = -1{,}17 \times 10^{-3} t - 0{,}197 \quad (5)$$

La droite $I_3(t)$ représente l'évolution de l'intensité du mode asymétrique pour une couche unique de SiO_2. Les droites $I_1(t)$ et $I_3(t)$ ont le même coefficient directeur et décrivent correctement toutes les deux l'évolution de l'intensité du pic à 1085 cm^{-1} lorsqu'il s'agit de la gravure d'une couche de silice pure. En réalité, lors de la gravure du film plasmonique, les 36 premières secondes correspondent à l'attaque des 30 nm de capping (silice). La gravure s'effectue donc comme dans une couche de silice pure. Au-delà de 36 secondes, la pente de la droite décrivant la gravure est moins importante, comme si l'attaque s'effectuait à un rythme plus lent. Cela est dû à la rencontre des nanocristaux de silicium dans la couche qui occupe une partie importante du volume, rendant la silice à attaquer de plus en plus rare. En conséquence, un ralentissement de la baisse d'intensité du pic à 1085 avec le temps de gravure s'opère. Il ne s'agit donc pas d'une réduction de l'efficacité de gravure mais plutôt d'une baisse de la vitesse moyenne de gravure causée par la présence des nc-Si.

Par ailleurs, la droite équivalente à $I_1(t)$ et $I_2(t)$ (dans le cas d'une seule droite sur les points bleus) est proche en termes de pente à celle décrivant la gravure dans une couche de silice pure $I_3(t)$. Toutes ces

analyses permettent de conserver le protocole précédemment défini et de garder la même vitesse d'attaque de 0,84 nm/s sans correction appliquée.

En ce qui concerne le pic plasmonique, son intensité reste inchangée tant que la couche active n'est pas atteinte. Une fois la couche contenant les nc-Si atteinte, l'intensité commence à diminuer tout en montrant une certaine robustesse car, même après 66 secondes de gravure, ce qui correspond à l'exposition des nanocristaux d'environ 37 %, on conserve près de de 67 % de l'intensité initiale du plasmon. Par ailleurs, la fréquence du pic ne subit quasiment pas de variation durant cette première phase.
Au-delà de 66 secondes, on assiste à une baisse drastique de l'amplitude de la résonance, qui finit par complètement disparaître après environ 120 secondes de gravure. C'est en effet le temps nécessaire pour attaquer les 100 premiers nanomètres du film, c'est-à-dire le capping (30 nm) et la couche active (70 nm). Malgré l'extinction du signal plasmonique, le pic de silice reste mesurable. Ce signal correspond à la couche de protection de silice (20 nm) initialement déposée sur le substrat. La disparition progressive du plasmon est directement liée à la déstructuration par arrachage progressif des nanocristaux de silicium responsable de la résonance.
Le saut brutal d'intensité observé à partir de la 66e seconde de gravure est très probablement dû à l'arrachement des gros nanocristaux qui restaient encore accrochés et qui contribuaient largement au signal plasmonique, ne laissant plus que les plus petits (voir figure 5.5), en nombre réduit et dans lesquelles l'activation peut être moins efficace. C'est ce qui explique qu'entre la 66e et la 84e seconde de gravure, le signal chute brutalement passant de plus de 66 % à moins de 30 %, avec un léger décalage spectral, avant de s'éteindre totalement peu après. La figure (5.10d) illustre plus clairement cette évolution, on peut y remarquer une faible diminution de la densité électronique, ce qui signifie que les nc-Si ont quasiment tous une taille favorable à l'ionisation des dopants et contiennent une concentration en phosphore très proche.

On peut surtout conclure que la faible variation d'intensité et de fréquence observée au début de la gravure est liée à la stabilité des particules principales responsables du signal, qui restent au sein de la couche mince.
Nous devons toutefois noter qu'il est attendu qu'après gravure, le pic plasmon se décale vers le bleu en raison de la modification de l'indice de l'environnement diélectrique, qui passe de 1,47 pour la silice à 1 pour l'air. Or, aucun décalage de ce type n'a été observé. En effet, une fois les couches attaquées, elles sont exposées à l'air et une fine couche d'oxyde natif de silice se reforme à la surface des nanocristaux. Cette couche est suffisante pour que l'environnement diélectrique perçu par les électrons confinés reste le même.

5.3.2 Gravure sèche non sélective : gravure par faisceau d'ions (IBE)

La gravure par faisceau d'ions est une technique de gravure sèche non sélective utilisant l'énergie cinétique des ions pour arracher de la matière. Les ions sont générés dans un plasma faiblement ionisé (plasma froid) et sont ensuite accélérés sur l'échantillon à graver. Le film à graver est fixé sur une plate-forme rotative permettant une abrasion homogène. Un spectromètre de masse (SIMS) intégré à l'appareil permet de suivre les isotopes les plus abondamment générés au cours de la gravure. Le plasma utilisé ici est un plasma d'argon, avec une tension d'accélération de 200V. Au cours de la gravure, le film est orienté de sorte que les ions y arrivent avec une incidence de 10° par rapport à la normale à la surface.

5.3.2.1 Détermination de la vitesse de gravure par plasma d'argon

Avant de procéder à la gravure des films dans le but de retirer uniquement la couche de capping, il est essentiel de déterminer précisément le temps nécessaire à l'élimination complète de cette couche supérieure. Les données issues de la spectrométrie de masse d'ions secondaire (SIMS) ne permettant pas de localiser, avec précision en temps réel, la profondeur exacte de la gravure dans le film, une stratégie alternative a été adoptée. Elle consiste à graver intégralement une couche à sacrifier et à analyser l'évolution globale des signaux spectroscopiques associés. La couche testée possède la structure suivante : [SiO_2 (20 nm)/SiO:P (70 nm)/SiO_2 (30 nm)], élaborée avec une température de la cellule GaP égale à 800 °C. L'objectif est d'analyser les variations des signaux SIMS des espèces détectées au cours du temps et d'en déduire la nature du matériau traversé.
La gravure est réalisée à partir de la surface de l'échantillon et on détecte donc progressivement par SIMS les espèces créées lors de la pulvérisation. Pour la silice, la gravure se fait à une vitesse théorique de 2,48 nm/min et produit les ions Si(28) et SiO(44). Le SiO_2(60) n'est pas créé et le signal d'oxygène O(16) n'est pas détectable en raison de sa trop faible masse. La gravure des nc-Si, quant à elle, se fait à une vitesse théorique de 2,38 nm/min. Les espèces créées sont : Si(28) à 92%, Si(29) à 4,6% et Si(30) à 3,1%. Enfin, la présence de phosphore est suivie via la détection de l'isotope P(31).

La figure 5.11 présente le suivi temporel des signaux des isotopes Si(28), SiO(44) et P(31) pendant le processus de gravure respectivement représenté en bleu, rouge et noir. Les courbes permettent d'identifier les transitions entre les différentes sous-couches du film et ainsi de calibrer précisément le temps requis pour atteindre la couche active sans l'endommager. Nous nous intéressons donc à l'instant à partir duquel les nc-Si sont entamés. Les effets de vitesse de gravure, d'abondance relative des isotopes détectés dans les différentes sous-couches attaquées font que l'entame du silicium est marquée par la baisse d'intensité de Si (28).
Le spectre de l'isotope Si (28) est caractérisé par plusieurs variations reflétant la quantité d'ions Si (28)

détectée au cours de la gravure. On y distingue trois régions principales dues à la fluctuation de cette quantité au cours de la traversée des différents matériaux qui constitue le film. Elles correspondent respectivement au capping de SiO_2 (40 nm), aux nc-Si, et à la couche tampon de protection du substrat (20 nm de SiO_2). On distingue également une marche supplémentaire correspondant au substrat de silicium. Cette courbe nous permet d'établir que les nc-Si de silicium sont entamés après environ 16 minutes de gravure. La technique est pertinente car elle permet de retrouver les éléments attendus et de faire correspondre à chaque variation du spectre de SiO (28), une sous couche précise.

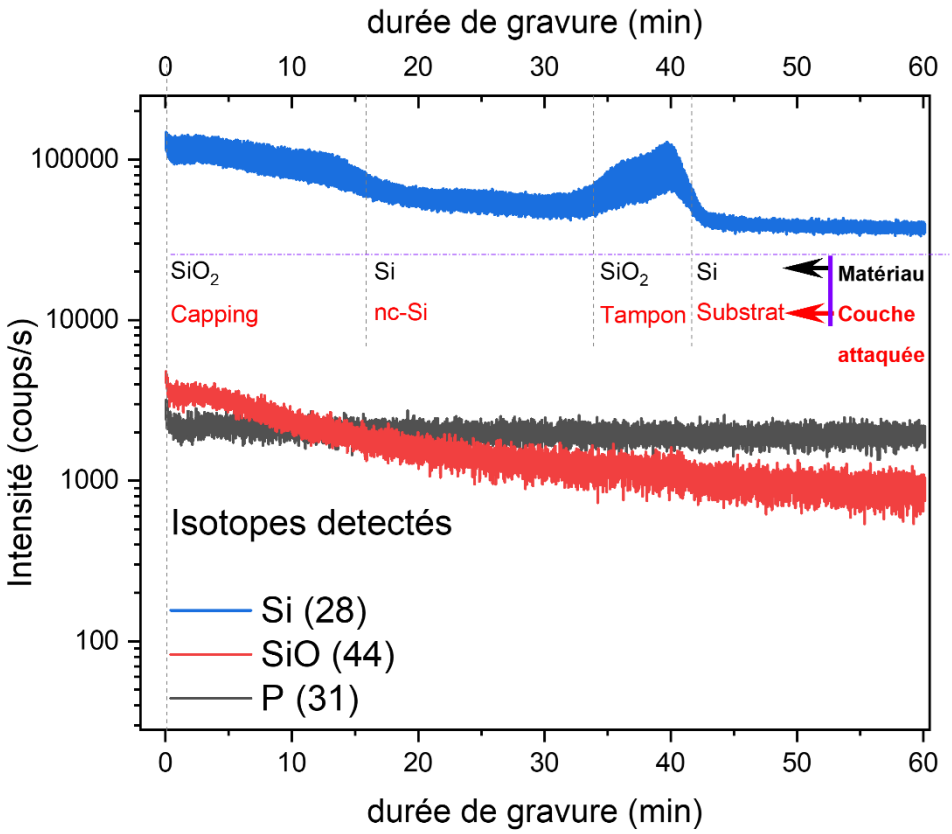


Figure 5.11 : Spectres de masse des isotopes Si (28), SiO (44) et P (31) pendant la gravure complète de la structure [SiO_2 (20 nm)/SiO:P (70 nm)/SiO_2 (40 nm)].

Grace à cette méthode, nous sommes capables de déterminer le délai approximatif au bout duquel les grains de silicium sont pulvérisés. Ce délai peut être pris comme référence lors de l'étape d'affinement consistant à déterminer avec plus de précision le temps nécessaire au retrait des 40 premiers nanomètres du film.

5.3.2.2 Détermination du temps de gravure optimal

La figure 5.12 présente les spectres de masse de l'isotope Si (28) enregistrés au cours de la gravure de la structure précédente, pour des durées de 14, 16, 18 et 60 minutes. Le spectre noir correspond à celui

déjà présenté à la figure 5.11. Les trois autres durées ont été sélectionnées afin d'offrir une meilleure visibilité des variations d'intensité en fonction du temps d'attaque, et ainsi permettre une détermination précise du temps de gravure nécessaire au retrait complet du capping sans attaquer les nc-Si.

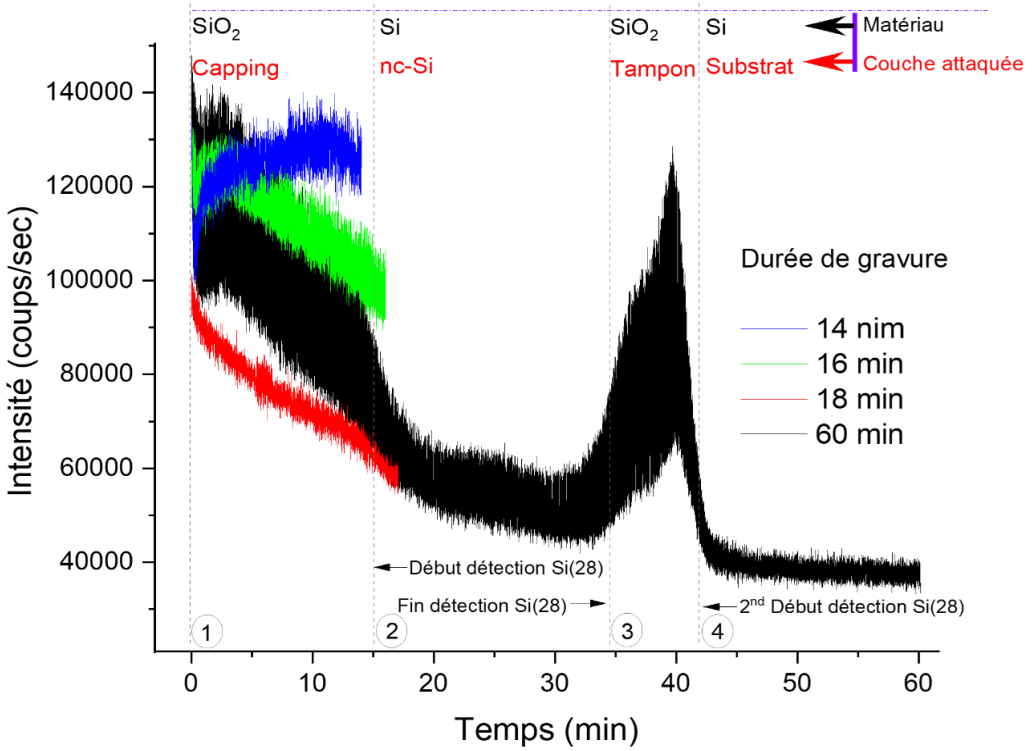


Figure 5.12 : Spectres de masse de l'isotope Si (28) au cours de la gravure de films de structure [SiO_2 (20 nm)/SiO:P (70 nm)/SiO_2 (40 nm)] pour différents temps de gravure.

On constate qu'au bout de 14 minutes, la rupture caractéristique de l'entame des nanocristaux de silicium n'est pas encore apparente. Cette rupture devient perceptible après 16 minutes, ce qui tend à confirmer nos analyses selon lesquelles les nc-Si commencent à être atteints à partir de ce moment. Cette observation est cohérente avec la vitesse de gravure de la silice car, à un rythme de 2,48 nm/min, il faut précisément 16 minutes et 7 secondes pour attaquer les 40 nm de silice (capping). Le spectre correspondant à 18 minutes de gravure confirme cette analyse, montrant clairement que la rupture est bien amorcée. Ces constatations permettent de fixer avec sérénité le temps de gravure optimal à 16 minutes pour assurer un retrait intégral du capping sans affecter la couche active.

5.3.2.3 Étude des propriétés optiques des films plasmoniques gravés

La figure 5.13 montre les spectres d'absorption infrarouge enregistrés avant et après les différentes durées de gravure. On observe une diminution progressive de l'intensité du pic d'élongation asymétrique Si–O–Si, caractéristique de la silice, au fur et à mesure de l'attaque traduisant naturellement la diminution de la quantité de silice restante sur le film. On remarque également que l'intensité de la bande

plasmonique, restée stable jusqu'à la 16e minute, commence à décroître à partir de 18 minutes. Cette baisse est liée à l'attaque des nc-Si qui commence au-delà de 16 minutes de gravure.

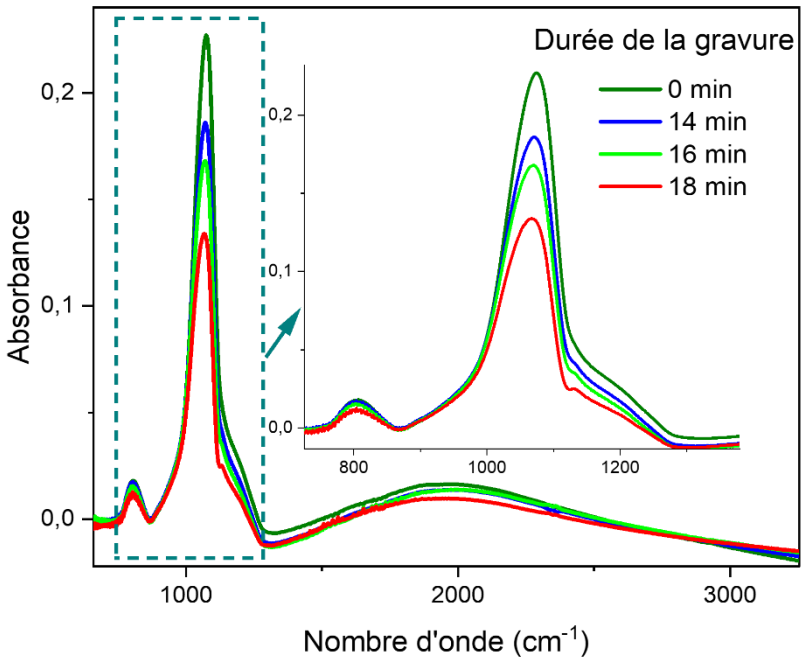


Figure 5.13 : Spectres d'absorption infrarouge des films de structure [SiO_2 (20 nm)/SiO:P (70 nm)/SiO_2 (40 nm)] avant et après 14, 16, et 18 minutes de gravure IBE.

5.3.2.4 Analyses structurales des films plasmoniques gravés

La figure 5.14 présente d'une part, une image TEM en coupe transversale de l'échantillon après 16 minutes de gravure (image a) et, d'autre part, une image MEB en vue de dessus (image b). En raison de la présence d'une fine couche de silice native en surface, le contraste entre les nanocristaux et la matrice n'est pas immédiatement perceptible sur l'image MEB (voir image c). Pour remédier à cela, l'échantillon gravé par IBE a été plongé pendant 12 secondes dans une solution de HF à 12,25 %, permettant d'éliminer environ 10 nm de silice en surface et de révéler les particules.

Sur l'image TEM (a), on constate que le capping a bien été entièrement retiré après 16 minutes de gravure, ce qui corrobore les résultats obtenus par spectrométrie de masse et d'absorption infrarouge. L'image MEB (image b), après traitement à l'acide, révèle effectivement les nanocristaux.

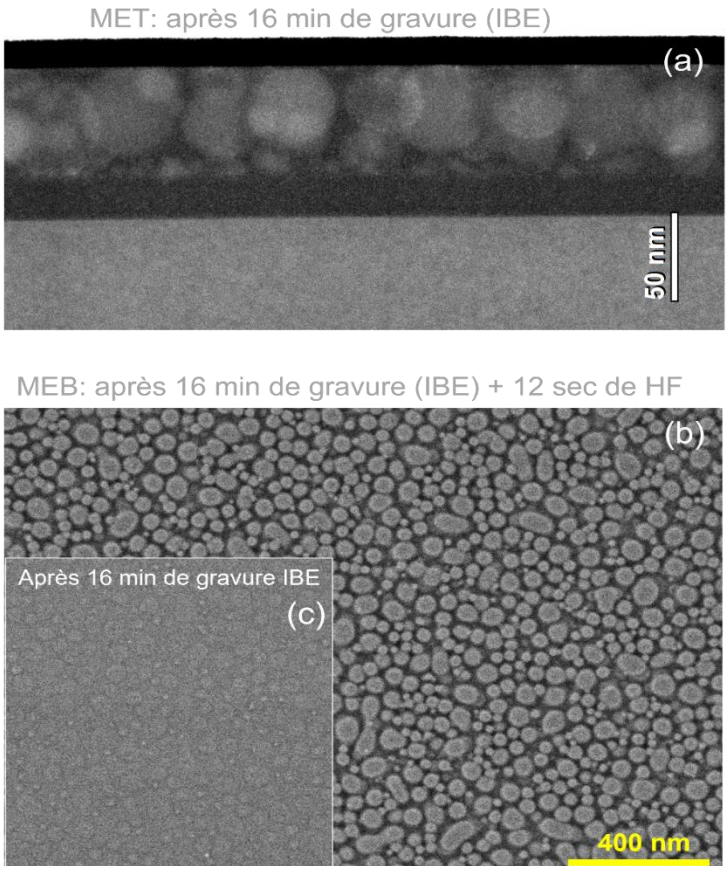


Figure 5.14 : Images MET (a) et MEB (b et c) d'une couche [SiO_2 (20 nm)/SiO:P (70 nm)/SiO_2 (40 nm)] après 16 minutes de gravure IBE et 16 minutes de gravure IBE+ 12 secondes de gravure HF respectivement

5.3.3 Influence de la morphologie des nanocristaux sur la résonance du plasmon

La distribution des charges confinées dans une structure nanométrique soumise à un champ électromagnétique dépend fortement de la géométrie de cette structure, car celle-ci influence directement la capacité à induire un dipôle, en d'autres termes, sa polarisabilité. La manipulation du facteur de forme de particules chargées peut avoir des effets notables sur la distribution des charges et du champ électromagnétique local, ce qui influe directement sur la position et l'élargissement de la résonance plasmonique. Il est bien établi que pour un même matériau, les formes anisotropes comme les nanobâtonnets, les nanotriangles ou les ellipsoïdes présentent des résonances distinctes par rapport aux particules sphériques, ce qui ouvre des perspectives intéressantes pour la modulation de la résonance plasmon en raison du lien étroit entre la longueur d'onde de résonance, la forme et le volume de la particule [22]. T. Sandu a par exemple montré en 2014 que des changements de forme entraînant une variation de volume supérieure à 12 % suffisent à modifier significativement le spectre d'extinction des nanoparticules métalliques, soulignant l'importance du lien entre forme et volume résonant [23].

Dans cette section, nous analysons l'effet d'une modification progressive de la forme des nanocristaux de silicium, en partant d'une géométrie sphérique vers des fractions de sphère, ce qui entraîne à la fois une réduction du volume individuel des particules et une diminution globale du volume résonant disponible. L'expérience est menée sur des films ayant initialement tous subi une première gravure de 16 minutes.

La figure 5.12 nous montre qu'après 14 minutes de gravure la couche active n'est pas entamée et la figure 5.14 nous montre qu'au bout de 16 minutes de gravure ladite couche est légèrement attaquée. Ces éléments permettent de conclure que la couche active est atteinte au bout d'environ 15 minutes de gravure, et requiert environ 20 minutes supplémentaires pour l'attaquer totalement (figure 5.12). Par conséquent, toute attaque au-delà de 15 minutes touche progressivement la couche active, et c'est dans cette fenêtre que nous avons choisi d'effectuer des gravures supplémentaires de 2, 5 et 10 minutes, ce qui donne respectivement des durées totales de 18, 21 et 26 minutes.

Ainsi, en considérant que l'attaque significative commence à partir de la 15^{ieme} minute, la durée effective de gravure de la couche active est de 1 minute pour 16 minutes de traitement, de 3 minutes pour 18 minutes, de 6 minutes pour 21 minutes et de 11 minutes pour 26 minutes. Étant donné que la couche active a une épaisseur de 70 nm et que sa gravure complète demande 20 minutes, l'épaisseur gravée à un instant donné peut être exprimée comme suit :

$$E_g = \frac{70}{20}(t - 15) \tag{6}$$

Les épaisseurs de couche active gravée calculées à partir de l'équation (6) sont : 3,5 nm pour 16 minutes, 10,5 nm pour 18 minutes, 21 nm pour 21 minutes et 38,5 nm pour 26 minutes, soit respectivement environ 5 %, 15 %, 30 % et 55 % de ladite couche.

La figure 5.15 présente les spectres d'absorption infrarouge mesurés pour ces quatre cas, permettant d'observer l'évolution de la bande plasmonique en fonction du degré de gravure et donc de la forme et du volume effectif des nanocristaux restants.

On observe que le pic de résonance plasmonique se décale de manière significative vers les basses énergies, passant de 1990 à 1750 cm^{-1}, en perdant environ 65 % de son intensité initiale lorsqu'on passe d'une couche active intacte à 45 % de son épaisseur initiale. On note également un élargissement important de la résonance à mesure que la couche est attaquée. La perte d'intensité peut être majoritairement attribuée à la diminution progressive du volume effectif résonant. Le décalage vers le rouge et un élargissement de cette bande requièrent quant à eux une analyse plus fine. Nos analyses de l'attaque HF (figure 5.10) ont montré que la réduction du volume effectif affecte très peu la fréquence et le facteur de qualité de la résonance. Cette stabilité a été attribuée à la granulométrie du système, suffisamment élevée pour que les

effets d'inactivation des dopants et de diffusion des électrons liés à la taille ne se manifestent pas, même en présence d'une suppression partielle des nanocristaux et par conséquent d'une réduction du volume effectif résonant.

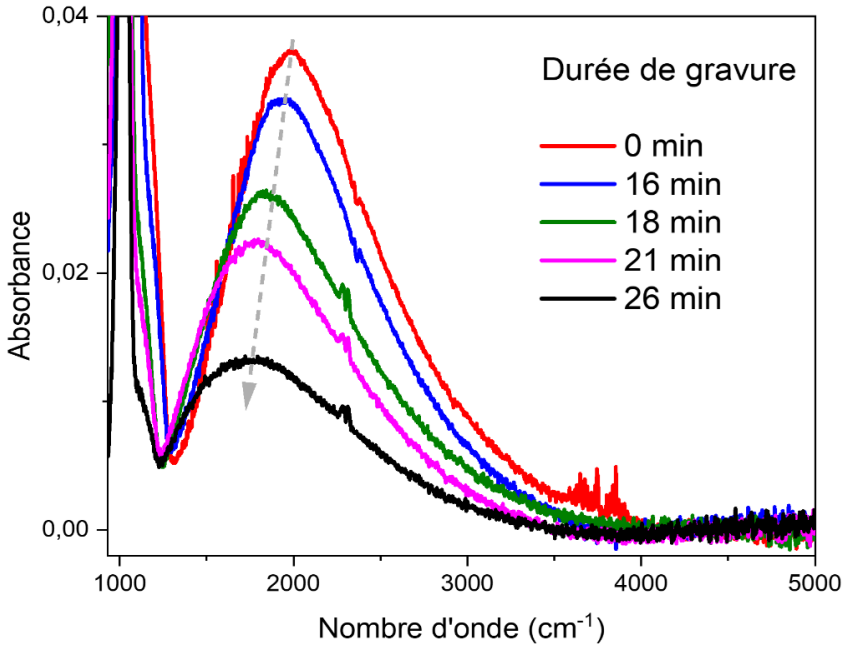


Figure 5.15 : spectres d'absorption IR du film [SiO_2 (20 nm)/SiO:P (70 nm)/SiO_2 (40 nm)] après différents temps de gravures.

La diminution de la fréquence et la réduction du temps de vie du plasmon, traduites respectivement par le décalage vers le rouge et l'élargissement du pic de résonance, sont directement liées à une baisse de la densité électronique et à une augmentation de l'amortissement faisant passer le temps de vie du plasmon de 5,4 à 4,5 fs. L'accroissement de l'amortissement peut provenir soit d'une augmentation de la densité électronique (impactant l'interaction électrons-phonons), ce qui n'est pas le cas ici, soit d'une réduction du volume dans lequel les électrons peuvent se déplacer.

Ces analyses permettent de suggérer que la baisse de fréquence est principalement due à la réduction de la taille des nanocristaux, entraînant l'apparition de phénomènes d'inactivation des dopants. La diminution du temps de vie du plasmon est, quant à elle, liée à la réduction du temps de relaxation des électrons, elle-même causée par une augmentation des collisions aux interface des nc-Si.

Ce constat est d'autant plus cohérent que la direction de l'onde excitatrice est perpendiculaire à la surface gravée. Dans cette configuration, le mode transverse électrique impose une oscillation des électrons dans la même direction que le champ électrique. Dans l'hypothèse d'une diffusion isotrope, à chaque fois qu'un électron heurte l'interface du nanocristal, il est réémis aléatoirement dans toutes les directions avec la même probabilité. En conséquence, son libre parcours moyen est réduit en raison de l'interface gravée, dont la surface augmente progressivement en se rapprochant de la partie inférieure du nanocristal encore

intacte. La probabilité de rencontrer la face gravée augmente donc rapidement au fur et à mesure de la gravure, en raison de l'accroissement de cette surface.

Il s'agit ici d'une manifestation de l'effet de taille décrite au chapitre trois, mais qui tient compte de la forme des nc-Si à travers la direction dans laquelle les électrons sont réémis après chaque collision avec la surface. En somme, cela réduit la zone d'activation des dopants et augmente la fréquence des collisions aux interfaces, contribuant ainsi à l'amortissement et à la réduction d'énergie observés.

5.4 Films plasmoniques possédant une couche de recouvrement de SiO_2 d'épaisseur contrôlée.

Bien que les deux techniques de gravure explorées soient efficaces et compatibles avec une stratégie de couplage, la gravure par voie sèche présente un avantage notable. Cette dernière garantit une meilleure régularité de surface après gravure. Contrairement à la gravure humide qui peut induire des reliefs à la surface de l'échantillon (figure 5.8a), l'attaque par faisceau d'ions (IBE) assure une abrasion uniforme sur toute la surface exposée. Cela facilite à la fois le contrôle de la distance entre les nanocristaux plasmoniques et les entités à coupler, ainsi que leur répartition uniforme en surface.

Dans cette partie, nous mettons en pratique le protocole basé sur la gravure sèche. Un film de structure [SiO_2 (20 nm)/SiO:P (70 nm)/SiO_2 (40 nm)] a été élaboré sur un substrat circulaire Si(100) de 2" avec une température de la cellule de GaP égale à 800 °C. L'intégralité de la couche a ensuite été gravée pendant 16 minutes par IBE, permettant de retirer uniquement le capping. Une couche de SiO_2 d'épaisseur variable a ensuite été déposée par évaporation sous ultravide.

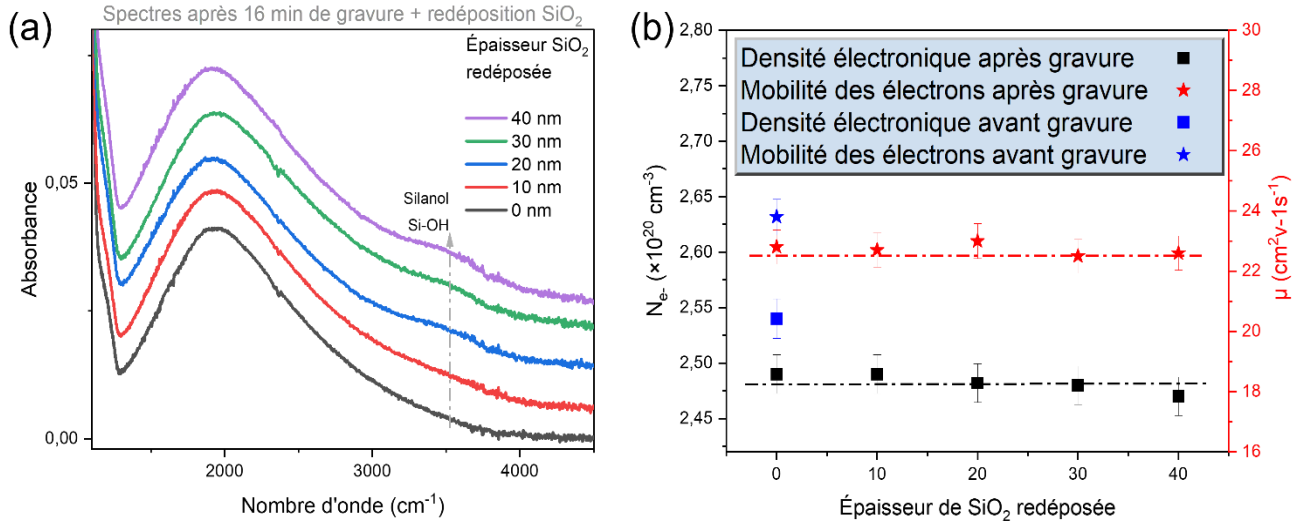


Figure 5.16 : (a)-Spectres d'absorption IR des films après gravure et redéposition de 0, 10, 20, 30, et 40 nm de silice. (b)- Densités d'électrons libres et mobilités correspondantes.

La figure 5.16 présente les spectres d'absorption infrarouge après gravure et dépôt des différents espaceurs (a), ainsi que les densités électroniques et mobilités associées (b) extraites des signatures plasmoniques. On observe sur les spectres, à l'exception du film sans couche de SiO_2 supérieure, une bande d'absorption à 3540 cm^{-1}, dont l'intensité augmente avec l'épaisseur du spacer. Il s'agit de la bande caractéristique du groupe hydroxyle O-H (Si–OH), liée à l'absorption d'eau par la silice utilisée comme couche de séparation ou à la présence de silanols (Si-OH) à sa surface [24,25]. Il est important de préciser que cette couche de SiO_2 n'a pas subi le traitement thermique à 1100 °C. Plus la couche est épaisse, plus elle peut retenir d'eau, d'où l'intensité croissante de cette bande. Un simple recuit à une température de l'ordre de 200 °C permettrait de faire désorber cette eau, supprimant ainsi cette signature, si cela s'avérait nécessaire.

La bande plasmonique est centrée autour de 1940 cm^{-1} pour tous les échantillons et présente un élargissement identique, suggérant une résonance identique pour tous les films préparés. Ces observations sont corroborées par la figure de droite (b), qui montre l'évolution de la mobilité et de la densité d'électrons libres pour les différents films. Ces grandeurs ont été obtenues par simulation, en combinant la théorie de Mie et le modèle de Drude.

Les points bleus correspondent aux valeurs de référence avant gravure (étoile : mobilité, carré : densité électronique). On note une légère diminution de ces paramètres pour les films ayant subi la gravure, probablement liée à une attaque partielle des nanocristaux. Néanmoins, le plus important est que la mobilité et la densité de porteurs libres restent quasi constantes, indépendamment de l'épaisseur du spacer. Cela montre que le processus de fabrication par évaporation, recuit, gravure puis redéposition de couches de séparation est efficace. Il permet de produire des films plasmoniques à résonance identique, tout en contrôlant précisément la distance entre les nanocristaux et la surface. Ces matériaux constituent ainsi une nouvelle base solide pour l'étude du couplage plasmonique à partir de semi-conducteurs.

5.5 Etude de structures hybrides nanocristaux plasmoniques de silicium/nanocristaux de HgTe

Cette partie est consacrée à l'étude de l'interaction entre les nanocristaux plasmoniques de silicium et des nanoparticules colloïdales de tellurure de mercure (np-HgTe).

La formation de quasi-particules plasmon-exciton connues sous la dénomination plexciton est la conséquence d'une forte interaction lumière-matière, généralement observée dans les systèmes hybrides métal-semi-conducteur, en raison de la coexistence d'oscillations plasmoniques et d'excitons d'énergies très voisines [26].

De nombreux auteurs reportent la formation de plexcitons, notamment dans des systèmes en cavité où la particule excitonique est placée entre deux plaques métalliques plasmoniques de type Fabry-Perrot, ou simplement encapsulée dans le métal donnant lieu à une structure cœur coquille. La littérature reporte quelques études ayant employé ces systèmes pour mettre en évidence dans les structures telles que : AgTe/CdTe, Au/CdSe, Au/CdSe/CdS, Ag/CdSe/ZnS l'existence de couplages forts conduisant systématiquement à une séparation de Rabi [6,27–29].
Nous étudions ici un système où la contribution plasmonique est apportée par les nc-Si dopés et l'exciton est produit au sein des quantum dots HgTe.

Le tellurure de mercure (HgTe) est un semi-métal à gap direct inversé $(\Gamma_6 - \Gamma_8 < 0)$ de -0,3 eV à l'état massif [30]. Il suscite un fort intérêt en raison de son caractère d'isolant topologique et de son faible coût pour des applications en photodétection dans l'infrarouge moyen[31,32]. Le passage du massif à des particules nanométriques permet de moduler l'énergie de transition interbande par confinement quantique. Comme cette transition se situe dans l'infrarouge moyen, elle offre la possibilité d'un recouvrement spectral avec la résonance plasmonique, permettant ainsi de satisfaire à l'une des conditions essentielles à la réalisation du couplage. Les np-HgTe apparaissent ainsi comme des objets idéaux pour notre étude de faisabilité du couplage avec les nc-Si hyperdopés.

Suivant les conditions de recouvrement spectral, de proximité spatiale et de durée de vie du plasmon et de l'exciton, différentes interactions pourraient apparaître. On peut ainsi assister à une exaltation de l'absorption ou de l'émission des particules excitoniques, ou à l'établissement d'un couplage entre plasmons et excitons. Dans ce cas de figure, deux régimes de couplage sont possibles :

- le régime de couplage faible, qui peut se manifester par le décalage de la résonance plasmonique, une augmentation d'intensité ou une modification du facteur de qualité traduisant un simple transfert d'énergie entre les systèmes.
- Le régime de couplage fort caractérisé par l'apparition de modes hybrides distincts des modes initiaux que sont le plasmon et l'exciton. Les nouveaux modes sont alors séparés par une énergie caractéristique $\hbar\Omega_R$ appelée énergie de Rabi.

La modification de la luminescence des np-HgTe ne sera cependant pas étudiée, en raison de l'impossibilité de mesurer la luminescence des np-HgTe dans la gamme du moyen infrarouge.

Synthèse de nanoparticules de HgTe

Les nanoparticules étudiées dans cette section ont été synthétisées à l'Institut des NanoSciences de Paris par l'équipe d'Emmanuel Lhuillier. La synthèse des colloïdes de HgTe s'effectue en plusieurs étapes. On commence par faire réagir l'acétate de mercure (II) [$(H_3C–COO)_2Hg$] avec du tellure, préalablement

dissous dans de la trioctylphosphine (TOP) de formule brute $P(C_8H_{17})_3$. La réaction se produit en milieu alcoolique en présence d'oléylamine ($C_{18}H_{35}NH_{12}$). Le mélange est ensuite chauffé à 100 °C pendant une heure sous vide, puis porté à une température spécifique selon la taille ciblée des particules. Les températures plus élevées favorisent la formation de particules plus grosses, conformément au processus de mûrissement d'Ostwald. Plusieurs morphologies peuvent être obtenues, incluant des sphères, des tétraèdres et des multipodes. Les travaux antérieurs réalisés à l'INSP permettent d'établir une correspondance entre l'énergie d'absorption infrarouge et la taille moyenne des particules. Une description plus exhaustive du procédé de synthèse est présentée dans les travaux ci-après [31,33,34]. Ainsi, pour nos nanoparticules présentant une bande d'absorption autour de 3000 cm^{-1}, la taille estimée est d'environ 8 nm [33].

Les solutions colloïdales ont été préparées à partir d'une encre de HgTe de densité optique égale à 1.3, absorbant entre 2500 et 3000 cm^{-1} soit 0.3- 0.37 eV. Elle est traitée avec un mélange de $HgCl_2$ et de mercaptophenol (MpOH) dans du dimetthylformamide (DMF) pour faire un échange de ligand afin que la solution soit compatible avec le procédé de dépôt. Les np-HgTe sont ensuite purifiées à l'hexane et précipitées dans du toluène. L'encre finale prête à l'emploi est obtenue en redispersant la solution précédente dans un faible volume de DMF.

Propriétés du HgTe

Afin d'analyser efficacement les éventuelles interactions entre plasmons et excitons, il est nécessaire d'étudier de manière isolée et de comprendre la réponse des films de HgTe, au même titre que celle des nanocristaux de silicium.

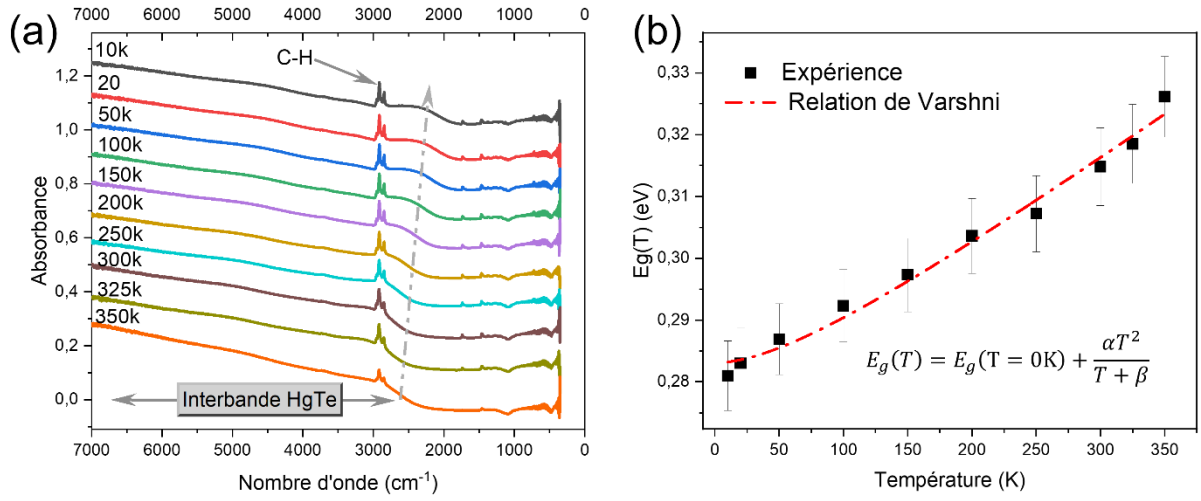


Figure 5.17 : (a)-Spectres d'absorption IR de film de HgTe. (b)-Energie de gap (point noir) et ajustement par la relation de Varshni (traits interrompus rouge).

La figure 5.17a présente les spectres d'absorption infrarouge pour différentes températures de films de

HgTe obtenus en déposant sur un substrat de silicium (100) une encre colloïdale de densité optique de 0,1. Tous les spectres ont été déconvolués par rapport au substrat de référence.

Les spectres indiquent plusieurs contributions. Un pic « négatif » à 1085 cm^{-1} est dû à la déconvolution avec le substrat de référence. Le pic à 2925 cm^{-1} correspond aux ligands et est lié au mode d'étirement de la liaison C–H caractéristique d'un alcane [35]. Enfin, une bande large d'absorption à partir de 2500 cm^{-1} est attribuée aux transitions interbandes des np-HgTe. Cette dernière se décale vers les basses fréquences lorsque la température baisse, traduisant une diminution de gap. La figure de droite montre l'évolution de l'énergie du gap en fonction de la température. Cette énergie a été extraite en prenant le point à mi-hauteur de la pente montante de la bande d'absorption.
De manière générale, les changements d'énergie de gap $\Delta E_g(T)$ induite par les variations thermiques sont associés à l'interaction électron phonon et aux dilatations du réseau cristallin.

$$\Delta E_g(T) = \Delta \mathrm{E}_\mathrm{g}^{el-ph}(T) + \Delta \mathrm{E}_\mathrm{g}^{dil}(T) \tag{6}$$

La contribution $\Delta \mathrm{E}_\mathrm{g}^{dil}(T)$ due à la dilatation du réseau dépend du potentiel de déformation D et du coefficient de dilatation α_{dil} [36].

$$\frac{\Delta E_g^{dil}}{\Delta(T)} \sim 3\alpha_{dil} D \tag{7}$$

D'après la littérature, cette contribution serait marginale par rapport à celle de l'interaction électron-phonon, aussi bien dans le matériau massif que dans les nanoparticules confinées. Il est donc important de noter que, bien que la dilatation du réseau à température ambiante soit plus marquée dans les particules confinées comme celle traitées ici, son influence sur le gap reste plus faible que dans le massif, en raison d'un potentiel de déformation qui y est plus élevé. Dans ses travaux de 2007, Franceschetti estime à moins de 10 meV cette contribution pour les nc-Si [36].

Ceci permet donc de discuter les changements de gap dues aux variations thermiques dans les np-HgTe en partant du massif et en incluant l'effet du confinement quantique. Dans le HgTe massif, on estime à $-28\ \mu eV/K$, le décalage causé par la dilatation thermique du réseau cristallin, ce qui est faible comparé au décalage global dans le matériau massif, estimé à $+460\ \mu eV/K$. En considérant des nanoparticules, l'expansion du réseau peut également entraîner une légère variation de taille de celles-ci, modifiant ainsi l'énergie de confinement [37]. Toutefois, il a été montré que pour des particules dont le gap est proche de 0,3 eV, cette contribution est estimée à $-3\ \mu eV/K$, et peut donc être considérée comme négligeable[38,39].

Par conséquent, on peut conclure que l'expansion du réseau cristallin joue un rôle mineur, voire négligeable dans le décalage observé pour les particules de HgTe. L'autre origine plausible du décalage spectral est l'interaction électron-phonon. À volume constant, l'énergie de la fonction d'onde électronique évolue avec la température du fait de cette interaction, qui dépend à la fois de la densité électronique et de la densité d'états phononiques. Bien que la littérature présente certaines divergences quant à la précision des calculs de couplage électron-phonon dans les chalcogénures de mercure massifs, il apparaît clairement que cette interaction constitue une contribution significative dans le comportement thermique du gap optique[39–41]. Contrairement aux semi-conducteurs classiques où l'interaction électron-phonon induit simplement un rapprochement des bandes lorsque la température augmente en raison de l'importante densité de phonons et donc à une diminution du gap, le matériau HgTe, à cause de son gap intrinsèque inversé, exprime une évolution contraire avec la température. De façon simplifiée, tout se passe comme si la même interaction repoussait les états de conduction vers les énergies élevées et la bande de valence vers les énergies plus faibles, créant une augmentation du gap quand la température croît.

Toutefois, ces variations, quel qu'elles soient, semblent suivre une évolution universelle soutenue par plusieurs autres auteurs dont P. Varshni qui en 1967 propose une relation empirique pour tenter de décrire les variations d'énergies de gap de semiconducteurs en fonction de la température.

$$E_g(T) = E_g(T = 0K) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (8)$$

$E_g(T = 0K)$ désigne l'énergie du gap à température nulle, qu'il soit direct ou indirect. α et β sont des constantes positives [42], α étant souvent associé à la dilatation thermique [43], et β étant souvent considéré comme la température de Debye[42,42].

La forme de l'équation (8) appliquée aux semiconducteurs à gap non inversé a déjà été utilisée avec des résultats concluants dans la description l'énergie de gap $E_g(T)$ de certains matériaux dont les suivants : Ge, GaAs, Si, InAs, InP. Elle permet ici de rendre compte du comportement relevé dans les np-HgTe, à condition d'utiliser une valeur négative pour α. Le paramètre α obtenu à la convergence est $\alpha = -1{,}5 \times 10^{-4}$ eV/K qui reste très proche de la valeur obtenue dans le massif de (2,7 à $8{,}5 \times 10^{-4}$ eV/K) [30,41,44],et $\beta = 145\ K$ ce qui correspond tout à fait à la température de Debye [30,45]. L'énergie de gap à température nulle obtenue est $E_g(0) = 0{,}283$ eV, valeur qui est très proche de celle mesurée à 10 K ($0{,}281$ eV).

Influence de la distante d'interaction sur le couplage

La proximité en énergie entre l'exciton dans les np-HgTe et le plasmon dans les nc-Si permet d'envisager un couplage entre les deux oscillateurs. La modulation de la distance entre les nc-Si dopés et les particules de HgTe par l'intermédiaire d'une couche de silice, offre par ailleurs la possibilité d'étudier l'influence de cette dernière sur l'éventuelle interaction entre plasmons et excitons. Les couches plasmoniques utilisées sont celles présentées à la figure 5.13. Afin d'explorer un potentiel effet de couplage, une épaisseur de 30 nm de colloïdes préparés à partir d'une encre de densité optique de 1,3 a été déposée sur chaque film plasmonique.

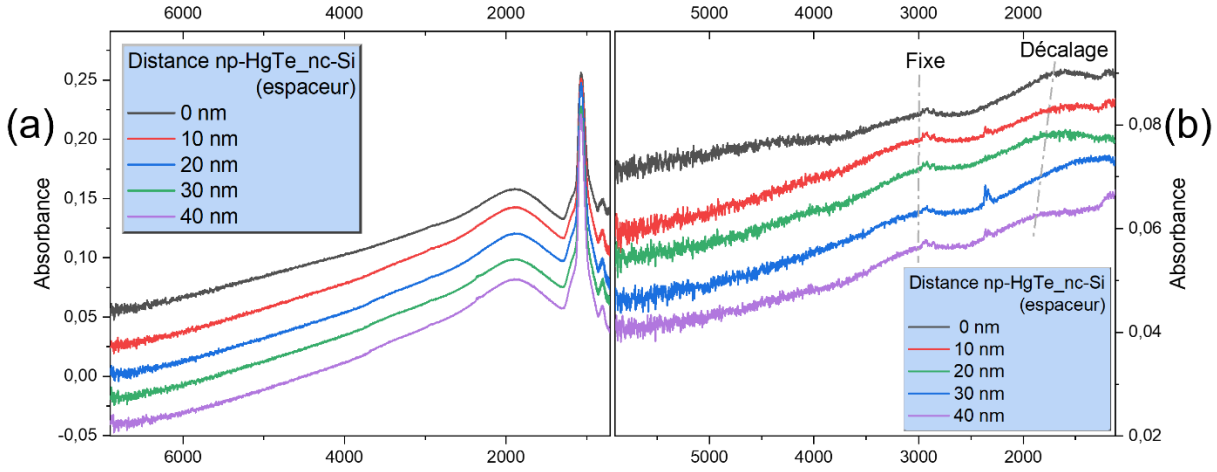


Figure 5.18 : Évolution de l'absorption IR en fonction de la distance de séparation entre les nanocristaux de silicium plasmoniques et les particules de HgTe. (a)-Déconvolution par rapport au substrat. (b)- Déconvolution par rapport au film plasmonique correspondant.

La figure 5.18 présente les spectres d'absorption des échantillons après dépôt des nanoparticules de HgTe. Les spectres de la figure 5.18a ont été déconvolués par rapport au substrat. Ils correspondent donc à la réponse du système np-HgTe + film plasmonique. Ceux de la figure 5.18b ont été déconvolués de la réponse des films plasmoniques correspondants avant le dépôt de l'encre. La déconvolution par rapport aux films plasmoniques permet d'obtenir, d'une part, la réponse propre des nanoparticules de HgTe et, d'autre part, la signature de l'interaction entre plasmon et exciton.

La figure de gauche ne permet pas de se rendre compte des modifications qu'engendre l'apport de nanoparticule de HgTe, l'effet étant très faible devant l'absorption due aux plasmons. Sur celle de droite, en plus de la signature des np-HgTe située autour de 3000 cm^{-1}, on distingue une bande d'absorption de faible intensité autour de 1900 cm^{-1}. La présence de cette bande après déconvolution par rapport aux films plasmoniques correspondants, suggère une légère augmentation du signal de plasmon initialement présent à cette fréquence après l'ajout des nanoparticules de HgTe. Cela pourrait correspondre à une augmentation de l'absorption plasmonique induite par la présence des np-HgTe. Le signal semble d'autant plus marqué que les particules de HgTe sont proches des nanocristaux plasmoniques.

L'effet le plus marquant est le décalage de cette bande vers les basses énergies à mesure que l'on rapproche les particules semi-conductrices des nanocristaux plasmoniques, traduisant comme rapporté dans la littérature, la manifestation d'un couplage faible, d'autant plus marqué que la distance entre les np-HgTe et les nc-Si est réduite [7]. L'interprétation la plus vraisemblable est donc celle d'un effet de modification de l'environnement électromagnétique induit par les particules de HgTe sur la résonance plasmonique des nc-Si. Plus la distance entre les objets est faible et plus cette modification d'indice optique affecte la réponse plasmonique des nc-Si.

Nous ne pouvons pas exclure que, même sans espaceur de SiO_2, la distance entre les particules de HgTe et les nc-Si n'est pas trop élevée pour produire un effet plus important. Il devient par conséquent pertinent de rapprocher davantage les particules excitoniques des résonateurs plasmoniques.

Réduction de la distance entre résonateurs

Afin d'améliorer la proximité entre les résonateurs, nous avons gravé le film plasmonique de structure [SiO_2 (20 nm)/SiO:P (70 nm)/SiO_2 (40 nm)] à l'acide fluorhydrique pendant 80 secondes assurant une exposition des nc-Si à 40%. Cette opération permet de déposer les particules de HgTe directement en contact avec les nc-Si. Différentes épaisseurs de films de HgTe ont été déposées sur les structures plasmoniques. Les réponses spectroscopiques obtenues sont représentées sur la figure 5.19.

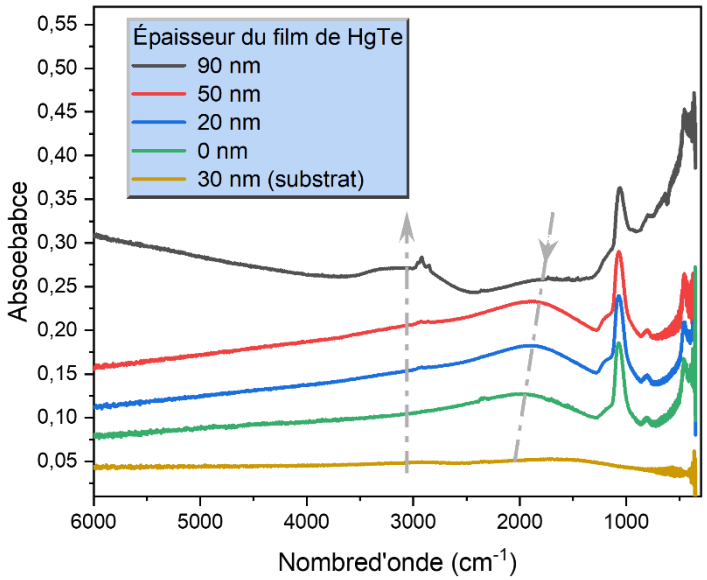


Figure 5.19 : Spectres d'absorption IR de films plasmoniques [SiO_2 (20 nm)/SiO:P (70 nm)-/SiO_2 (40 nm)] attaqués pendant 80 secondes et ayant reçu un dépôt de 0, 20, 50 et 90 nm de colloïdes de HgTe.

Tous les spectres ont été déconvolués par rapport au substrat de référence. À mesure que l'épaisseur du film HgTe augmente, leur signature autour de 3000 cm^{-1} devient de plus en plus visible, comme attendu.

Cependant on observe également un décalage de la réponse plasmonique vers les basses énergies lorsque l'épaisseur du film de HgTe augmente, traduisant là encore un effet de couplage faible. Malgré l'amélioration des conditions de proximité et l'augmentation du nombre de particules susceptibles de générer des excitons, les signatures obtenues ne correspondent pas à celles attendues dans le cas d'un couplage fort. En effet, lorsque tel est le cas, deux plexcitons émergent. Ce phénomène est connu sous le nom de séparation de Rabi (Rabi splitting), traduisant la séparation entre le polariton supérieur (PS, upper polariton) et le polariton inférieur (PI, lower polariton). Les états hybrides sont principalement caractérisés par le fait que leurs énergies diffèrent de celles des modes initiaux. Si nous désignons par ω_+ et ω_- les fréquences respectives des modes PS et PI, et par ω_{psl} et ω_{exc} celles du plasmon et de l'exciton, la relation suivante est satisfaite.

$$\omega_{-}^{+} = \frac{1}{2}(\omega_{psl} + \omega_{exc}) \pm \sqrt{\left(\frac{\mathrm{g}}{\hbar}\right)^2 + \frac{\delta^2}{4}} \tag{9}$$

Où δ, (detuning) représente l'écart de résonance entre plasmon et exciton

$$\delta = (\omega_{psl} - \omega_{qd}) \tag{10}$$

L'énergie du couplage elle-même étant donnée par :

$$\hbar\Omega_{\mathrm{R}} = 2g = \hbar(\omega_+ - \omega_-) \tag{11}$$

Le décalage spectral de la bande plasmonique observé dans notre système peut être lié à la modification de l'indice du milieu environnant les nc-Si. En effet, le dépôt d'une couche de HgTe, dont l'indice de réfraction est d'environ n≈2,45, sur les nc-Si recouverts d'une coquille de silice native (n≈1,47), modifie la constante diélectrique effective de leur environnement. Conformément à la condition de résonance de Fröhlich, il est attendu que la fréquence de résonance du plasmon se décale vers les énergies plus faibles. Cela expliquerait le fait que l'augmentation de la quantité de HgTe à travers l'épaisseur du film, entraîne un décalage du plasmon vers le rouge.

Toutefois, cette explication ne rend pas compte de la diminution d'intensité du plasmon observée lorsque 90 nm de HgTe sont déposés. Ce comportement correspond davantage à la manifestation d'un couplage du régime intermédiaire encore appelé interférence de Fano, signature d'un échange d'énergie entre les résonances.

L'une des causes possibles de l'absence de couplage fort pourrait être l'écart d'énergie entre l'exciton et le plasmon, qui ne sont pas parfaitement résonants, et qu'il faudrait tenter de réduire en changer la taille des np-HgTe. Une autre raison pourrait être liée à la durée de vie du plasmon (~5,3 fs) et des excitons,

trop courte pour favoriser une interaction efficace. Les couplages forts reportés dans la littérature concernent des bandes excitoniques de très faibles largeurs à mi-hauteur et donc associées à des durées de vie beaucoup plus importantes.

Afin d'agir sur le recouvrement spectral des résonances, il pourrait être utile de jouer sur le paramètre température. En effet, nos résultats présentés dans le chapitre 4 ont montré que l'énergie du plasmon n'était pas affectée par les variations de température, tandis que sa durée de vie augmentait lorsque la température était abaissée. Les mesures en température réalisées sur les particules excitoniques ont en revanche révélé un décalage de la transition interbande vers les basses énergies, précisément dans la zone où se situe le plasmon. Nous avons donc mené des expériences à basse température afin de réduire l'écart en énergie entre les deux oscillateurs.

Effet de l'écart d'énergie entre les résonances des nc-Si et des np-HgTe

Pour d'étudier conjointement les effets de l'augmentation de la durée de vie du plasmon et de la réduction de l'écart de fréquence entre plasmon et excitons, nous avons mesuré, entre 10 et 350K, la réponse des couches sur lesquelles 50 nm et 90 nm de HgTe ont été déposés directement en contact avec les nc-Si plasmoniques. Les spectres d'absorption obtenus sont présentés sur les figures 5.20a et b.

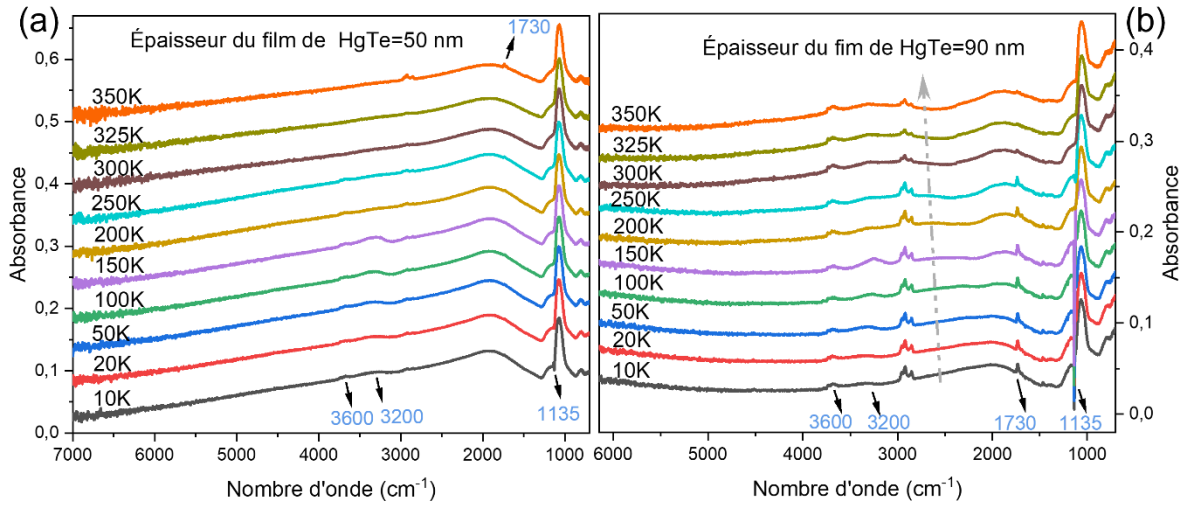


Figure 5.20 : Spectres d'absorption en fonction de la température de nanocristaux exposés à 40% sur lesquels ont été déposés 50 (a) et 90 nm (b) d'un film de nanoparticules de HgTe.

En plus des contributions que nous avons déjà décrites, les spectres des deux échantillons présentent d'autres signatures communes. Celles respectivement situées à 1535, 3200 et 3600 cm^{-1} proviennent de la condensation de l'eau résiduelle contenue dans le cryostat sur les échantillons et le substrat. Les deux dernières (situées à 3200 et 3600 cm^{-1}) sont caractéristiques des silanols, tandis que la première (située à 1535 cm^{-1}) est précisément attribuée à la présence d'oxygène interstitiel dans le silicium, généralement

observé à basse température [25,46–48]. La contribution située à 1730 cm^{-1} provient du dioxyde de carbone résiduel qui se trouve dans la cavité du spectromètre. Ces contributions sont toutes dues à une différence d'intensités des signaux correspondant pour l'échantillons et le substrat. Mêmes si les spectres sont enregistrés en quelques minutes d'intervalle, la quantité d'eau adsorbée sur le substrat et chaque échantillon n'est pas la même. Il en est de même pour le CO_2 qui peut se trouver dans la cavité au moment de chaque acquisition. En conséquence, la déconvolution laisse des pics dont les intensités dépendent des différences d'intensités pour les mêmes pics entre le substrat et l'échantillon.

Le faible nombre de particules excitoniques déposées sur l'échantillon de la figure (a) et la présence du plasmon ne permettent pas de discerner la transition interbande qui les caractérise. Ces spectres montrent cependant un élargissement de la bande plasmonique lorsque la température augmente. Ce phénomène est lié comme nous l'avons démontré au chapitre 4, à l'accentuation de la diffusion des électrons par les phonons.

On observe le même élargissement de la signature plasmonique pour l'échantillon de la figure (b). En dessous de 50 K, seule la bande plasmonique est visible, mais à mesure que la température augmente, la transition interbande du HgTe devient visible. Comme nous l'avons montré plus haut (figure 5.17), contrairement à la plupart des semi-conducteurs, la baisse de température entraîne pour HgTe, une réduction de l'énergie de gap en raison de sa structure inversée. Ainsi, lorsque la température diminue, la transition interbande de HgTe se rapproche progressivement du plasmon et contribue à une absorption dans la même gamme spectrale pour des températures inférieures à 50K. En revanche, lorsqu'elle augmente, l'exciton se décale vers le bleu, provoquant une séparation nette des deux bandes.

La réduction de la température permet donc d'affiner la résonance plasmonique et de rapprocher les deux modes. Cependant, en dépit de ce recouvrement spectral et de la proximité des énergies de résonance entre les nc-Si et les np-HgTe, aucune signature d'un couplage fort n'a été observée. Ce résultat suggère que la durée de vie de l'exciton et éventuellement aussi du plasmon est trop faible pour générer un couplage fort.

5.6 Étude de l'interaction entre nanocristaux plasmoniques.

Lorsque deux particules plasmoniques sont placées à proximité l'une de l'autre, leurs modes de résonance peuvent se coupler via l'interaction de champ proche. La résonance plasmonique résultante présente alors une forte dépendance de la distance qui les sépare [2,49,50]. Cette interaction est par exemple utilisée pour mesurer des distances nanométriques et leurs variations au cours de processus biologiques transitoires ou moléculaires tel que l'hybridation de l'ADN [51].

Outre la dépendance à la distance, le couplage entre particules plasmoniques est gouverné par la polarisation de l'onde incidente. Celle-ci détermine, selon son orientation par rapport à l'axe inter-particules (axe de couplage), la nature même de l'interaction. Ainsi, pour une polarisation perpendiculaire à l'axe de séparation, le dipôle induit dans chaque particule est lui aussi perpendiculaire à l'axe de couplage, ce qui conduit à une interaction faible. À l'inverse, une polarisation parallèle aligne les dipôles induits le long de l'axe de couplage, favorisant une interaction forte.
Les caractéristiques de la résonance plasmonique associées à ces modes évoluent différemment en fonction de la taille du dimère. Selon la direction d'oscillation des dipôles par rapport à l'axe de couplage, la distance inter-particules influence distinctement l'intensité, l'énergie et le facteur de qualité de la résonance.

5.6.1 Contrôle de la distance entre particules plasmoniques

L'étude des effets de couplage entre nanocristaux semiconducteurs hyperdopés enterrés en matrice diélectrique n'a encore jamais été reportée. Afin de la mener, il est nécessaire de contrôler la distance entre nc-Si. Au sein de l'équipe, il est possible d'y parvenir grâce à la maîtrise de la fabrication de structures plasmoniques intégrant une seule couche active (tricouche). Cette structure permet de limiter les interactions aux nanocristaux situés dans le plan de la couche. Cette étude est particulièrement pertinente car elle apporte un éclairage nouveau sur l'échelle et la nature des interactions à l'origine des caractéristiques des propriétés plasmoniques de nos matériaux.

La mise en œuvre de cette étude repose sur la réalisation de réseaux bidimensionnels de nanocristaux. Etant donné que les nanocristaux sont formées à partir de l'excès de silicium contenu dans la couche active (jusqu'ici du SiO), nous avons entrepris de modifier la stœchiométrie de cette dernière afin moduler la distance entre les nc-Si. Pour ce faire, des couches actives de 70 nm de SiO_x, dont la teneur en oxygène varie entre 0,25 et 1,5, ont été évaporées en maintenant la cellule d'effusion de GaP à une température de 810 °C. L'épaisseur de la couche barrière de diffusion déposée sur le substrat a été maintenue à 20 nm et celle de la couche de recouvrement à 40 nm, épaisseurs que nous avons démontrées comme étant optimales. La séparation de phase induite par le recuit obéit alors à l'équation-bilan suivante :

$$\mathrm{SiO_X} \xrightarrow{\Delta} \left(1 - \frac{\mathrm{X}}{2}\right)\mathrm{Si} + \left(\frac{\mathrm{X}}{2}\right)\mathrm{SiO_2} \qquad (12)$$

Suivant la stœchiométrie visée l'élaboration des couches SiO_x nécessite l'évaporation simultanée de deux sources, à des vitesses bien précises. Ainsi sont évaporés pour x<1, du silicium pur (Si) et de l'oxyde de silicium (SiO) et pour x>1 du SiO et du dioxyde de silicium (SiO_2).

La figure 5.21 présente la topographie des couches suivant la composition x après une attaque à l'acide fluorhydrique qui a permis de les exposer à 40%. Les mesures sont réalisées par microscopie électronique à balayage. Pour les couches les plus pauvres en silicium, c'est-à-dire pour x=1,25 et x=1,5, les nanocristaux sont difficilement discernables en raison de leurs faibles tailles et sont bien isolés les uns par rapport aux autres. À mesure que l'excès de silicium augmente, le diamètre des nc-Si croît et l'espace entre ceux-ci se réduit, passant d'environ 15 nm pour x=1,5 à moins de 1 nm pour x=0,75. Pour x=1, on observe un réseau de particules bien séparées mais qui présente la plus importante distribution en taille parmi toutes les couches. Pour x=0,875, l'excès supplémentaire de silicium par rapport à x=1 entraîne une densité plus importante de particules bien plus rapprochées. Finalement, pour la figure (a), correspondant à x=0.75, le réseau devient quasi continu avec des nanocristaux qui se chevauchent.

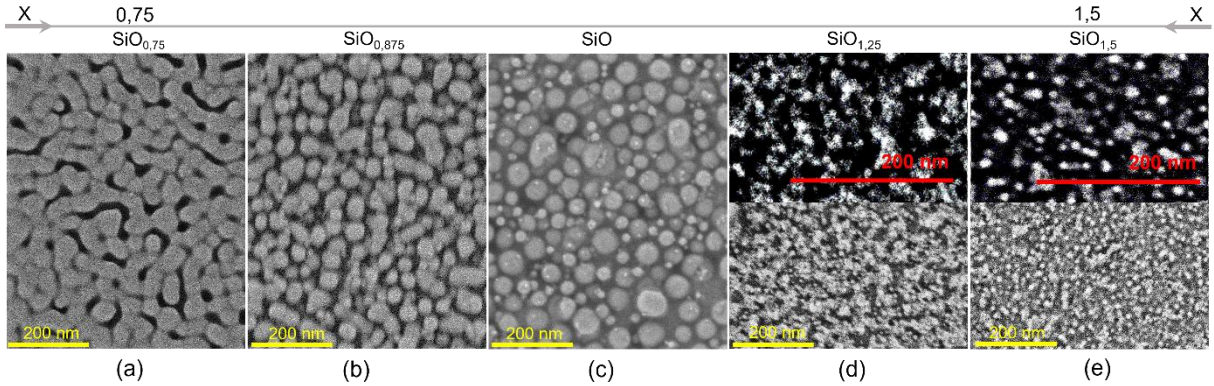


Figure 5.21 : Images MEB de couches [SiO_2 (20 nm)/SiO_x:P (70 nm)/SiO_2 (40 nm)] recuites à 1100°c pendant 15 min et après attaque chimique pour différentes valeurs de x : 0,75 ;0,875 ;1 ;1,25 et 1,5 (pour a, b, c, d, et e respectivement.

Les mesures effectuées sur les cinq couches de la figure 5.21 ont permis d'estimer les diamètres moyens ainsi que les distances moyenne entre nc-Si en se limitant aux premiers voisins. Ces données sont regroupées dans le tableau 1. La modification de la stœchiométrie de l'alliage par appauvrissement (respectivement, enrichissement) en silicium contribue donc bien à éloigner (respectivement, rapprocher) les nanocristaux, mais diminue (respectivement, augmente) de manière importante la taille moyenne de ces derniers. Cela est simplement dû à la modification de l'excès de silicium disponible pour la croissance des nanocristaux.

Stœchiométrie de l'alliage (SiO_x)	$SiO_{0,75}$	$SiO_{0,875}$	SiO	$SiO_{1,25}$	$SiO_{1,5}$
Diamètre moyen : D (nm)	48,2	39,2	36,6	17,6	16,6
Distance interparticules : d(nm)	<1	8,07	10,7	13,4	14,5

Tableau 1 : diamètre moyen et distance entre particules limitée aux premiers voisins.

5.6.2 Influence de la distance interparticules sur les propriétés plasmonique de nc-Si dopé.

Des mesures d'absorption infrarouge ont été effectuées sur les films élaborés afin d'évaluer les répercutions d'une variation de distance entre les nanocristaux sur la résonance du plasmon.

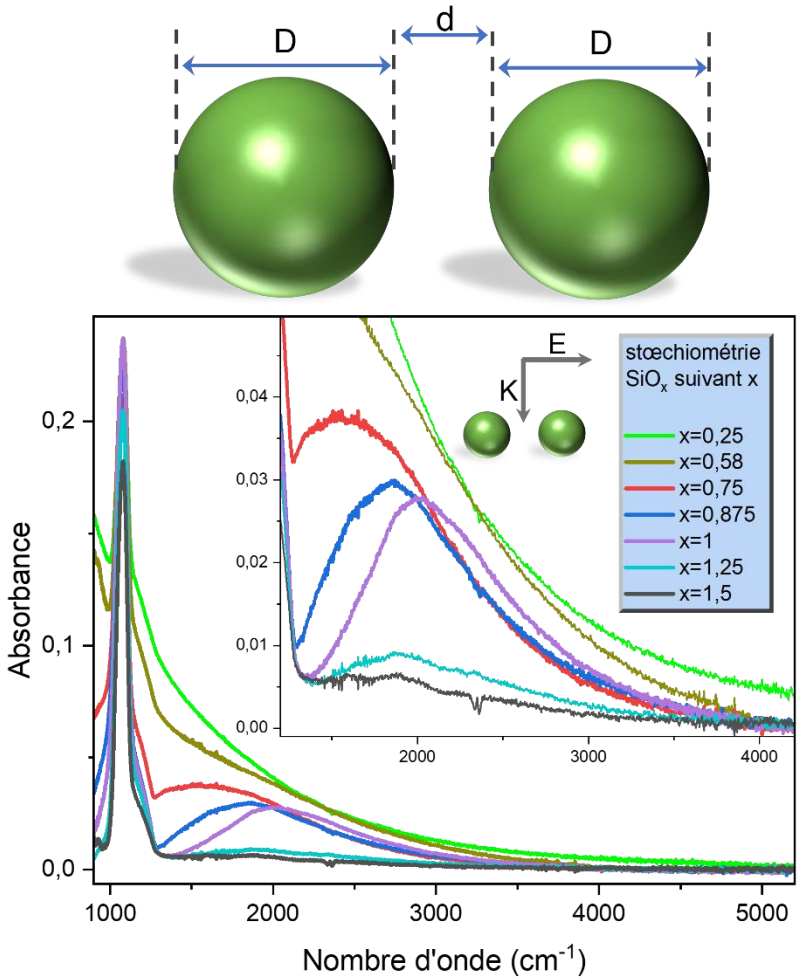


Figure 5.22 : Spectres d'absorption IR corrigés de couches [SiO_2 (20 nm)/SiO_x:P (70 nm)/SiO_2 (40 nm)], pour x=0,75 ;0,875 ;1 ;1,25 et 1,5.

La figure 5.22 présente les spectres corrigés de la réponse interférentielle pour les couches SiO_x, avec 0,25≤ x ≤1,5. Les couches les plus riches en silicium, c'est-à-dire x=0,58 et x=0,25 présentent une forte absorption de porteurs libres à basse fréquence. Généralement observée dans le massif, cette absorption est attribuée aux porteurs libres présents dans le substrat. En effet, lors de l'élaboration de films dopés sans couche barrière sur le substrat, ou lorsque de fortes concentrations de phosphore sont introduites, il arrive que ces atomes diffusent dans le substrat, y générant des porteurs libres. Ce phénomène qui s'opère pendant le recuit est favorisé ici par la composition de la couche active, presque exclusivement

constituée de silicium et favorisant la diffusion du phosphore. Afin de confirmer cette interprétation, les films ont été attaqués par gravure chimique. La persistance de cette absorption après retrait complet du film par gravure à l'acide fluorhydrique confirme l'origine du signal dans le substrat. Ces deux couches ne présentent par ailleurs pas de plasmons en raison de l'importante teneur en silicium qui conduit à une structure continue de silicium non confiné.

Les couches les plus pauvres en silicium (x=1,25 et x=1,5) présentent des résonnances de faibles amplitudes et possèdent une importante largeur à mi-hauteur en raison de la faible taille des nanocristaux, de leur distribution en taille et la diffusion du plasmon à l'interface nc-Si/matrice importante. La fréquence de résonnance pour les deux échantillons est quasiment la même ($\sigma \approx 1870$ cm^{-1}) en raison de la faible différence en taille des nanocristaux. Cependant, celui possédant le plus de silicium (x=1,25) présente une intensité légèrement plus élevée, attribuée au plus grand nombre de nc-Si qui contribuent au signal plasmonique en raison de l'excès de silicium plus important.

Les couches SiO_x avec $0,75 \leq x \leq 1$ sont les plus intéressantes du point de vue de la réponse plasmonique. L'intensité du signal de plasmon y est plus importante en raison de la plus grande taille des nc-Si, favorable à l'ionisation, mais surtout au nombre croissant de nc-Si lorsque x diminue. La position du maximum de la résonance présente également un décalage marqué, passant de 2015 cm^{-1} pour x=1, à 1865 cm^{-1} pour x=0,875, puis un décalage encore plus important jusqu'à 1570 cm^{-1} pour x=0,75. Ce décalage pourrait avoir plusieurs origines : une variation de l'efficacité d'ionisation, la différence de teneur en dopants ou une interaction entre particules. La concentration en phosphore étant la même dans toutes les couches, seules deux hypothèses restent possibles. Or pour des particules de plusieurs dizaines de nanomètres comme tel est le cas pour ces trois couches, la plus grande partie des dopants se trouvent dans le volume de telle sorte que le taux d'ionisation varie très faiblement. De plus, le sens du décalage de concorde pas avec l'évolution du diamètre des nanocristaux. En effet, nous avons montré que lorsque la taille des nc-Si augmente, l'ionisation se fait plus efficacement et le plasmon se décale vers les grandes énergies. Or dans ce cas précis, l'augmentation de l'excès de silicium (x décroissant) contribue bien à rendre les nanocristaux plus volumineux, et pourtant le pic de plasmon se décale vers les énergies plus faibles. Il ne peut donc s'agir que de l'expression des effets d'interactions entre les nanocristaux.

Les données du tableau 1 indiquent que lorsque x diminue de 1 à 0,75, la distance entre les nc-Si se réduit d'environ 11 nm à moins de 1 nm. Conformément aux prédictions théoriques et en accord avec les résultats expérimentaux de la littérature, le décalage vers les faibles énergies à mesure que la distance entre particules diminue est dû au couplage entre les dipôles crées au sein des nc-Si et qui oscillent en phase. En effet, la structure de nos couches et la configuration spectroscopique (incidence normale) font

que les nanocristaux ressentent le champ induit par leurs voisins. Par analogie avec l'hybridation des orbitales moléculaires, l'hybridation plasmonique (interaction liante) abaisse l'énergie de la résonance. D'autres effets tels que ceux liés à la différence de taille des nanocristaux dans les différentes couches sont également à prendre en compte. En effet, le décalage vers le rouge est censé être plus marqué pour les grandes particules car leur champ interne devient faible par rapport au champ de couplage [50]. Cela pourrait expliquer le décalage plus prononcé de l'échantillon $SiO_{0,75}$ par rapport à celui existant entre les couches $SiO_{0,875}$ et SiO. L'important décalage de la couche $SiO_{0,75}$ serait alors dû à la combinaison de la grande taille de ses nanocristaux et de la faible distance qui les sépare.

En plus d'amplifier le plasmon, le confinement du champ entre particules accroit par ailleurs les pertes et provoque une réduction du facteur de qualité de la résonnance. La méthode que nous avons jusqu'ici utilisée pour quantifier le décalage en énergie et l'amortissement est la simulation par la théorie de Mie. N'étant valable que dans le traitement d'une particule isolée, elle ne permet pas de décrire de manière fiable les effets d'interaction observés. En effet, la position spectrale du pic de résonance du plasmon (sa fréquence), est intrinsèquement liée à la densité électronique, laquelle est déterminée par ajustement en associant à la description de Mie, le modèle de Drude. Or, dans le cas présent, l'énergie du plasmon n'est pas uniquement due à une variation de la densité électronique, mais également de la distance entre nc-Si à travers le couplage entre dipôles. Il est de même pour la largeur à mi-hauteur qui, en plus de dépendre de la mobilité des électrons, est fortement corrélée à la distribution sur la distance entre particules. L'approche pourrait tout de même être utilisée pour évaluer cet amortissement global, en considérant les différents mécanismes de diffusion déjà présentés au chapitre 1 et en rajoutant un terme qui rend compte des pertes par couplage. Toutefois, pour une modélisation complète et efficace, il faudra prendre en compte les effets induits par la distance entre particules afin de déterminer dans ces systèmes couplés, les grandeurs physiques caractéristiques de la résonance.

5.7 Conclusion

Dans le cadre des travaux présentés dans ce chapitre, nous avons élaboré, à partir de silicium dopé, des structures capables de générer, au sein d'une unique couche active et de manière reproductible, des plasmons de surface localisés. À partir de ces matériaux, nous avons mis au point deux procédés de structuration de films plasmoniques ultraminces, adaptés aux problématiques de couplage plasmonique. L'utilisation de ce matériau abondant et peu coûteux comme base pour les capteurs présente deux avantages majeurs: le domaine fréquentiel de la réponse plasmonique, qui correspond à la zone d'absorption de la majorité des molécules [35], et la possibilité de moduler cette fréquence à travers le dopage les effets de couplage.

Les techniques de gravure mises en œuvre, notamment l'attaque ionique (IBE) et l'attaque chimique au HF, se sont révélées efficaces et complémentaires. L'attaque des films a mis en évidence l'extrême robustesse de l'absorption des nanocristaux de silicium, ce qui en fait d'excellentes bases pour diverses applications.

L'ajout de colloïdes de HgTe par dépôt par centrifugation a permis de mettre en évidence un couplage faible entre le plasmon de surface localisé et le film constitué des np-HgTe. Il a été démontré que la manifestation de cette interaction dépend fortement de la distance entre résonateurs, dont la réduction révèle un renforcement du couplage faible se traduisant par une légère exaltation du plasmon ainsi qu'un décalage vers les basses énergies de cette bande, en accord avec la littérature.

Les mesures en fonction de la température montrent une bande excitonique qui se décale vers les basses fréquences avec la réduction de la température, et fusionne avec le plasmon au détriment de l'établissement d'un couplage fort.

Ainsi, malgré l'augmentation du nombre d'excitons susceptibles d'être couplés de manière cohérente au plasmon, l'optimisation des conditions de proximité entre résonateurs et le recouvrement spectral des résonances, aucune signature indiquant l'apparition de modes de Rabi n'a été observée. Nous attribuons cela à la faible durée de vie des résonances, surtout celle de l'exciton, ce qui n'est pas favorable à l'établissement d'un couplage fort.

L'étude démontre que le matériau plasmonique à base de nanocristaux de silicium hyperdopés est sensible à l'environnement extérieur, après avoir ôter une partie de la silice environnante, suggérant un fort potentiel de ces structures pour les applications en détection de molécules ou pour l'étude du couplage plasmons/excitons.

Les travaux consacrés à l'étude de l'interaction entre nanocristaux plasmoniques ont révélé que la distance entre nc-Si joue un rôle essentiel dans l'énergie de résonance du plasmon ainsi que son facteur de qualité. La réduction de l'écart provoque une exaltation du signal et une diminution de l'énergie et du facteur de qualité de la résonance, conformément aux prédictions théoriques.

Références du chapitre 5

(1) Sönnichsen, C.; Reinhard, B. M.; Liphardt, J.; Alivisatos, A. P. A Molecular Ruler Based on Plasmon Coupling of Single Gold and Silver Nanoparticles. Nat Biotechnol 2005, 23 (6), 741–745. https://doi.org/10.1038/nbt1100.

(2) Zhang, W.; Li, Q.; Qiu, M. A Plasmon Ruler Based on Nanoscale Photothermal Effect. Opt. Express 2013, 21 (1), 172. https://doi.org/10.1364/OE.21.000172.

(3) Jain, P. K.; Huang, X.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A. Review of Some Interesting Surface Plasmon Resonance-Enhanced Properties of Noble Metal Nanoparticles and Their Applications to Biosystems. Plasmonics 2007, 2 (3), 107–118. https://doi.org/10.1007/s11468-007-9031-1.

(4) Jain, P. K.; Huang, W.; El-Sayed, M. A. On the Universal Scaling Behavior of the Distance Decay of Plasmon Coupling in Metal Nanoparticle Pairs: A Plasmon Ruler Equation. Nano Lett. 2007, 7 (7), 2080–2088. https://doi.org/10.1021/nl071008a.

(5) Hill, R. T.; Mock, J. J.; Hucknall, A.; Wolter, S. D.; Jokerst, N. M.; Smith, D. R.; Chilkoti, A. Plasmon Ruler with Angstrom Length Resolution. ACS Nano 2012, 6 (10), 9237–9246. https://doi.org/10.1021/nn3035809.

(6) Sangeetha, A.; Reivanth, K.; Thrupthika, T.; Ramya, S.; Nataraj, D. Strong Coupling of Hybrid States of Light and Matter in Cavity-Coupled Quantum Dot Solids. Sci Rep 2023, 13 (1), 16662. https://doi.org/10.1038/s41598-023-42105-1.

(7) Bourret, G. R.; Ozel, T.; Blaber, M.; Shade, C. M.; Schatz, G. C.; Mirkin, C. A. Long-Range Plasmophore Rulers. Nano Lett. 2013, 13 (5), 2270–2275. https://doi.org/10.1021/nl400884j.

(8) Zhang, M.; Tian, Y.; Chen, X.; Sun, Z.; Zhu, X.; Wu, J. Observation of Ultra-Large Rabi Splitting in the Plasmon-Exciton Polaritons at Room Temperature. Nanophotonics 2023, 12 (16), 3267–3275. https://doi.org/10.1515/nanoph-2023-0162.

(9) Osawa, M. Dynamic Processes in Electrochemical Reactions Studied by Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy (SEIRAS). Bulletin of the Chemical Society of Japan 1997, 70 (12), 2861–2880. https://doi.org/10.1246/bcsj.70.2861.

(10) Hartstein, A.; Kirtley, J. R.; Tsang, J. C. Enhancement of the Infrared Absorption from Molecular Monolayers with Thin Metal Overlayers. Phys. Rev. Lett. 1980, 45 (3), 201–204. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.201.

(11) Chang, R. K. Surface Enhanced Raman Scattering; Furtak, T. E., Ed.; Springer US: Boston, MA, 1982.

(12) Metiu, H. Surface Enhanced Spectroscopy. Progress in Surface Science 1984, 17 (3–4), 153–320. https://doi.org/10.1016/0079-6816(84)90017-0.

(13) Otto, A.; Mrozek, I.; Grabhorn, H.; Akemann, W. Surface-Enhanced Raman Scattering. J. Phys.: Condens. Matter 1992, 4 (5), 1143–1212. https://doi.org/10.1088/0953-8984/4/5/001.

(14) Bellassai, N.; D'Agata, R.; Marti, A.; Rozzi, A.; Volpi, S.; Allegretti, M.; Corradini, R.; Giacomini, P.; Huskens, J.; Spoto, G. Detection of Tumor DNA in Human Plasma with a Functional PLL-Based Surface Layer and Plasmonic Biosensing. ACS Sens. 2021, 6 (6), 2307–2319. https://doi.org/10.1021/acssensors.1c00360.

(15) Tajon, C. A.; Seo, D.; Asmussen, J.; Shah, N.; Jun, Y.; Craik, C. S. Sensitive and Selective Plasmon Ruler Nanosensors for Monitoring the Apoptotic Drug Response in Leukemia. ACS Nano 2014, 8 (9), 9199–9208. https://doi.org/10.1021/nn502959q.

(16) Roether, J.; Chu, K.-Y.; Willenbacher, N.; Shen, A. Q.; Bhalla, N. Real-Time Monitoring of DNA Immobilization and Detection of DNA Polymerase Activity by a Microfluidic Nanoplasmonic Platform. Biosensors and Bioelectronics 2019, 142, 111528. https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.111528.

(17) Guerra, R.; Ossicini, S. Preferential Positioning of Dopants and Co-Dopants in Embedded and Freestanding Si Nanocrystals. J. Am. Chem. Soc. 2014, 136 (11), 4404–4409. https://doi.org/10.1021/ja5002357.

(18) Li, L.; Hutter, T.; Li, W.; Mahajan, S. Single Nanoparticle-Based Heteronanojunction as a Plasmon Ruler for Measuring Dielectric Thin Films. J. Phys. Chem. Lett. 2015, 6 (12), 2282–2286. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b00806.

(19) Konstantinova, T. G.; Andronic, M. M.; Baklykov, D. A.; Stukalova, V. E.; Ezenkova, D. A.; Zikiy, E. V.; Bashinova, M. V.; Solovev, A. A.; Lotkov, E. S.; Ryzhikov, I. A.; Rodionov, I. A. Deep Multilevel Wet Etching of Fused Silica Glass Microstructures in BOE Solution. Sci Rep 2023, 13 (1), 5228. https://doi.org/10.1038/s41598-023-32503-w.

(20) Guerra, R.; Ossicini, S. Preferential Positioning of Dopants and Co-Dopants in Embedded and Freestanding Si Nanocrystals. J. Am. Chem. Soc. 2014, 136 (11), 4404–4409. https://doi.org/10.1021/ja5002357.

(21) Swanepoel - 1983 - Determination of the Thickness and Optical Constants of amorphous silicon. J. Phys. E: Sci. Instrum. doi.10.1088/0022-3735/16/12/023

(22) Agrawal, A.; Kriegel, I.; Milliron, D. J. Shape-Dependent Field Enhancement and Plasmon Resonance of Oxide Nanocrystals. J. Phys. Chem. C 2015, 119 (11), 6227–6238. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01648.

(23) Sandu, T. Shape Effects on Localized Surface Plasmon Resonances in Metallic Nanoparticles. J Nanopart Res 2012, 14 (6), 905. https://doi.org/10.1007/s11051-012-0905-6.

(24) Tran, T. N.; Anh Pham, T. V.; Phung Le, M. L.; Thoa Nguyen, T. P.; Tran, V. M. Synthesis of Amorphous Silica and Sulfonic Acid Functionalized Silica Used as Reinforced Phase for Polymer Electrolyte Membrane. Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol. 2013, 4 (4), 045007. https://doi.org/10.1088/2043-6262/4/4/045007.

(25) Paukshtis, E. A.; Yaranova, M. A.; Batueva, I. S.; Bal'zhinimaev, B. S. A FTIR Study of Silanol Nests over Mesoporous Silicate Materials. Microporous and Mesoporous Materials 2019, 288, 109582. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109582.

(26) Liu, R.; Zhou, Z.-K.; Yu, Y.-C.; Zhang, T.; Wang, H.; Liu, G.; Wei, Y.; Chen, H.; Wang, X.-H. Strong Light-Matter Interactions in Single Open Plasmonic Nanocavities at the Quantum Optics Limit. Phys. Rev. Lett. 2017, 118 (23), 237401.

(27) Wang, H.; Wang, H.-Y.; Toma, A.; Yano, T.; Chen, Q.-D.; Xu, H.-L.; Sun, H.-B.; Proietti Zaccaria, R. Dynamics of Strong Coupling between CdSe Quantum Dots and Surface Plasmon Polaritons in Subwavelength Hole Array. J. Phys. Chem. Lett. 2016, 7 (22), 4648–4654. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.6b02059.

(28) Zhou, N.; Yuan, M.; Gao, Y.; Li, D.; Yang, D. Silver Nanoshell Plasmonically Controlled Emission of Semiconductor Quantum Dots in the Strong Coupling Regime. ACS Nano 2016, 10 (4), 4154–4163. https://doi.org/10.1021/acsnano.5b07400.

(29) Leng, H.; Szychowski, B.; Daniel, M.-C.; Pelton, M. Strong Coupling and Induced Transparency at Room Temperature with Single Quantum Dots and Gap Plasmons. Nat Commun 2018, 9 (1). https://doi.org/10.1038/s41467-018-06450-4.

(30) Mercury Telluride (HgTe). In Handbook on Physical Properties of Semiconductors; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 2004; pp 445–472. https://doi.org/10.1007/1-4020-7821-8_17.

(31) Keuleyan, S.; Lhuillier, E.; Brajuskovic, V.; Guyot-Sionnest, P. Mid-Infrared HgTe Colloidal Quantum Dot Photodetectors. Nat. Photonics 2011, 5, 489.

(32) Buurma, C.; Ciani, A. J.; Pimpinella, R. E.; Feldman, J. S.; Grein, C. H.; Guyot-Sionnest, P. Advances in HgTe Colloidal Quantum Dots for Infrared Detectors. Journal of Elec Materi 2017, 46 (11), 6685–6688. https://doi.org/10.1007/s11664-017-5720-5.

(33) Lhuillier, E.; Keuleyan, S.; Guyot-Sionnest, P. Optical Properties of HgTe Colloidal Quantum Dots. Nanotechnology 2012, 23, 175705.

(34) Lhuillier, E.; Keuleyan, S.; Rekemeyer, P.; Guyot-Sionnest, P. Thermal Properties of Mid-Infrared Colloidal Quantum Dot Detectors. J. Appl. Phys. 2011, 110, 033110.

(35) Infrared Spectroscopy Absorption Table. Chemistry LibreTexts. https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables/Spectroscopic_Reference_Tables/Infrared_Spectroscopy_Absorption_Table (accessed 2025-06-30).

(36) Franceschetti, A. First-Principles Calculations of the Temperature Dependence of the Band Gap of Si Nanocrystals. Phys. Rev. B 2007, 76 (16), 161301.https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.161301.

(37) Olkhovets, A.; Hsu, R.-C.; Lipovskii, A.; Wise, F. W. Size-Dependent Temperature Variation of the Energy Gap in Lead-Salt Quantum Dots. Phys. Rev. Lett. 1998, 81 (16), 3539–3542. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.3539.

(38) Olkhovets, A.; Hsu, R.-C.; Lipovskii, A.; Wise, F. W. Size-Dependent Temperature Variation of the Energy Gap in Lead-Salt Quantum Dots. Phys. Rev. Lett. 1998, 81 (16), 3539–3542. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.3539.

(39) Lhuillier, E.; Keuleyan, S.; Guyot-Sionnest, P. Optical Properties of HgTe Colloidal Quantum Dots. Nanotechnology 2012, 23 (17), 175705. https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/17/175705.

(40) M. Dobrowoiska A. Mycielski and W. Dobrowolski. Determination of Temperature Dependence Energy Gap of HgTe by oscillatory magnetotransmission measurements. Solid State Communications, 1978, Vol. 27, pp. 1233-1235

(41) Guenzer, C. S.; Bienenstock, A. Temperature Dependence of the HgTe Band Gap. Phys. Rev. B 1973, 8 (10), 4655–4667. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.8.4655.

(42) Y.P. Varshni - Temperature Dependence of The Energy Gap in Semiconductor. Physica-Volume-34-Issue-1-1967-Doi-10-1016-0031-8914-67-90062-6

(43) Wood, V.; Panzer, M. J.; Chen, J.; Bradley, M. S.; Halpert, J. E.; Bawendi, M. G.; Bulović, V. Inkjet-Printed Quantum Dot-Polymer Composites for Full-Color AC-Driven Displays. Advanced Materials 2009, 21 (21), 2151–2155. https://doi.org/10.1002/adma.200803256.

(44) Dobrowolska, M.; Dobrowolski, W.; Mycielski, A. Temperature Study of Interband Γ6→Γ8 Magnetoabsorption in HgSe. Solid State Communications 1980, 34 (6), 441–445. https://doi.org/10.1016/0038-1098(80)90647-x.

(45) Mavroides, J. G.; Kolesar, D. F. Elastic Constants of HgTe. Solid State Communications 1964, 2 (12), 363–364. https://doi.org/10.1016/0038-1098(64)90182-6.

(46) Kohli, K. K.; Davies, G.; Vinh, N. Q.; West, D.; Estreicher, S. K.; Gregorkiewicz, T.; Izeddin, I.; Itoh, K. M. Isotope Dependence of the Lifetime of the 1136 - Cm-1 Vibration of Oxygen in Silicon. Phys. Rev. Lett. 2006, 96 (22), 225503. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.225503.

(47) Wagner, P. Infrared Absorption of Interstitial Oxygen in Silicon at Low Temperatures. Appl. Phys. A 1991, 53 (1), 20–25. https://doi.org/10.1007/BF00323429.

(48) Mojet, B. L.; Ebbesen, S. D.; Lefferts, L. Light at the Interface: The Potential of Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy for Understanding Heterogeneous Catalysis in Water. Chem. Soc. Rev. 2010, 39 (12), 4643. https://doi.org/10.1039/c0cs00014k.

(49) Jain, P. K.; Huang, W.; El-Sayed, M. A. On the Universal Scaling Behavior of the Distance Decay of Plasmon Coupling in Metal Nanoparticle Pairs: A Plasmon Ruler Equation. Nano Lett. 2007, 7 (7), 2080–2088. https://doi.org/10.1021/nl071008a.

(50) Su, K.-H.; Wei, Q.-H.; Zhang, X.; Mock, J. J.; Smith, D. R.; Schultz, S. Interparticle Coupling Effects on Plasmon Resonances of Nanogold Particles. Nano Lett. 2003, 3 (8), 1087–1090. https://doi.org/10.1021/nl034197f.

(51) Reinhard, B. M.; Sheikholeslami, S.; Mastroianni, A.; Alivisatos, A. P.; Liphardt, J. Use of Plasmon Coupling to Reveal the Dynamics of DNA Bending and Cleavage by Single EcoRV Restriction Enzymes. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2007, 104 (8), 2667–2672. https://doi.org/10.1073/pnas.0607826104.

Conclusion générale.

Les travaux présentés dans cette thèse portent sur les propriétés structurales, optiques et vibrationnelles de matériaux nanocristallins à base de silicium hyperdopé, préparés sous forme de multicouches [(SiO/SiO_2) : P] ou de tricouches [SiO_2/SiO_x : P/SiO_2] par évaporation sous ultra-vide. L'état de l'art sur les sujets traités ainsi que les différentes techniques expérimentales employées ont été décrits respectivement au chapitre 1 et au chapitre 2.

Dans le premier chapitre de résultats, nous avons optimisé la structure des multicouches SiO/SiO_2 fortement dopées au phosphore afin de contrôler la taille et la distribution en taille des nanocristaux de silicium insérés dans la matrice de SiO_2. Cette optimisation nous a permis d'étudier l'effet de la taille des nanocristaux sur les mécanismes d'activation de dopants, sur la diffusion des porteurs de charges et les répercussions sur la réponse plasmonique. Les résultats montrent une forte dépendance de la résonance plasmonique aussi bien à la taille des nanocristaux qu'à la concentration en phosphore. Les simulations basées sur la théorie de Mie conduisent à des densités d'électrons de l'ordre de 10^{20} cm^{-3}, compatible avec les concentrations de porteurs nécessaires pour une résonance dans l'infrarouge moyen. À concentration de dopants constante, la densité électronique augmente significativement lorsque la taille des nanocristaux augmente, ce qui s'explique par une activation plus efficace des atomes de dopant dans un environnement proche de celui du silicium massif. La mobilité des électrons décroît fortement lorsque la taille des nanocristaux diminue, en raison de l'accroissement de la diffusion du plasmon à l'interface nc-Si/matrice de silice. L'utilisation du modèle de Drude adapté aux systèmes de faibles dimensions rend fidèlement compte de ce comportement et permet d'estimer une vitesse de Fermi ($7{,}73\times10^{-3}$ $cm.s^{-1}$) plus faible que celle des métaux, et cohérente avec les densités électroniques extraites par la théorie de Mie ($\sim10^{20}$ cm^{-3}). Enfin, l'étude de la stabilité de ces couches vis-à-vis de l'oxydation révèle une remarquable conservation des propriétés plasmoniques même après plus de trois années d'exposition à l'air.

Le deuxième chapitre présente l'étude de la dépendance en température des propriétés d'absorption et d'émission des nanocristaux de silicium fortement dopés. L'optimisation réalisée précédemment a permis d'élaborer des nanocristaux de tailles différentes et uniformément dopés, ainsi que deux structures additionnelles [SiO (9 nm)/SiO_2 (12,5 nm)] et [SiO (12 nm)/SiO_2 (12,5 nm)] avec des teneurs en phosphore allant de 0 à environ 2 at %. Les mesures de photoluminescence à 300 K montrent une bande centrée autour de 1,3 eV dont l'intensité décroît lorsque la concentration en dopants augmente, en raison de la domination des recombinaisons non radiatives de type

Auger. La bande de luminescence montre par ailleurs un décalage vers les faibles énergies à mesure que la concentration de dopants augmente. La faible dispersion et l'uniformité des tailles moyennes des nanocristaux permettent d'envisager rétrécissement du gap par élargissement de la bande de conduction plutôt qu'une perte du confinement quantique. Les mesures d'absorption infrarouge à 300 K montrent une augmentation de l'intensité du plasmon et un décalage de la résonance vers le bleu avec l'augmentation de la concentration. Ces observations, associées à l'augmentation de la densité de porteurs libres, indiquent la création au sein des nc-Si, d'un gaz d'électrons de densité croissante.

Les mesures de photoluminescence en fonction de la température révèlent une dynamique de recombinaison dominée, au-dessus de 100 K par l'activation de canaux de désexcitations non radiatives, en dessous de 100 K par la durée de vie radiative des porteurs qui augmente. La réduction continue de l'énergie de recombinaison avec l'augmentation de la température de 10 à 350 K est expliqué par les interactions électron-phonon.

Par ailleurs, l'absence totale de luminescence dans les nc-Si les plus fortement dopés suggère l'absence d'un gel de porteurs, renforçant l'hypothèse du semiconducteur dégénéré. Les mesures d'absorption infrarouge réalisées en fonction de la température, grâce à un dispositif spécifique développé au cours de la thèse, montrent une position spectrale de la résonance plasmonique stable avec la température, tandis que le facteur de qualité de la résonance augmente lorsque la température diminue. L'extraction des paramètres par simulation met en évidence une densité électronique quasiment invariante avec la température pour les tailles et concentrations étudiées, mais une augmentation importante de la mobilité des électrons à basse température. Ces résultats permettent de conclure que le fort dopage des nc-Si conduit à un comportement métallique de ces derniers. L'adaptation du modèle unifié de Klaassen à notre système permet de rendre compte fidèlement de l'évolution de la mobilité en fonction de la température. Les paramètres de modélisation montrent une diffusion électronique dominée en dessous de 50 K par les impuretés et au-dessus par les phonons.

Le dernier chapitre a été consacré à l'élaboration de structures plasmoniques permettant un couplage avec d'autres oscillateurs tels que des molécules ou des nanocristaux semi-conducteurs. Nous avons réalisé, pour la première fois au sein de l'équipe, des films plasmoniques ultraminces obtenus à partir d'une seule couche active de SiO élaborée sous ultravide, et ayant subi un traitement thermique. Les travaux d'élaboration montrent qu'une concentration d'environ 0,9 at. % de phosphore dans une couche active de 70 nm (SiO), recouverte par 40 nm de SiO_2, est nécessaire

pour obtenir un film ultramince présentant une réponse plasmonique et une structure optimale. Au cours de ce travail nous avons validé la possibilité de coupler les nanocristaux semiconducteurs hyperdopés avec des nanocristaux semiconducteurs présentant des transitions interbandes dans l'infrarouge moyen. Les méthodes d'attaque sèche et humide employées ont permis de moduler la distance d'interaction avec des particules de HgTe. L'étude du couplage entre plasmons de silicium et excitons de HgTe montre une exaltation du plasmon, le décalage vers le rouge de la réponse plasmonique et une modification du spectre de cette dernière. Ces signatures correspondent à la description des régimes de couplage faible entre plasmon et exciton. Le rapprochement spectral de la résonance excitonique de celle du plasmon par réduction de la température révèle plutôt une fusion des bandes que la formation de modes de Rabi, en raison des courtes durées de vie des résonances, en particulier celle de l'exciton, non favorable à une interaction forte. La modulation de la distance interparticulaire a par ailleurs permis d'étudier le couplage entre nc-Si plasmoniques dans le plan de la couche. Les mesures d'absorption infrarouge ont montré une augmentation d'intensité et un important décalage vers le rouge lorsque la distance entre particules diminue, accompagnés d'une baisse notable du facteur de qualité de la résonance due à l'accentuation des pertes par couplage.

Ces travaux ouvrent plusieurs perspectives. La mise au point de plateformes adaptées au couplage constitue une base solide pour une étude approfondie orientée vers des applications de détection de molécules dans le domaine infrarouge, domaine où se situent les principales signatures moléculaires. L'importante réduction de la fréquence de résonance induite par le rapprochement des nc-Si incite à explorer l'existence d'un éventuel couplage fort entre le plasmon et les phonons de la silice. Par ailleurs, la maîtrise conjointe de la taille, du dopage, d'une technique de modification de la morphologie des nanocristaux (IBE) ainsi la disponibilité d'outils de spectroscopie adaptés ouvre la voie à d'autres investigations, telles que l'étude des transitions intrabandes ou des excitations individuelles de porteurs de charge.

L'hyperdopage des nc-Si au bore apparaît également prometteur. Les trous présentant une mobilité plus faible, devraient conduire à un élargissement du pic plasmonique, permettant d'exploiter une largeur spectrale plus importante. Bien que nos premières tentatives dans ce sens n'aient pas encore abouti, les avancées réalisées en matière d'élaboration, de compréhension des mécanismes d'activation et de mise en évidence du rôle de la taille des nanocristaux offrent désormais le recul nécessaire pour envisager une étude approfondie des plasmons dans le silicium dopé au bore.

Croissance et propriétés plasmoniques de nanocristaux semi-conducteurs hyperdopés

Cette thèse porte sur le développement et l'étude des propriétés structurales et plasmoniques de couches minces contenant des nanocristaux de silicium hyperdopés au phosphore, préparées par évaporation sous ultravide. L'influence de la teneur en dopants, de la taille des nanocristaux et de la distance interparticules sur la réponse plasmonique y est analysée, en lien avec les mécanismes d'activation des dopants, la diffusion des porteurs ainsi que leurs impacts respectifs sur l'énergie de résonance et la mobilité électronique. Le travail inclut également le développement de matériaux plasmoniques ultraminces pour des applications en détection de molécules et pour l'étude des phénomènes de couplage entre plasmons et oscillateurs excitoniques ou vibrationnels.

Les mesures optiques montrent une luminescence intense centrée à 1,3 eV dans les nanocristaux intrinsèques et faiblement dopés, qui s'éteint au profit d'une absorption plasmonique autour de 0,25 eV (5 µm) lorsque la concentration en phosphore augmente. Les modélisations basées sur la théorie de Mie et le modèle de Drude révèlent des densités électroniques de l'ordre de 10^{20} cm^{-3}, cohérentes avec une réponse dans le moyen infrarouge. Le contrôle précis de la structure des couches permet d'ajuster finement la taille des nanocristaux de 5 à 20 nm et met en évidence une augmentation de la densité de porteurs et une diminution de la diffusion du plasmon à l'interface entre les nanocristaux et la matrice hôte. Cette évolution se traduit par l'augmentation de l'énergie et de l'amplitude du plasmon avec leur diamètre, en raison d'une ionisation des dopants plus efficace, ainsi qu'à l'augmentation de la mobilité électronique, principalement limitée par les collisions aux interfaces. Les mesures en fonction de la température révèlent l'absence de gel des porteurs et confirment un comportement métallique induit par le fort dopage.

Mots-clés : Couches minces, nanocristaux de silicium, hyperdopage, plasmon, absorption infrarouge

Growth and plasmonic properties of hyperdoped semiconductor nanocrystals

This thesis focuses on the growth and investigation of the structural and plasmonic properties of thin films containing heavily phosphorus-doped silicon nanocrystals, prepared by evaporation under ultra-high-vacuum conditions. The influence of dopant content, nanocrystal size, and interparticle distance on the plasmonic response is analyzed with respect to dopant activation mechanisms, carrier scattering, and their respective impacts on the resonance energy and electron mobility. The work also includes the development of ultrathin plasmonic materials for molecular sensing applications and for the study of coupling phenomena between plasmons and excitonic or vibrational oscillators.

Optical measurements reveal intense luminescence centered at 1.3 eV in intrinsic and lightly doped nanocrystals, which is progressively quenched in favor of a plasmonic absorption around 0.25 eV (5 µm) as the phosphorus concentration increases. Modeling based on Mie theory and the Drude model reveals electron densities on the order of 10^{20} cm^{-3}, consistent with a response in the mid-infrared range. Precise control of the film structure allows fine tuning of the nanocrystal size from 5 to 20 nm and highlights an increase in carrier density together with a reduction in plasmon damping at the interface between the nanocrystals and the host matrix. This evolution results in an increase in both the energy and the intensity of the plasmon with nanocrystal diameter, due to more efficient dopant ionization, as well as an increase in electron mobility, mainly limited by interface scattering. Temperature-dependent measurements reveal the absence of carrier freeze-out and confirm a metal-like behaviour induced by heavy doping.

Keywords : Thin films, silicon nanocrystals, hyperdoping, plasmon, infrared absorption.