



Condensation des excitons dans les nanostructures de silicium

Nicolas Pauc

► **To cite this version:**

Nicolas Pauc. Condensation des excitons dans les nanostructures de silicium. Physique [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2004. Français. <tel-00552944>

HAL Id: tel-00552944

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00552944>

Submitted on 6 Jan 2011

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

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

Université Joseph Fourier - Grenoble 1

THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Joseph Fourier - Grenoble 1

Discipline: Physique

présentée et soutenue publiquement le 8 octobre 2004

par

Nicolas Pauc

Condensation d'excitons dans les nanostructures de silicium

Composition du jury

Président : Prof. Jean Claude Portal

Rapporteurs : Dr. Philippe Boucaud
Dr. Christophe Delerue

Examineurs : Prof. Kunteak Kheng
Dr. Marek Potemski

Directeur de thèse : Dr. Noël Magnea



Document réalisé avec \LaTeX et la classe Thloria modifiée

Table des matières

Remerciements	1
Introduction	3
Chapitre 1 Notions fondamentales sur les excitons dans le silicium	7
1.1 Diagramme de bande du silicium	7
1.2 Excitations électroniques du silicium	9
1.2.1 L'exciton libre	9
1.2.2 L'exciton lié	12
1.2.3 Les complexes multiexcitoniques	13
Chapitre 2 Condensations d'excitons : théorie du liquide d'électron-trou à trois dimensions	15
2.1 La condensation de Bose-Einstein de l'exciton	15
2.2 Transition de Mott et condensation de Fermi-Dirac	16
2.3 Niveau de Fermi du liquide électron-trou	18
2.4 Energies du liquide électron-trou	20
2.4.1 Energie cinétique	20
2.4.2 Energie cinétique et énergie d'échange (Hartree-Fock)	21
2.4.3 Energie de corrélation	26
2.4.4 Potentiel chimique et énergie de renormalisation du gap	28
2.5 Etat d'équilibre du liquide électron-trou	30
2.5.1 Equilibre à température nulle	30
2.5.2 Equilibre à température non nulle. Transition liquide-plasma	31
2.6 Diagramme de phase du liquide électron-trou	33
2.6.1 Structure du liquide et du gaz	33
2.6.2 Regime basse température	35
2.6.3 Regime haute température	36
2.6.4 Effets liés à la durée de vie finie des porteurs	41
2.7 Raies de luminescence de l'exciton et du liquide électron-trou	42

2.8	Relations universelles entre les liquides électron-trou	45
Chapitre 3 Effet du confinement spatial unidimensionnel sur les propriétés du liquide électron trou		49
3.1	Dispositif expérimental	50
3.2	Fabrication des échantillons	53
3.3	Nature des phases eh en présence dans un puits de SOI	54
3.3.1	Spectres de photoluminescence	54
3.3.2	Méthodes de détermination de la densité des phases condensées et non condensées : caractérisation de la transition de Mott et mesure de la densité du liquide	56
3.4	Remplissage et vidage du puits de SOI	60
3.5	Etat transitoire du système électron-trou dans les puits de SOI	64
3.6	Durées de vie des paires électron trou dans les puits de SOI	70
3.7	Phénomènes de nucléation	71
3.7.1	Gouttelettes de liquide électron trou dans un puits mince	71
3.7.2	Nucléation hétérogène	77
Chapitre 4 Confinement à trois dimensions d'un liquide électron-trou		83
4.1	Réalisation des échantillons	83
4.2	Photoluminescence des plots nanométriques de silicium à basse température	84
4.2.1	Photoluminescence des damiers en fonction de leur morphologie	85
4.2.2	Photoluminescence d'un damier en fonction de la température et de la puissance laser	87
Chapitre 5 Influence du champ électrique sur le liquide électron-trou dans les puits de silicium		93
5.1	Effet du champ de la jonction MIS	93
5.1.1	Fabrication des membranes sur verre SiO ₂ /Si/SiO ₂	93
5.1.2	Photoluminescence des membranes sur verre SiO ₂ /Si/SiO ₂ : effet du champ électrique interne de la jonction	95
5.1.3	Membranes sur verre SiO ₂ /Si/SiO ₂ avec champ électrique transversal extérieur	103
5.2	Localisation latérale d'un liquide eh	105
5.2.1	Fabrication des échantillons	105
5.2.2	Résultats des expériences de photoluminescence	106
Chapitre 6 Confinement quantique du liquide électron-trou		109
6.1	Réalisation des échantillons	110
6.2	Photoluminescence de puits de SOI d'épaisseur comprise entre 4.7nm et 190nm	110

6.2.1	Calcul de l'énergie de liaison du liquide électron-trou dans des puits bidimensionnels de silicium d'épaisseur variable	111
6.2.2	Calculs numériques et analyse des données	118
6.2.3	Preuve expérimentale de l'existence du liquide électron-trou à deux dimensions	125
6.2.4	Diagrammes de phase des systèmes électron trou dans les puits fins de SOI	128
6.3	Photoluminescence de puits de SOI d'épaisseur inférieure à 4.7nm	129
6.3.1	Corrélation entre l'émission de lumière et la morphologie	135
6.3.2	Rendement quantique dans les puits fins de SOI en fonction de l'épaisseur	138
6.3.3	Photoluminescence en fonction de la température dans les puits fins de SOI	141
6.3.4	Conclusion	143
Conclusion et perspectives		145
Annexe A Influence de la durée de vie finie des porteurs sur la forme de raie du liquide électron-trou		149
A.1	Calcul du profil de la raie de recombinaison du liquide électron trou	150
A.2	Calcul des distances d'écrantage de l'interaction coulombienne dans l'approche de Land- sberg	151
Annexe B Le liquide électron-trou traité dans le cadre d'un modèle d'Ising		157
Annexe C Photoluminescence des plots nanométriques de silicium à température ambiante		163
C.1	Modèle de la luminescence du plasma électron-trou	163
C.2	Mesures sur les damiers carrés	166
C.3	Extraction du rayonnement spontané des damiers	170
Annexe D Energie d'un plasma électron trou et énergie de liaison d'un exciton dans des puits de SOI d'épaisseur variable à température nulle		175
D.1	Energie d'un plasma électron trou à température nulle dans des puits de SOI d'épaisseur variable	175
D.2	Calcul de l'énergie de liaison d'un exciton dans des puits de SOI d'épaisseur variable.	180
Liste des tableaux		183
Bibliographie		185
Liste des publications		193

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire SiNaPS (Silicium, Nanoélectronique, Photonique et Structure) du département de recherche fondamentale sur la matière condensée du CEA Grenoble durant les trois années qu'ont durées ma thèse. Celle-ci doit son bon déroulement à de nombreuses personnes que je tiens ici à remercier.

Il revient à Noël Magnea de m'avoir proposé le sujet de ce travail sur la condensation des excitons dans les nanostructures de silicium. Pris par les responsabilités, il a su tout de même se rendre systématiquement disponible et répondre à toutes les questions et à tous les problèmes rencontrés au cours de mon travail, ce en quoi je le remercie tout particulièrement. Vincent, qui a pris le train en marche puisqu'arrivé il y a maintenant près de deux ans, a lui aussi été très présent et très patient puisqu'il a su garder toujours sa bonne humeur malgré les innombrables irrptions que j'ai faites dans son bureau. Je n'oublie pas Pascal qui en était à la fois victime collatérale mais aussi très souvent en première ligne lors de mes premiers essais en salle de lithographie. Mes remerciements vont également à Joël qui, outre les nombreuses discussions que nous avons eues, a su se rendre également disponible à de très nombreuses reprises et m'aider dans les problèmes de programmation et plus généralement de physique.

Je remercie également Philippe Boucaud et Christophe Delerue d'avoir bien voulu être les rapporteurs de cette thèse, ainsi que Marek Potemski, Jean Claude Portal, et Kuntheak Kheng pour avoir participé au jury, ceci d'autant plus que l'agenda d'un chercheur d'aujourd'hui ressemble de plus en plus à celui d'un ministre !

Ce travail n'aurait également jamais pu être accompli sans la collaboration de Franck Fournel au LETI, dont l'expertise dans le domaine du collage moléculaire et du SOI n'est plus à démontrer. Merci beaucoup Franck et Vallier (je ne t'oublie pas non plus !) pour avoir exaucé mes voeux les plus fous de SOI non standard...

Je remercie également chaleureusement Marlène, Pierre et Eric qui m'ont beaucoup aidé à supporter les caprices des machines au laboratoire (je n'oublierai jamais la douce sensation que procure au pouce le remplacement d'un joint d'une vanne à tiroir...n'est-ce-pas Pierre ?), ainsi que les permanents du labo, les deux Manu, les deux Denis, André et Thomas (heureusement qu'il y a un téléphone au C1...) grâce

Remerciements

auxquels le laboratoire peut tourner. Et que dire également de André Vieux-Champagne, aujourd'hui à la retraite, qui, donnant bien gentiment de son temps, a su grâce aux pièces sur mesure qu'il a fabriquées me tirer à de nombreuses reprises d'un mauvais pas.

Je pense également à mes compagnons de bureau, Fabien et Sylvain, avec lesquels les discussions partagées rendaient moins dure la condition de thésard, mais également à notre Viking Frédéric qui, par sa bonne humeur constante et très développée, a rendu la rédaction de ce manuscrit moins pénible.

Quant-à tous ceux qui pédalent et pour qui la fin de thèse ou de post doc n'est pas pour tout de suite, Alina, Romain, Antoine, Olivier, Raphaëlle, Benoît (merci pour la FDTD !) et Jérémie (encore merci pour avoir terminé tous les plats de mon pot de thèse !), bon courage.

Mes remerciements ne sauraient être complets sans avoir une pensée émue à ceux qui sont partis il y a peu, Mickaël, Marc, et David, auquel je tiens ici à témoigner de toute ma gratitude pour m'avoir accompagné dans mes premiers pas au laboratoire. David, merci encore, car avec ta patience, ta gentillesse et une foule de détails qui t'élèvent aujourd'hui au labo au rang de mythe, tu m'as vraiment aidé.

Enfin, la bonne conduite de ce travail doit beaucoup à mon entourage, ma famille, mes parents, qui ont su me soutenir pendant cette période spéciale qu'est la thèse. Sophie, tu as su être patiente, notamment pendant la réalisation de ce manuscrit. Merci pour les bons petits plats qui savent remonter le moral du guerrier (ou du thésard plus précisément !), je n'oublierai pas.

Introduction

En 1966, J. R. Haynes [1] observa l'apparition à basse température dans le spectre de photoluminescence d'un morceau de silicium d'une nouvelle raie de recombinaison, bien plus large et située à plus basse énergie que celle attribuée à l'exciton. Il attribua son observation à la formation, dans son échantillon soumis à un fort pompage optique, de molécules excitoniques, association de deux excitons (voir figure 1). Bien que séduisante, cette interprétation n'était pas la bonne. Il faut cependant recadrer son travail dans le contexte de l'époque. En 1946, Wheeler prédit la stabilité d'une entité constituée d'un électron lié à un positon et d'une entité constituée d'un électron lié à deux positons, et en 1947 Hylleraas et Ore [2] en firent de même avec deux électrons et deux positons. En 1958 Lampert [3] reprit le travail de Wheeler et de Hylleraas et Ore et montra que ces entités appelées excitons pouvaient exister dans les semiconducteurs. On comprendra donc que l'étude des excitons et de leurs complexes était un sujet «chaud» dans les années soixante.

En 1968, Asnin et Rogachev [4] observèrent une discontinuité de la conductivité du germanium à basse température lorsque la puissance de pompage augmente, trahissant la métallisation du gaz d'excitons aux hautes densités. Keldysh, dans le discours de cloture de l'ICPS à Moscou en 1968 [5], mentionna ces résultats et les interpréta comme la signature d'un nouvel état électronique différent du gaz de Boltzman d'excitons, le seul connu à l'époque :

«[...] les résultats de Rogachev, qui a observé la métallisation des excitons dans le germanium à des concentrations suffisamment hautes, sont très intéressants. D'une certaine manière les excitons dans les semiconducteurs constituent un système autonome, un gaz atomique singulier. En conséquence ils doivent se comporter quand leur concentration augmente comme n'importe quel autre gaz se comporte quand la pression augmente : à une concentration critique, qui dépend de la température, a lieu une transition vers un état «liquide», c'est-à-dire vers un état dans lequel ceux-ci sont liés tous ensemble et dans lequel la distance entre particules est de l'ordre du rayon de Bohr de l'exciton. [...] pendant la «liquéfaction» les excitons se comporteront non pas comme l'hydrogène qui forme un liquide moléculaire, mais plus probablement comme des atomes de métal alcalin, c'est-à-dire qu'ils formeront une sorte de liquide métallique dans lequel chaque électron n'est pas rigidement lié à un trou, mais se meut plus ou

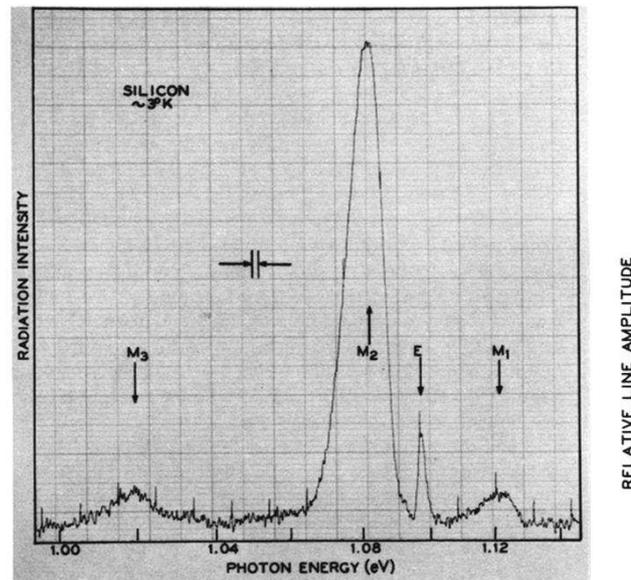


FIG. 1: «Spectrogramme» d'un «spécimen» de silicium à 3K [1]. Ce spectre est historique car il représente la première signature de la condensation des excitons (raie E) en liquide électron trou (raie M₂).

moins librement. [...] Apparemment la métallisation des excitons représente un très bon exemple de la transition d'un matériau d'un état diélectrique à un état métallique décrit par Mott».

Le très grand nombre d'expériences menées dans les années soixante dix justifiaient cette prédiction et vinrent infirmer l'interprétation de Haynes : la phase générée sous fort pompage dans le silicium n'était pas un gaz de molécules excitoniques, mais la phase condensée du gaz d'excitons, appelée liquide électron trou. Ce terme liquide était tout-à-fait justifié car la densité de cette phase reste quasi-constante quelle que soit la pression exercée (la pression est ici définie par la densité de paires photo-crées).

Un effort théorique et expérimental considérable a dès lors été déployé par de très nombreux groupes dans le monde afin de comprendre les mécanismes à l'oeuvre dans ce condensat nouvellement découvert. Il s'agissait de déterminer par exemple la nature (métallique ou isolante) de la phase liquide [6], sa densité [7], sa distribution spatiale dans le gaz d'excitons, la température de condensation, la forme du diagramme de phase électronique... Toutes ces études furent l'occasion de comparer la théorie, relevant du problème à N-corps, à l'expérience et de vérifier le très bon accord entre celles-ci. En effet, le liquide

électron trou demeure encore aujourd'hui un système modèle qui de part sa «simplicité» se laisse bien modéliser. Nous pouvons à ce titre citer les revues très complètes de Ya. E. Pokrovskii [8], T. M. Rice *et al* [9] et L. V. Keldysh *et al* [10] qui nous ont été d'une grande aide pendant tout ce travail.

Les articles relatifs aux liquides électron trou apparaissent de manière occasionnelle dans la littérature durant une vingtaine d'années, signe d'un certain désintérêt pour ce système désormais bien connu dans le silicium et le germanium massifs. Ces publications ne concernaient bien souvent que sa mise en évidence dans un nouveau semiconducteur.

Le travail présenté dans ce manuscrit est au contraire focalisé sur le silicium mais son originalité repose sur le fait que nous avons étudié les nouvelles propriétés des phases condensées ou gazeuses d'excitons dans des milieux confinés à deux dimensions, voire trois dimensions. Il s'appuie sur des expériences de photoluminescence confrontées à des modèles théoriques décrivant les propriétés électroniques et thermodynamiques des différentes phases excitoniques à deux dimensions, générées dans des hétéro et nanostructures de silicium *monocristallin*, et confinées par des barrières de silice.

En effet, il est aujourd'hui possible de créer des nanostructures de silicium grâce aux progrès importants accomplis par l'industrie de la microélectronique. Les techniques de lithographie, de gravure ou d'oxydation sont suffisamment avancées pour permettre la fabrication d'objets en silicium monocristallin de taille submicronique exempts de défauts avec des interfaces très abruptes et possédant une très faible densité de centres de recombinaisons non radiatives. Le matériau de base utilisé ici est le Silicium Sur Isolant (SOI), consistant en l'empilement d'un substrat de silicium cristallin supportant un puits de silicium lui aussi parfaitement cristallin pris en sandwich entre deux barrières de silice. L'épaisseur du puits est contrôlée sur une gamme allant de 200nm à 1nm, avec des dimensions latérales sub-microniques.

Ces échantillons offrent l'occasion unique d'étudier les systèmes électron-trou (comprenant le liquide, le plasma et le gaz d'excitons) dans des milieux confinés, sujet qui n'a encore jamais été abordé dans le silicium. Dans notre cas, la présence des barrières de silice agit comme un mur pour les porteurs permettant de contrôler efficacement leur distribution spatiale. Les chapitres 1 et 2 donnent les informations nécessaires à la compréhension des phénomènes en jeu dans les semiconducteurs, et plus particulièrement le silicium, lorsque des paires électron trou sont photogénérées à basse température. Un effort particulier a été entrepris dans le calcul des énergies et des diagrammes de phase électroniques *propres au silicium*, la littérature manquant cruellement de données concernant ce matériau. Le germanium, bien plus luminescent, s'est en effet attiré les grâces des expérimentateurs et des théoriciens des années soixante dix, au détriment du silicium dont les spectres de photoluminescence sont plus délicats à acquérir.

Le chapitre 3 s'intéressera aux propriétés du liquide électron trou dans des puits de silicium épais, d'épaisseur comprise entre 28nm et 190nm et traitera plus particulièrement des phénomènes de confi-

nement spatial liés à l'augmentation de la pression sur les porteurs. La nucléation, le mûrissement et la coalescence des gouttes de liquide seront également mis en évidence dans les puits et confrontés à des modèles simples permettant de tirer les énergies de surface ainsi que le nombre de paires présentes dans ces complexes. Les annexes A et B complètent ce chapitre par une étude de l'influence de la durée de vie finie des paires électron trou sur le liquide et par le calcul des diagrammes de phase par un modèle d'Ising.

Le chapitre 4 décrira les propriétés du liquide électron trou dans un milieu confiné à trois dimensions. Il s'agit de plots de silicium de dimension submicronique. Les propriétés de confinement spatial dans ces échantillons sont exacerbées comparées à celles observées dans les puits où seule une dimension de l'espace est réduite. La photoluminescence de ces «damiers» à température ambiante présente des propriétés intéressantes qui seront examinées dans l'annexe C.

L'influence du champ électrique sur la condensation des excitons dans les puits de silicium sera abordée au chapitre 5. L'étude des gaz bidimensionnels de porteurs dans des structures MIS par photoluminescence, l'application d'un champ électrique transversal au puits et la localisation de gouttes de liquide seront présentées.

Les effets quantiques liés à l'abaissement de l'épaisseur du puits à des dimensions de l'ordre du rayon de Bohr de l'exciton seront étudiés dans le chapitre 6 et en annexe D et viendront clôturer ce travail. Le diagramme de bande du semiconducteur voit en effet son allure modifiée dans cette gamme d'épaisseur : l'énergie de bande interdite augmente et la courbure de bande change. Cette partie s'attachera donc à étudier les conditions de stabilité du liquide dans ces milieux de basse dimensionalité et à déterminer la forme (liquide ou plasma) prise par le système électron trou. Pour terminer, nous présenterons les résultats de photoluminescence de structures ultra minces, d'épaisseur proche de 1nm. Le très fort confinement quantique permet de mettre en évidence des fluctuations atomiques de l'épaisseur et de montrer le rôle des niveaux électroniques créés à l'interface par la liaison Si=O.

Chapitre 1

Notions fondamentales sur les excitons dans le silicium

Dans ce premier chapitre nous allons rappeler les lois physiques qui gouvernent les propriétés des excitons dans le silicium monocristallin (une revue exhaustive peut être consultée dans les livres supervisés par V. M. Agranovich et A. A. Maradudin [11] et K. Cho [12]).

1.1 Diagramme de bande du silicium

Le silicium cristallin est un cristal cubique à face centrée, structure diamant, de paramètre de maille $a=5,43\text{\AA}$. Son numéro atomique est $Z=14$ et sa structure électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3$, ce qui en fait un élément tétravalent.

Les états possibles des électrons des couches périphériques des atomes de silicium dans le cristal sont représentés par le diagramme de bandes (voir figure 1.1) qui donne l'énergie E d'un électron en fonction du vecteur d'onde \mathbf{k} de la fonction d'onde électronique. Dans l'espace des \mathbf{k} , les bandes de basse énergie pleines d'électrons à 0K sont dites *bandes de valence*, alors que les bandes de haute énergie vides d'électrons sont nommées *bandes de conduction*. Il est possible de faire passer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction par peuplement thermique ou optique par exemple. Dans ce cas, les «lacunes électroniques» laissées par les électrons dans la bande de valence, appelées trou, sont assimilables à un porteur libre de charge positive.

Les masses d'un électron dans la bande de conduction et d'un trou dans la bande de valence ne sont pas égales à celle d'un électron au repos du fait des interactions coulombiennes existant entre ces porteurs et les ions du réseau cristallin (on parle d'électron ou de trou *habillé*).

La masse d'un porteur situé à un endroit donné du diagramme de bandes est alors reliée à la courbure

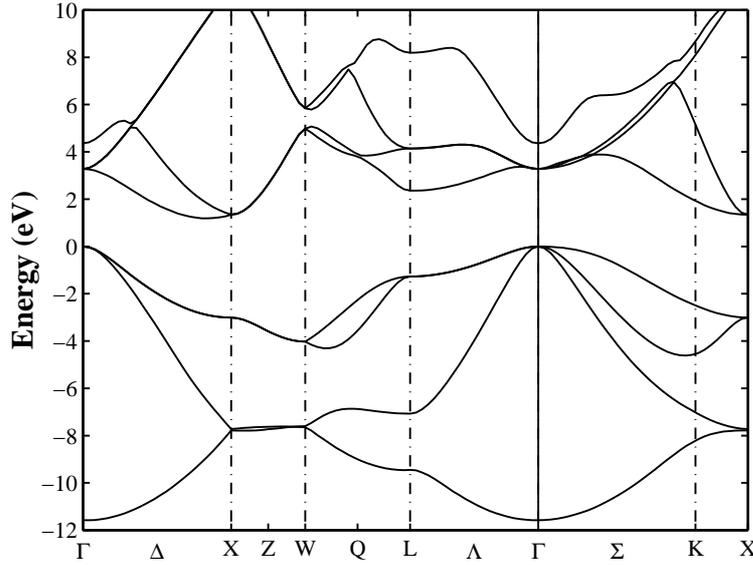


FIG. 1.1: Diagramme de bandes du silicium portant l'énergie des porteurs en fonction de leur vecteur d'onde \mathbf{k} (L. Reining). La bande de trous *split off* semble confondue en Γ avec les bandes de trous lourds et légers mais ne l'est pas, alors que ces deux dernières y sont dégénérées.

locale de la bande à laquelle il appartient et est d'autant plus forte que la courbure de la courbe $E(\mathbf{k})$ est faible.

La dégénérescence orbitale de la bande de conduction du silicium est de 6. La bande de valence est dégénérée 4 fois au point Γ , qui est son extremum, mais on observe une levée de dégénérescence qui a lieu quand \mathbf{k} s'en éloigne. En raison de la différence de courbure de ces bandes, on qualifera la bande d'énergie supérieure, de petite courbure, *bande de trous lourds* et la bande d'énergie inférieure, de grande courbure, *bande de trous légers*. Il existe une troisième bande décalée vers les basses énergies de 0,04 eV appelée *bande split off*, et qui doit son décalage au couplage spin orbite¹.

Le diagramme de bande représenté en figure 1.1 montre que le maximum de la bande de valence (point Γ) n'est pas en face du minimum de la bande de conduction dans l'espace des \mathbf{k} . Le semiconducteur est à gap indirect. Comme la bande de conduction dans le cas du silicium présente 6 minima équivalents, on le qualifera de *semiconducteur multivallées*.

La surface d'isoénergie des électrons situés au bas de la bande de conduction, dont l'énergie minimum est E_{cond} , décrite dans le cadre de l'approximation de la masse effective, est telle que $E(\mathbf{k}) - E_{cond} = \hbar^2 \left(\frac{k_x^2}{2m_1} + \frac{k_y^2}{2m_2} + \frac{(k_z - k_0)^2}{2m_3} \right)$, où k_0 est la position suivant z dans l'espace des \mathbf{k} du minimum de la bande. Pour des raisons de symétrie du cristal de Si, cette surface d'isoénergie est un ellipsoïde

¹Par la suite, nous ne parlerons pas de cette bande car l'énergie de levée de dégénérescence est telle que son peuplement est quasi nul (on pourra se reporter à la section sur les niveaux de Fermi 2.3 et sur l'état d'équilibre du liquide électron-trou 2.5).

Electrons	m_{el}	m_{et}	m_{de}	m_{oe}	μ_0
	0,9163	0,1905	0,3216	0,2588	0,123
Trous	A	B	C	m_{hH}	m_{hL}
	4,28	0,75	4,85	0,523	0,154

TAB. 1.1: Valeurs des masses des porteurs en bord de bande dans le silicium massif.

avec $m_1 = m_2 = m_{et}$, masse transverse, et $m_3 = m_{el}$, masse longitudinale.

La surface correspondante pour les trous est donnée par la relation

$$E \pm (\mathbf{k}) = A\mathbf{k}^2 \pm [B^2\mathbf{k}^4 + C^2 (k_x^2 k_y^2 + k_y^2 k_z^2 + k_z^2 k_x^2)]^{1/2}, \quad (1.1)$$

où + et - correspondent aux bandes de trous légers et lourds respectivement. Dans le cadre de l'étude des propriétés électroniques des porteurs près des bords de bande, on introduit pour chacune des 6 bandes de conduction, des 2 bandes de trous lourds et de trous légers une masse effective de densité d'état. Cette masse intervient dans les calculs de grandeurs propres aux assemblées de porteurs (du type capacité calorifique). La masse des trous est donc donnée par la relation suivante

$$\frac{m_{hL,hH}^{3/2} E^{1/2}}{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3} = \sum_{\mathbf{k}} \delta [E - E \pm (\mathbf{k})], \quad (1.2)$$

avec m_{hL} et m_{hH} masses effectives de densité d'état des trous légers et lourds respectivement (le membre de gauche de l'équation 1.2 étant la densité d'état d'une assemblée de particules libres dans un milieu tridimensionnel). Comme les deux bandes de trous sont quasi dégénérées, il est plus commode d'utiliser une masse composite unique appelée m_{dh} qui ramène les calculs des grandeurs collectives des porteurs de deux bandes à une bande². On trouve alors $m_{dh} = (m_{hH}^{3/2} + m_{hL}^{3/2})^{2/3}$. Pour les électrons, après un calcul analogue, la masse effective de densité d'état pour une bande de conduction s'écrit $m_{de}^3 = m_{el} m_{et}^2$ et est proportionnelle à la moyenne géométrique des masses transverses et longitudinales. Les valeurs numériques de ces masses sont reportées sur le tableau 1.1.

1.2 Excitations électroniques du silicium

1.2.1 L'exciton libre

Dans le cas du silicium, le gap indirect E_g est de 1,170 eV à 0K et le gap direct à 3,5 eV environ. Des transitions verticales d'électrons (sans modification de son vecteur d'onde \mathbf{k}) du bord de la bande de

²Pour se faire, on passe d'un système à deux bandes de trous lourds et légers de masses respectives m_{hH} et m_{hL} ayant le même niveau de Fermi et de densités de porteurs n_{hH} et n_{hL} à une bande de trous de même niveau de Fermi et de densité $n_{hH} + n_{hL}$. Pour plus de détail se reporter à la section sur les niveaux de Fermi 2.3.

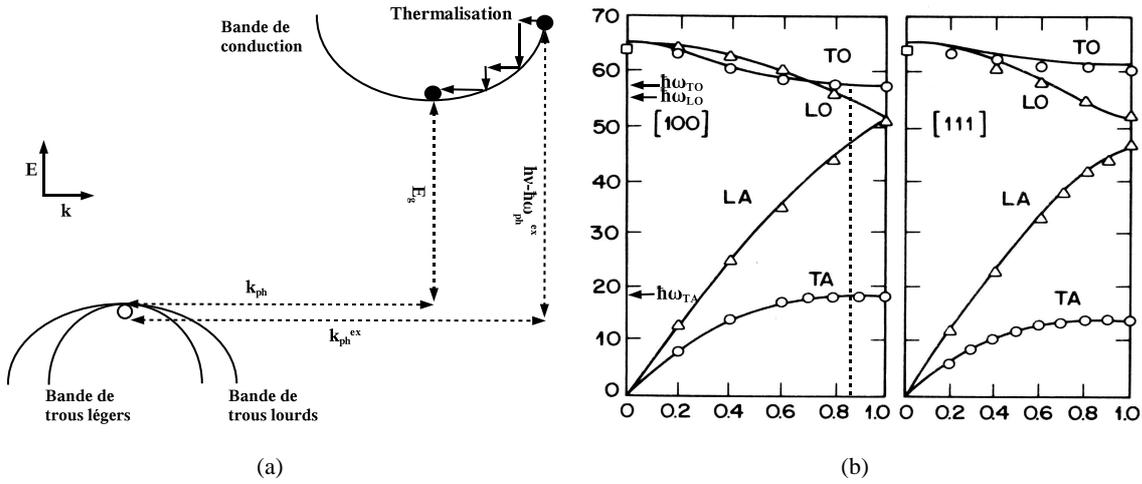


FIG. 1.2: Schéma montrant : (a) les processus d'absorption de photon et de thermalisation pour le silicium (cas du gap indirect ; le vecteur d'onde du phonon émis lors de l'absorption a une norme égale à k_{ph}^{ex}) ; (b) la relation de dispersion des phonons dans le silicium suivant les directions $[100]$ et $[111]$ (les énergies des phonons émis lors de la recombinaison d'une paire électron-trou sont indiquées par les flèches).

valence au bord de la bande de conduction sous l'effet de l'absorption d'un photon ne sont alors possibles que pour des énergies supérieures au gap direct qui se situe dans l'ultra violet.

Un autre mécanisme d'absorption de photons est possible à plus basse énergie, au gap indirect, mais celui-ci fait intervenir en plus du photon et de l'électron, un phonon. Le minimum de la bande de conduction est situé le long de la direction $[100]$ au point $2\pi/a [0.86, 0, 0]$. Si l'énergie $h\nu$ du photon est légèrement supérieure à E_g , alors l'électron se trouvera après le choc à une énergie supérieure mais voisine de celle du bord de bande de conduction. Le phonon émis, pour satisfaire à la loi de conservation du moment total lors du choc entre le photon et l'électron, a un nombre d'onde opposé à celui de l'électron et une énergie $\hbar\omega_{ph}^{ex}$. La loi de conservation de l'énergie impose $h\nu = E_g + \hbar\omega_{ph}^{ex}$. L'électron se thermalise en quelques picosecondes en émettant des phonons, ce qui est schématisé sur la figure 1.2(a).

Le trou laissé après le départ de l'électron dans la bande de valence forme avec ce dernier une paire électron-trou. Le complexe né de l'interaction coulombienne entre ces deux porteurs forme un exciton avec une énergie de liaison E_x . Cette particule, composée de deux fermions, est un boson composite de spin entier. Lorsque l'exciton est libre de se déplacer dans le réseau cristallin, on parlera d'exciton libre (EL ou FE). L'exciton s'annihile par l'émission d'un phonon de nombre d'onde $0.86/a$, d'énergie $\hbar\omega_{ph}$ (voir figure 1.2(b)) et d'un photon d'énergie $E_g - E_x - \hbar\omega_{ph}$. Ce processus d'annihilation est beaucoup moins probable pour les semiconducteurs à gap indirect que direct puisque qu'aucun phonon n'est nécessaire à la recombinaison pour ces derniers. Il s'ensuit que la durée de vie d'un exciton (l'inverse de la probabilité par unité de temps qu'il a de se recombiner) est considérablement plus grande pour les semiconducteurs à gap indirect (de l'ordre de la microseconde) que direct (de l'ordre de la nanoseconde).

κ	Energie de liaison (meV)		Rayon (Å)	
	E_x	ϵ_x	a_{x0}	a_x
11.4	12.85	14.7	49	44.3

TAB. 1.2: Energies de liaison de l'exciton et rayon de Bohr pour le silicium massif. Les valeurs correspondant aux équations 1.3 et 1.4 sont nommées E_x et a_{x0} respectivement. Les autres valeurs mentionnées viennent d'un calcul plus complet prenant en compte l'anisotropie des masses [13].

Trois types de phonons peuvent être émis lors de la recombinaison. Chacun d'eux entraîne l'émission d'un photon d'énergie caractéristique dont la trace spectrale est appelée réplique. Pour le silicium, ce sont les deux répliques TO et LO (pour transverse optique et longitudinal optique, voir 1.2(b)) qui sont les plus fortes. La réplique LA (longitudinale acoustique) a une force d'oscillateur bien plus faible.

L'électron et le trou sont liés par l'interaction coulombienne attractive et l'on peut comparer l'exciton à l'atome de positronium (un électron et un positron). Dans le modèle hydrogénoïde l'énergie de liaison de l'exciton se calcule après résolution de l'équation de Schrödinger en utilisant comme fonction d'onde une fonction du type 1s à symétrie sphérique et une masse réduite $\mu_0^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$. Pour simplifier le problème, on fait l'approximation que les masses des porteurs sont isotropes. Cela revient à prendre la moyenne arithmétique des masses transverses et longitudinales pour la masse réduite de l'électron³, soit $m_e^{-1} = \frac{1}{3}(2m_{et}^{-1} + m_{el}^{-1})$, et à ne considérer que le premier terme de l'équation 1.1 pour les trous (les bandes de trou lourd et léger sont alors confondues et de même parabolicité quelle que soit la direction de l'espace), si bien que $m_h^{-1} = \frac{1}{2}(m_{hH}^{-1} + m_{hL}^{-1}) = A$. On qualifie μ_0 de masse optique (voir tableau 1.1) avec $\mu_0^{-1} = \frac{1}{3}(2m_{et}^{-1} + m_{el}^{-1}) + A$. L'énergie de liaison a pour expression :

$$E_x = -\frac{\mu_0 e^4}{2\kappa^2 \hbar^2}, \quad (1.3)$$

et le rayon de Bohr, qui donne l'étendue de la fonction d'onde de l'exciton :

$$a_x = \frac{\kappa \hbar^2}{\mu_0 e^2}, \quad (1.4)$$

où κ est la constante diélectrique du silicium. Ces deux dernières grandeur sont calculées et reportées dans le tableau 1.2 pour le silicium. On peut notamment voir que l'électron et le trou sont séparés par une cinquantaine d'Angstrom. Les états excités de l'exciton ont alors pour énergie E_x/n^2 [14], où n est le numéro de l'état excité.

³Cette masse est appelée masse optique de l'électron m_{oe} . Sa valeur est reportée dans le tableau 1.1.

1.2.2 L'exciton lié

Le silicium, même le plus pur, possède toujours des impuretés résiduelles (B, Li, P, dont les concentrations avoisinent les 10^{11} cm^{-3}). Dans les substrats utilisés en microélectronique, les concentrations en bore avoisinent les 10^{15} cm^{-3} . Les atomes d'impureté neutres attirent alors les paires électron-trou qui viennent s'y piéger (le complexe impureté et paire restant neutre électriquement). On parle alors d'exciton lié. L'énergie de liaison de ce type d'exciton est plus grande que pour l'exciton libre (de quelques meV), ce qui a pour effet d'avantager le piégeage sur les impuretés aux basses températures. Ces excitons se dépiègent progressivement en excitons libres quand la température augmente. La forte localisation de l'exciton lié entraîne un étalement de la fonction d'onde dans l'espace des \mathbf{k} , si bien qu'une recombinaison sans l'assistance d'un phonon est possible et donne naissance à une raie «zéro phonon».

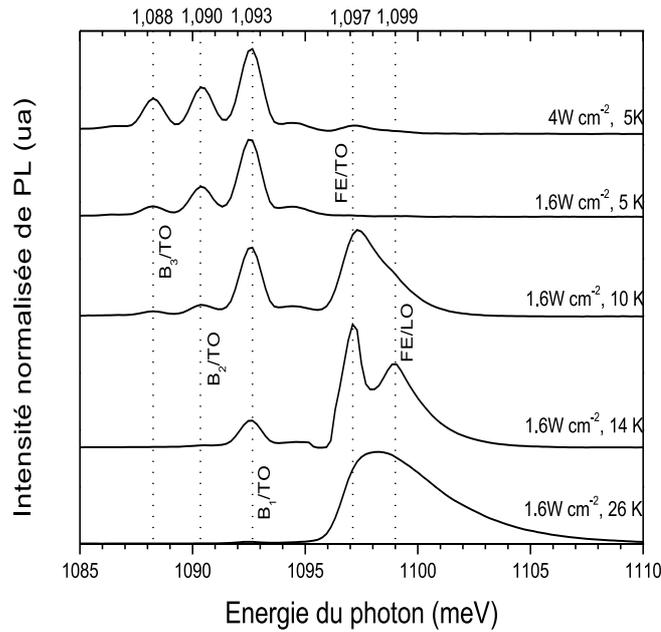


FIG. 1.3: Spectres de photoluminescence du silicium massif en fonction de la température et de la puissance laser incidente. Les deux répliques de l'exciton libre sont séparées et l'on voit clairement que l'intensité relative entre celles-ci varie en fonction de la température. Quand la température diminue, l'exciton se lie sur le bore et forme des complexes multiexcitoniques contenant d'autant plus de porteurs que la température est faible, ce que traduit l'apparition de plusieurs raies B_n à basse énergie.

1.2.3 Les complexes multiexcitoniques

A très basse température, une série de raies apparaît en dessous de celle de l'exciton lié. La position de ces raies est donnée par la relation empirique $h\nu(m) = h\nu_0 - b(m - \frac{1}{2})^{1/2}$ où m est le numéro de la raie. Ce phénomène résulte de la formation de complexes multiexcitoniques sur les impuretés, d'énergie de liaison d'autant plus forte qu'il y a de paires électron-trou liées. Pour $m = 1$, on parlera de biexciton lié, $m = 2$ de triexciton, etc... La présence simultanée des raies correspondant à une large gamme de complexes multiexcitoniques sur les spectres de luminescence indique qu'à une température donnée l'ionisation d'un complexe m en $m - 1$ est très facile, du fait du faible écart entre les énergies de liaison (en ce qui concerne le $Si : Li$, on peut atteindre $m = 11$).

La figure 1.3 donne un comparatif des spectres de photoluminescence acquis sur le silicium massif à basse température. L'émergence de la série de raies correspondant au complexe multiexcitonique piégé sur le bore est bien observée lorsque la température décroît. Les raies notées B_n/TO correspondent à la réplique TO du $n^{\text{ième}}$ exciton piégé sur le bore. Dans ce cas, les raies relatives aux répliques TO et LO de l'exciton libre (notées respectivement FE/TO et FE/LO) ont disparu puisque le complexe lié sur le bore est plus stable thermodynamiquement.

L'exciton libre peut également former des complexes multiexcitoniques. Le premier d'entre eux, le biexciton, est très difficilement observable (contrairement à celui lié sur les impuretés). Son énergie de liaison relativement à l'exciton libre est très faible (mesurée environ à 1.2 meV) et il possède une plus grande étendue spatiale (estimée à 10nm, soit deux fois le rayon de Bohr de l'exciton libre [15]). En revanche, des phénomènes nouveaux se produisent lorsque plusieurs excitons commencent à s'agglomérer. Ceci fera l'objet du chapitre 2.

Chapitre 2

Condensations d'excitons : théorie du liquide d'électron-trou à trois dimensions

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, les excitons du silicium ont une durée de vie longue (de l'ordre de la microseconde) résultant de la structure de bande particulière de ce matériau. Ainsi est-il aisé d'obtenir des densités importantes conduisant à de fortes interactions entre particules et à la formation de nouvelles phases. Si la résultante des interactions entre particules est attractive, il se forme alors une phase condensée soit de Bose-Einstein si l'exciton subsiste comme boson, soit de Fermi-Dirac si l'exciton est dissocié en une paire de fermions non corrélés.

2.1 La condensation de Bose-Einstein de l'exciton

L'exciton est un boson composite (voir la section 1.2.1). En dessous d'une température critique T_c , les bosons commencent à se condenser sur leur état fondamental et forment un condensat de Bose-Einstein. La température de transition est donnée par [16] :

$$k_B T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{m_{ex}} \left(\frac{n}{2.612\nu_{ex}} \right)^{(2/3)}, \quad (2.1)$$

où k_B est la constante de Boltzman, $m_{ex} = m_e + m_h$, n et $\nu_{ex} = 24$ respectivement les masse (somme des masses optiques des électrons et des trous), la densité et la dégénérescence de l'exciton.

La proportion d'excitons n_0 sur l'état fondamental par rapport à la densité totale n est donnée par

$$\frac{n_0}{n} = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{(2/3)}, \quad (2.2)$$

pour $T \leq T_c$. Actuellement, seuls des condensats de vapeurs d'atomes alcalins ont été observés (Na, Rb ou Li [17]) dans des potentiels piège paraboliques. Les températures de condensation sont de l'ordre du

millikelvin et le nombre d'atomes dans le piège très faible (quelques centaines de milliers). Comme le montre l'équation 2.1, T_c est inversement proportionnelle à la masse de la particule. La masse de l'exciton étant environ 4 ordres de grandeurs plus petite que celles des atomes pour lesquels les condensations ont déjà été observées, la température critique pour une assemblée d'excitons s'en trouve considérablement élevée. Pour $n \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (qui sont des densités usuellement observées) et $m_{ex} = \mu_0$, on trouve $T_c^{Si} \approx 1.3K$. Dans le cas d'un condensat, on s'attend à observer l'apparition à la position du pic excitonique d'une raie très fine et très intense [18], preuve de l'accumulation sur le niveau d'énergie fondamental d'un grand nombre de particules. Cette condensation «énergétique» doit s'accompagner, comme pour les gaz d'atomes, d'une condensation spatiale des excitons.

La température T_c calculée pour les excitons est facile à atteindre, mais il n'y a jamais eu de preuves vraiment convaincantes d'une condensation de Bose-Einstein des excitons. Pour cela, il faut réussir à les refroidir et les confiner efficacement, ce qui est difficile vue leur courte durée de vie. Dernièrement, il a été suggéré par M. Combescot [19] que l'exciton, pourtant considéré jusqu'à présent comme un boson, avait une nature «fermionique» ou «bosonique» qui dépendait de sa densité. La nature fermionique sous-jacente des excitons (composés de 2 fermions) intervient dans les interactions entre ceux-ci à travers le principe d'exclusion de Pauli concernant les électrons et les trous. Les excitons ne sont alors de «vrais» bosons que pour des densités n inférieures de 2 ordres de grandeur à la densité supérieure limite de chevauchement des excitons (qui comme on le verra dans la partie suivante 2.2 correspond à la densité de Mott). Cette condition donne en pratique $n \approx 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Ceci abaisse le domaine des densités d'existence de l'exciton, ce qui, compte tenu de 2.1, est une difficulté supplémentaire pour l'expérimentateur désireux d'observer une condensation de Bose-Einstein des excitons.

2.2 Transition de Mott et condensation de Fermi-Dirac

Le champ rayonné par une charge ponctuelle dans le vide varie en $1/r^2$, où r est la distance à la charge. En présence d'une assemblée de particules de charge opposée, celles-ci vont s'accumuler localement autour de la première. Le champ rayonné par les secondes étant de signe également opposé à celui rayonné par la première, le champ résultant sera considérablement modifié, voire totalement annulé pour une densité critique de charges positives et négatives. C'est ce que l'on appelle l'écrantage, schématisé sur la figure 2.1(a). L'énergie potentielle d'une particule plongée dans le champ écranté d'une autre particule ne varie plus comme $1/r$ mais comme $e^{-k_{TF}r}/r$, où k_{TF} est le vecteur d'onde de Thomas-Fermi. Pour une assemblée de deux types de charge de densité n , de signe opposé et de même masse, $k_{TF}^2 \approx 8me^2n^{1/3}/\kappa\hbar^2$ ⁴. La figure 2.1(b) donne l'allure des potentiels non écrantés et écrantés pour une

⁴Cette valeur est deux fois supérieure à celle proposée par Mott [20] pour les systèmes d'électrons mobiles dans un réseau ionique positif. Une façon de l'expliquer est de considérer que les trous pouvant être mobiles, la charge induite localement près

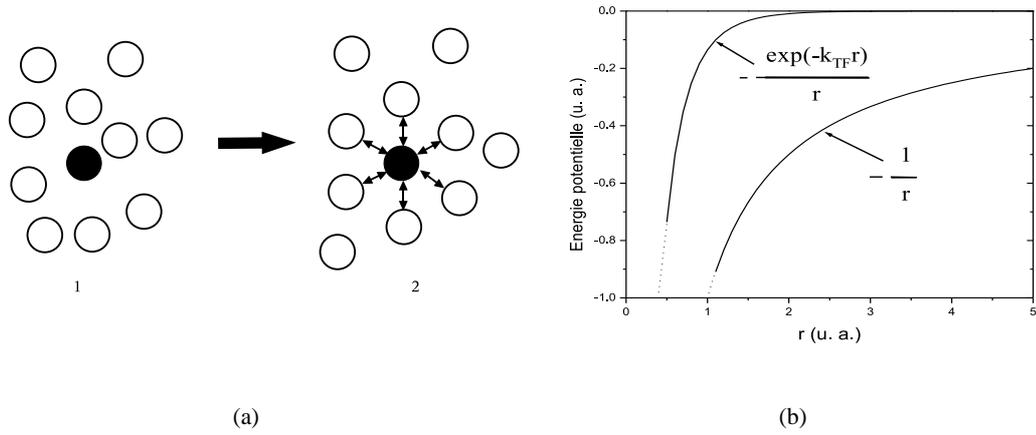


FIG. 2.1: Ecrantage de l'interaction coulombienne pour un système d'électron-trou : (a) accréation de charges autour d'une charge de signe opposé (de 1 à 2) ; (b) allures des potentiels non écrantés et écrantés.

paire électron-trou.

En dessous d'une densité critique de paires n_M , le champ est totalement écranté pour des distances supérieures à celle d'un rayon de Bohr a_x (condition $k_{TF} < a_x^{-1}$), les paires se lient alors sous forme d'excitons indépendants les uns des autres vis-à-vis de l'interaction coulombienne. En revanche, au dessus de la densité critique (condition $k_{TF} > a_x^{-1}$), les paires forment un état collectif où les premiers voisins d'une charge écrantent le champ rayonné par elle, réduisant par là-même la portée de l'interaction coulombienne et autorisant des hautes densités de porteurs. La première phase excitonique est isolante (*gaz d'excitons* FE), alors que la seconde phase est métallique (*liquide électron-trou* EHL) aux basses températures. L'équilibre relatif à ces deux phases est du type liquide-gaz, le liquide électron-trou demeurant incompressible. Pour les hautes températures, comme nous le verrons plus loin en section 2.6.3, la phase condensée électron-trou passe continuellement d'un plasma haute densité à un gaz d'excitons basse densité lors d'une transition de type Mott. Cette transition a lieu pour une densité n_M telle que $k_{TF} \approx a_x^{-1}$, si bien que $n_M \approx (16a_x)^{-3} \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ dans le silicium.

Au cours de la transition entre le gaz d'excitons et le liquide, les particules élémentaires des deux phases passent de boson à fermion, c'est pourquoi on la qualifie aussi de *condensation de Fermi-Dirac*. La figure 2.2 schématise cette transition de phase.

d'un électron ou d'un trou peut être doublée du fait d'un meilleur écrantage de l'interaction coulombienne consécutive à la mobilité des porteurs.

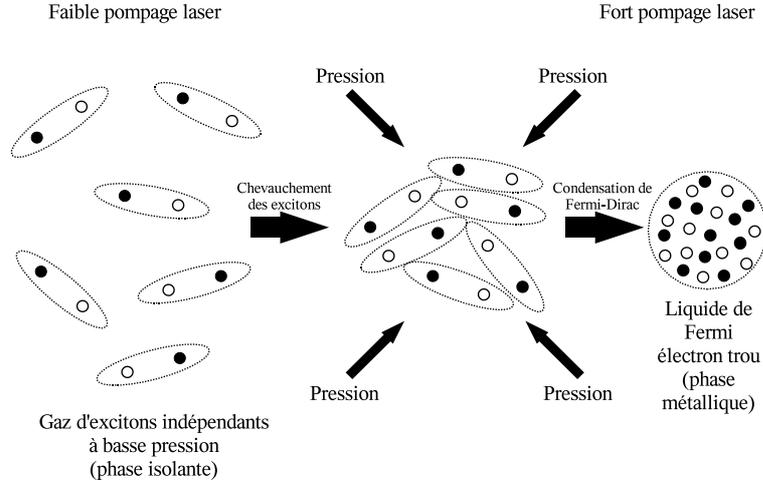


FIG. 2.2: Condensation de Fermi-Dirac des excitons en liquide d'électron-trou. En dessous d'une distance interparticulaire donnée, les excitons (bosons) perdent leur individualité pour former un état collectif d'électrons et de trous (fermions).

2.3 Niveau de Fermi du liquide électron-trou

Les excitons forment un gaz de Boltzman de particules libres (ou quasi libres) dont les principales grandeurs thermodynamiques découlent de la fonction de partition

$$Z = \int_0^{\infty} \mathcal{D}_{ex}(\epsilon) \exp[-(\epsilon - \epsilon_x)/k_B T] d\epsilon, \quad (2.3)$$

où $\mathcal{D}_{ex}(\epsilon)$ est la densité d'état des excitons, à savoir

$$\mathcal{D}_{ex}(\epsilon) = \frac{\nu_{ex} m_{ex}^{3/2} \sqrt{\epsilon}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}}, \quad (2.4)$$

avec m_{ex} masse d'un exciton et $\nu_{ex} = 24$ la dégénérescence de l'exciton.

Le liquide d'électron-trou peut être vu comme deux liquides de Fermi s'interpénétrant, l'un de trous, l'autre d'électrons. A la différence des bosons, deux électrons ou deux trous ne peuvent pas occuper le même état quantique (caractérisé par une énergie, un moment orbital, et un spin). Chacune des deux espèces de porteur va donc former des bandes ayant pour origine le minimum de la bande de conduction pour les électrons et le maximum de la bande de valence pour les trous. Celles-ci sont remplies jusqu'aux niveaux de Fermi E_{Fe} et E_{Fh} (voir figure 2.3).

Pour une bande de porteurs de masse m_p et de densité n_p , le niveau de Fermi s'écrit, à l'ordre 2 en T

$$E_F(n_p, T) = \frac{\hbar^2}{2m_p} (3\pi^2 n_p)^{2/3} - \frac{\pi^2 m_p (k_B T)^2}{6\hbar^2 (3\pi^2 n_p)^{2/3}}, \quad (2.5)$$

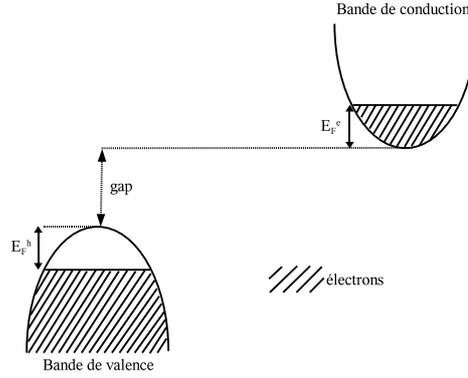


FIG. 2.3: Diagramme de bande du silicium simplifié à une bande de valence et à une bande de conduction dans des conditions de pompage optique fort (génération de liquide d'électron-trou).

où l'on a pris en compte la dégénérescence de spin des électrons et des trous ($g=2$). L'équation 1.2 donne la masse effective de densité d'état pour une bande que l'on doit utiliser dans l'équation 2.5. Pour une densité n de paires du liquide, n électrons sont répartis dans les 6 bandes de conduction et n trous dans les 2 bandes de valence. Ceci signifie que la densité de porteur à injecter dans 2.5 n'est pas n . Pour simplifier la structure de bande du semiconducteur à une bande de valence et une bande de conduction peuplés par n porteurs, il faut trouver la masse composite de l'électron m_e et du trou m_h en considérant qu'à l'équilibre thermodynamique le niveau de Fermi des bandes de conduction est identique ; il en est de même pour les bandes de valence. A $T=0K$, on écrit donc pour les électrons

$$E_F^e = \frac{\hbar^2}{2m_{de}} (3\pi^2 n_i)^{\frac{2}{3}} = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}, \text{ pour } i \text{ de } 1 \text{ à } 6, \text{ avec } \sum_{i=1}^6 n_i = n \quad (2.6)$$

et pour les trous

$$E_F^h = \frac{\hbar^2}{2m_{hL}} (3\pi^2 n_{hL})^{\frac{2}{3}} = \frac{\hbar^2}{2m_{hH}} (3\pi^2 n_{hH})^{\frac{2}{3}} = \frac{\hbar^2}{2m_h} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}, \text{ avec } n_{hL} + n_{hH} = n. \quad (2.7)$$

On obtient finalement :

$$m_e = \nu_e^{2/3} m_{de} \quad (2.8)$$

$$m_h = \left(m_{hH}^{3/2} + m_{hL}^{3/2} \right)^{2/3}, \quad (2.9)$$

ν_e étant la dégénérescence orbitale des électrons (6). Les valeurs numériques correspondantes sont $m_e = 1.08$ et $m_h = 0.55$ [21]. Les niveaux de Fermi pour chacune des deux espèces s'écrivent donc suivant 2.5 en prenant $n_p = n$ et $m_p = m_e$, $m_p = m_h$ pour les électrons et les trous respectivement. Le niveau de Fermi du liquide est $E_F = E_F^e + E_F^h$. Les densités en porteurs s'écrivent

$$n = n_e = n_h = \int_0^\infty \mathcal{D}_{e,h} f(\epsilon, E_F^{e,h}) d\epsilon, \quad (2.10)$$

où $\mathcal{D}_{e,h}$ et f sont les densités d'états (prenant en compte la dégénérescence de spin) et la fonction de Fermi respectivement. A T=0K, on trouve à partir de 2.10

$$n_0 = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e E_F^e}{\hbar^2} \right)^{3/2} = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_h E_F^h}{\hbar^2} \right)^{3/2}, \quad (2.11)$$

ce qui donne $m_e E_F^e = m_h E_F^h$. Finalement, nous avons⁵ :

$$E_F^e = \left(1 + \frac{m_e}{m_h} \right)^{-1} E_F. \quad (2.12)$$

2.4 Energies du liquide électron-trou

2.4.1 Energie cinétique

La condition de dégénérescence des porteurs du liquide est $k_B T \ll E_F$. Comme nous allons le voir dans la partie 2.5 sur l'état d'équilibre du liquide, on calcule que $E_F \approx 21$ meV. En pratique, cette condition est remplie pour des températures inférieures à 30K. L'énergie moyenne d'un gaz tridimensionnel d'électrons libres entièrement dégénéré (à 0K) est exactement égale à $\frac{3}{5} E_F$. Dans ce cas, on peut calculer l'énergie moyenne par paire électron-trou *sans considérer les interactions entre porteurs*, que l'on peut assimiler en mécanique classique à l'énergie cinétique E_{cin} . Nous avons

$$E_{cin} = \frac{3}{5} (E_F^e + E_F^h). \quad (2.13)$$

Il est plus commode d'exprimer les énergies et les distances en unités réduites (dans le but de simplifier les formules et de ramener les valeurs numériques à des nombres proches de l'unité). Ces unités sont le Rydberg et le rayon de Bohr de l'exciton (voir les équations 1.3 et 1.4). La densité n du liquide est alors exprimée en terme de distance moyenne interparticulaire r_s entre 2 paires électron-trou, exprimée en rayon de Bohr. Pour une distribution tridimensionnelle de porteurs, nous avons⁶

$$n = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi (r_s a_x)^3}. \quad (2.14)$$

A l'aide de 2.14, on peut réécrire 2.13 sous la forme

$$E_{cin}(r_s) = \frac{2.21}{r_s^2} \left(\frac{\mu_0}{m_e} + \frac{\mu_0}{m_h} \right). \quad (2.15)$$

⁵Comme nous le verrons dans la section 2.7 sur les équations des raies de luminescence, la largeur intrinsèque de la raie de luminescence du liquide dépend directement de son niveau de Fermi, et dans une moindre mesure de la température. La largeur intrinsèque de la raie de luminescence de l'exciton n'est due quant-à elle qu'à un peuplement thermique des niveaux des bosons, ce qui diffère notablement du liquide. La différence de largeur des raies des phases gazeuses et liquide est donc une conséquence directe de la nature quantique de la particule qui les compose (boson ou fermion).

⁶L'équation 2.14 ne signifie pas que les paires électron-trou gardent leur cohésion au sein du liquide. La valeur de r_s n'a pas de pertinence au niveau microscopique mais sert à décrire une grandeur macroscopique, la densité.

Dans le cas d'un semiconducteur ayant une structure de bande isotrope et des bandes de valence et de conduction non dégénérées, le terme entre parenthèses de 2.15 est égal à un. Comme $\mu_0 (m_e^{-1} + m_h^{-1}) \approx 0.34$, l'anisotropie et la dégénérescence des bandes dans le silicium et le germanium ont pour effet de diminuer l'énergie cinétique (voir le tableau 1.1). Ces deux dernières grandeurs ont donc un effet capital sur la stabilité du liquide, car, comme on le verra dans les sections suivantes, le terme cinétique intervient de manière déstabilisante sur le liquide.

2.4.2 Energie cinétique et énergie d'échange (Hartree-Fock)

Les interactions coulombiennes entre porteurs du même signe d'une part, et porteurs de signe opposé d'autre part, ont un très grand rôle sur l'énergie totale du liquide. Comme nous l'avons vu dans la section 2.2 sur la condensation de Fermi-Dirac, la portée de l'interaction coulombienne dans le liquide est telle que l'on doit considérer non plus un électron et un trou en interaction, mais une assemblée d'électrons et de trous en interaction mutuelle. Ce type de problème est connu sous le nom de problème à $2N$ -corps. Formellement, l'énergie fondamentale du liquide d'électron-trou et la fonction d'onde associée à $2N$ porteurs sont solution de l'équation de Schrödinger

$$H\Psi \left(\mathbf{r}_1^e, \mathbf{r}_2^e, \dots, \mathbf{r}_N^e, \mathbf{r}_1^h, \mathbf{r}_2^h, \dots, \mathbf{r}_N^h \right) = E\Psi \left(\mathbf{r}_1^e, \mathbf{r}_2^e, \dots, \mathbf{r}_N^e, \mathbf{r}_1^h, \mathbf{r}_2^h, \dots, \mathbf{r}_N^h \right), \text{ où} \quad (2.16)$$

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} - \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_j^2}{2m_h} - \sum_{i,j=1}^N \frac{e^2}{\kappa |\mathbf{r}_i^e - \mathbf{r}_j^h|} + \frac{1}{2} \sum_{(i \neq j)=1}^N \frac{e^2}{\kappa |\mathbf{r}_i^e - \mathbf{r}_j^e|} + \frac{1}{2} \sum_{(i \neq j)=1}^N \frac{e^2}{\kappa |\mathbf{r}_i^h - \mathbf{r}_j^h|}.$$

La fonction d'onde décrivant les $2N$ porteurs vérifie le principe d'exclusion de Pauli par son changement de signe quand deux particules sont échangées au sein du liquide :

$$\Psi \left(\mathbf{r}_1^e, \mathbf{r}_2^e, \dots, \mathbf{r}_i^e, \mathbf{r}_j^e, \dots, \mathbf{r}_N^e, \mathbf{r}_1^h, \mathbf{r}_2^h, \dots, \mathbf{r}_N^h \right) = -\Psi \left(\mathbf{r}_1^e, \mathbf{r}_2^e, \dots, \mathbf{r}_j^e, \mathbf{r}_i^e, \dots, \mathbf{r}_N^e, \mathbf{r}_1^h, \mathbf{r}_2^h, \dots, \mathbf{r}_N^h \right).$$

L'équation 2.16 n'a pas de solution analytique connue, vu le grand nombre de particules mises en jeu. L'approximation de Hartree-Fock permet de la résoudre par la construction d'une fonction d'onde Ψ_{HF} du liquide à partir d'une somme de produits de fonctions d'onde à un porteur. Elle est obtenue à partir du déterminant de Slater⁷ :

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} \Psi_1^e(\mathbf{r}_1^e) & \dots & \Psi_1^e(\mathbf{r}_N^e) \\ \vdots & & \vdots \\ \Psi_N^e(\mathbf{r}_1^e) & \dots & \Psi_N^e(\mathbf{r}_N^e) \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \Psi_1^h(\mathbf{r}_1^h) & \dots & \Psi_1^h(\mathbf{r}_N^h) \\ \vdots & & \vdots \\ \Psi_N^h(\mathbf{r}_1^h) & \dots & \Psi_N^h(\mathbf{r}_N^h) \end{vmatrix}, \quad (2.17)$$

⁷Le déterminant de Slater change de signe quand on échange deux colonnes, ce qui revient physiquement à échanger deux particules. La condition d'antisymétrie de Ψ_{HF} vis-à-vis de l'échange de particules est bien remplie.

où les $\Psi_i^{e,h}$ sont les fonctions d'onde à une particule, composées d'une partie spatiale et d'une partie de spin, orthonormales une à une. La fonction d'onde Ψ à $2N$ porteurs solution de 2.16 est telle que

$$\langle H \rangle_{\Psi} = \frac{\langle \Psi_{HF} | H | \Psi_{HF} \rangle}{\langle \Psi_{HF} | \Psi_{HF} \rangle}$$

soit minimum (H est donné par 2.16), cette valeur étant appelée énergie de Hartree-Fock E_{HF} . Elle représente la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle coulombienne d'interaction.

Pour simplifier, considérons une assemblée de N électrons en interaction coulombienne, de fonction d'onde monoélectronique $\Psi_i(\mathbf{r})$ (on ignore l'interaction de ces derniers avec le réseau ionique). Dans ce cas le Hamiltonien de 2.16 se réduit au premier et quatrième terme du membre de droite, de sorte que l'on a

$$\begin{aligned} \langle H \rangle_{\Psi} = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \int \Psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \Psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ & + \frac{e^2}{2\kappa} \sum_{i,j=1}^N \int \int \frac{|\Psi_i(\mathbf{r})|^2 |\Psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ & - \frac{e^2}{2\kappa} \sum_{i,j=1}^N \int \int \frac{\Psi_i^*(\mathbf{r}) \Psi_i(\mathbf{r}') \Psi_j^*(\mathbf{r}') \Psi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \delta_{S_i S_j} d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \end{aligned} \quad (2.18)$$

où S_i est le spin du i -ième électron et $\delta_{S_i S_j} = 1$ si $S_i = S_j$, 0 sinon. La minimisation de 2.18 par rapport aux Ψ_i donne un jeu de N équations de Schrödinger à un électron, connues sous le nom d'équations de Hartree-Fock

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \frac{e^2}{\kappa} \sum_{j=1}^N \int \frac{|\Psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] \Psi_i(\mathbf{r}) \\ - \frac{e^2}{\kappa} \sum_{j=1}^N \int \frac{\Psi_i(\mathbf{r}') \Psi_j^*(\mathbf{r}') \Psi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \delta_{S_i, S_j} d\mathbf{r}' = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.19)$$

Le premier terme de 2.19 entre crochets correspond à l'énergie cinétique du système d'électrons. Le deuxième terme entre crochets quant-à lui correspond à l'énergie coulombienne d'interaction de l'électron i en \mathbf{r} avec les $N - 1$ autres électrons, i étant fixe et non échangé (on se souvient que $|\Psi_j(\mathbf{r}')|^2$ donne la probabilité de présence en \mathbf{r}' de l'électron j). Ce terme est dit *terme direct*. Le troisième terme de 2.19 est du même type que le deuxième sauf que l'on échange successivement l'électron i avec les $N - 1$ autres, de sorte que l'énergie coulombienne issue de l'échange d'un électron i de spin S_i en \mathbf{r} et d'un autre électron j de spin S_j en \mathbf{r}' est nulle si $S_i \neq S_j$. Cette dernière énergie est appelée *énergie d'échange*.

Dans le cas d'un système de N électrons et de N trous, et si les fonctions d'onde à une particule sont représentées par des ondes planes, i. e. $\Psi_i(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}}{\sqrt{V}}$ \times fonction de spin, alors les termes directs issus

de 2.16 s'annulent, de sorte que l'énergie du liquide d'électron-trou, égale à son énergie Hartree-Fock, est la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie d'échange⁸.

Le terme total d'échange est la somme des énergies d'échange de chaque espèce (on néglige les termes d'échange entre les électrons et les trous). Il en est de même pour le terme cinétique. On peut donc réduire l'étude du liquide au calcul des énergies cinétique et d'échange de deux liquides d'électron et de trou distincts. De ce point de vue, le liquide électron-trou peut être considéré comme composé de deux liquides s'interpénétrant. Pour le gaz d'électrons on peut réécrire le Hamiltonien à l'aide des opérateurs de création $c_{\mathbf{k}\sigma}^+$ ou d'annihilation $c_{\mathbf{k}\sigma}$ d'un électron dans l'état (\mathbf{k}, σ) , où σ est le spin de l'électron (\uparrow ou \downarrow):

$$H = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}, \sigma}^+ c_{\mathbf{k}, \sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}, \mathbf{q}, \sigma, \sigma'} V_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}^+ c_{\mathbf{p}-\mathbf{q}, \sigma'}^+ c_{\mathbf{p}, \sigma'} c_{\mathbf{k}, \sigma}, \quad (2.20)$$

où $\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$ est l'énergie cinétique d'un électron de vecteur d'onde \mathbf{k} (\mathbf{k} est inclus dans la sphère de Fermi) et $V_{\mathbf{q}} = \frac{4\pi e^2}{\kappa q^2}$ la transformée de Fourier du potentiel coulombien non écranté. L'énergie de Hartree-Fock s'évalue à partir de $\langle 0 | H | 0 \rangle$, où $\langle 0 |$ est l'état fondamental totalement dégénéré du gaz. Après avoir isolé le terme cinétique, le terme de droite de 2.20 permet de retrouver le terme direct

$$E_{direct} = \langle 0 | \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}, \sigma, \sigma'} V_0 c_{\mathbf{k}, \sigma}^+ c_{\mathbf{p}, \sigma'}^+ c_{\mathbf{p}, \sigma'} c_{\mathbf{k}, \sigma} | 0 \rangle \quad (2.21)$$

et le terme d'échange

$$E_{échange} = \langle 0 | \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \sigma} V_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}^+ c_{\mathbf{k}, \sigma}^+ c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma} c_{\mathbf{k}, \sigma} | 0 \rangle, \quad (2.22)$$

avec $q \neq 0$. Vu que $c_{\mathbf{k}, \sigma}^+ c_{\mathbf{k}, \sigma} = n_{\mathbf{k}, \sigma}$ est l'opérateur donnant l'occupation de l'état (\mathbf{k}, σ) (1 s'il est occupé, 0 sinon⁹), les deux énergies précédentes peuvent être vues comme la somme d'un quantum d'énergie $V_{\mathbf{q}}$ mis en jeu lors de l'échange de l'état de deux électrons sous l'effet de la diffusion coulombienne (les deux particules devant avoir le même spin).

La figure 2.4(a) donne les diagrammes de diffusion coulombienne des électrons correspondant au terme direct avec $V_{\mathbf{q}=0}$. Physiquement, le terme direct correspond à l'énergie potentielle d'un électron plongé dans un *potentiel moyen constant* V_0 . La figure 2.4(b) donne les diagrammes de diffusion pour le terme d'échange. On voit, outre le fait que les électrons doivent appartenir à la sphère de Fermi, que la diffusion de deux électrons d'un état \mathbf{k} et \mathbf{p} à $\mathbf{k}+\mathbf{q}$ et $\mathbf{p}-\mathbf{q}$ respectivement peut être vue comme l'échange

⁸Pour un gaz d'électrons, l'équation 2.18 montre que le terme direct est positif du fait de la nature répulsive de l'interaction coulombienne entre porteurs du même signe. Le terme direct intervient donc de manière déstabilisante. Fort heureusement pour le liquide d'électron-trou, la neutralité électrique entraîne l'annulation du terme direct, lui conférant ainsi sa stabilité.

⁹Comme le liquide est considéré comme totalement dégénéré à 0K, on a $n_{\mathbf{k}, \sigma}=1$ pour $k < k_F$, 0 sinon, avec k_F vecteur d'onde de Fermi.

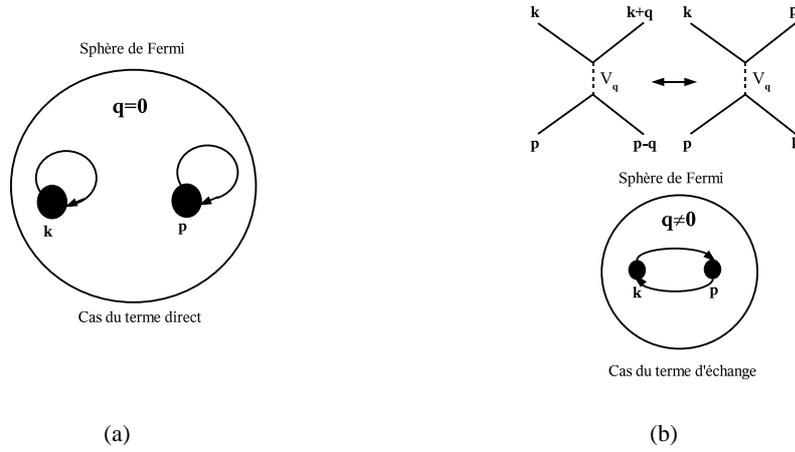


FIG. 2.4: Diagrammes de diffusion coulombienne pour (a) le terme direct ($V_{q=0}$) et (b) le terme d'échange ($V_{q \neq 0}$).

de ces deux électrons lorsque l'on calcule les termes de $\langle 0 | H | 0 \rangle$ avec q non nul. Le changement de variables $\mathbf{k} = \mathbf{p} - \mathbf{q}$ a été utilisé pour trouver l'équation 2.22. Les relations d'anticommuation sur les opérateurs de création et d'annihilation permettent d'écrire 2.22 sous la forme

$$E_{\text{échange}} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}, \sigma} V_{\mathbf{p}-\mathbf{k}} n_{\mathbf{p}, \sigma} n_{\mathbf{k}, \sigma},$$

où $k < k_F$ et $p < k_F$. Connaissant l'expression de V_k et en passant à la limite du continu, on a

$$\begin{aligned} E_{\text{échange}} &= -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}, \sigma} \frac{4\pi e^2}{\kappa} \frac{1}{|\mathbf{p} - \mathbf{k}|^2} \\ &= -\frac{0.916}{r_s} N, \end{aligned} \quad (2.23)$$

où N est le nombre d'électrons contenus dans un volume V^{10} . On trouve enfin l'expression de l'énergie de Hartree-Fock par paire pour un gaz d'électrons libres (on aurait le même résultat pour un gaz de trous libres)

$$E_{HF}(r_s) = \frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s}. \quad (2.24)$$

L'expression 2.24 n'est en fait valable que pour des semiconducteurs où les masses sont isotropes (la dégénérescence orbitale n'a pas été prise en compte). Dans le cas (bien plus compliqué) du silicium, la différence entre m_{el} et m_{et} d'une part, et m_{hH} et m_{hL} d'autre part rend l'évaluation de l'énergie d'échange 2.23 caduque. Combescot et Nozières [22] ont calculé l'énergie d'échange ϵ_x^e par électron dans le cas de ν_e bandes

$$\epsilon_x^e = -\frac{0.9163}{r_s} \frac{\Phi(\kappa)}{\nu_e^{1/3}}, \quad (2.25)$$

¹⁰Le terme au numérateur de 2.23 est rigoureusement égal à $\frac{3}{2} \left(\frac{9}{4\pi^2} \right)^{\frac{1}{3}}$.

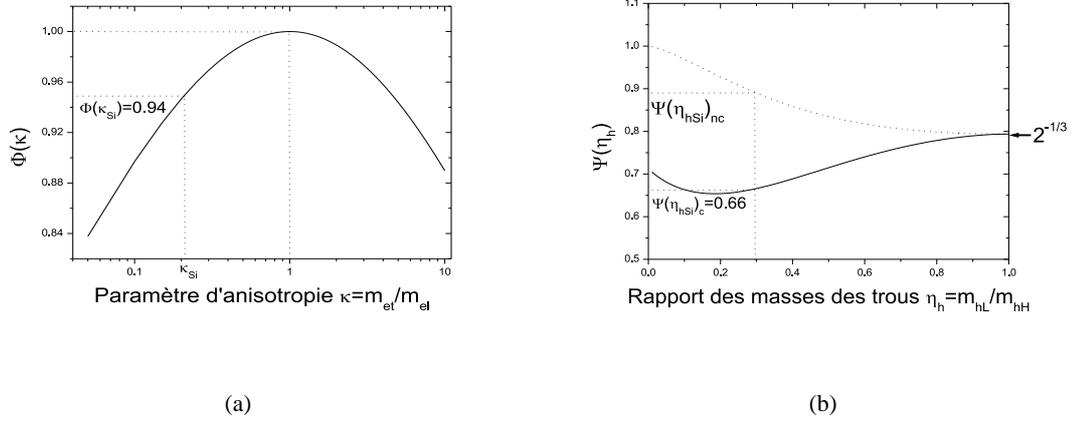


FIG. 2.5: (a) Fonction correctrice $\Phi(\kappa)$ pour l'énergie d'échange des électrons. Dans le cas $\kappa = 1$ (cas simple des masses isotropes), on retrouve l'expression 2.23, prenant en compte la dégénérescence des bandes d'électrons (facteur $6^{1/3}$). (b) Fonction correctrice $\Psi(\eta_h)$ pour l'énergie d'échange des trous : avec couplage des bandes de trous (traits pleins) et sans (pointillés). Si $\eta_h = 1$ ($m_{hH} = m_{hL}$), on retrouve également l'expression 2.23 prenant en compte la dégénérescence des bandes de trous (facteur $2^{1/3}$).

où $\kappa = m_{et}/m_{el}$ est une mesure de l'anisotropie d'une bande ellipsoïdale ($\kappa \approx 0.21$ pour le silicium) et Φ est de la forme

$$\Phi(x) = x^{1/6} \left(\frac{\sin^{-1} \sqrt{1-x}}{\sqrt{1-x}} u(1-x) + \frac{\sinh^{-1} \sqrt{x-1}}{\sqrt{x-1}} u(x-1) \right), \quad (2.26)$$

avec u , fonction de Heaviside, telle que $u(\theta \geq 0) = 1$, 0 sinon. La figure 2.5(a) donne un tracé de la fonction $\Phi(x)$ pour une large gamme d'anisotropie. Une conséquence de l'anisotropie des bandes dans le silicium est d'abaisser l'énergie d'échange de 6% par rapport au cas idéal de structure de bande isotrope, ce qui déstabilise un peu le liquide. Pour les trous, l'évaluation de l'énergie d'échange doit prendre en compte également le couplage entre les deux bandes de trous lourds et légers en $\mathbf{k} = 0$. Cette énergie s'écrit [22]

$$\epsilon_x^h = -\frac{0.9163}{r_s} \Psi(\eta_h), \quad (2.27)$$

où Ψ est une fonction dépendant du rapport des masses de trous légers et lourds, $\eta_h = m_{hL}/m_{hH}$. Si on néglige le couplage de ces deux bandes, on a

$$\Psi(\eta_h) = \frac{1 + \eta_h^2}{(1 + \eta_h^{3/2})^{4/3}}. \quad (2.28)$$

Dans le cas du silicium ($\eta_h = 0.29$), l'énergie d'échange est également abaissée comme on peut le voir sur la figure 2.5(b). Finalement, l'énergie de Hartree-Fock pour le liquide d'électron-trou s'écrit, en

prenant en compte la dégénérescence des bandes, l'anisotropie des bandes de conduction et le couplage des bandes de valence :

$$E_{HF}(r_s) = \frac{0.727}{r_s^2} - \frac{1.157}{r_s}. \quad (2.29)$$

2.4.3 Energie de corrélation

La méthode de Hartree-Fock n'est en fait qu'une approximation qui ne rend pas compte exactement de l'organisation microscopique prise par les porteurs. La valeur prise par le spin d'un électron ainsi que l'interaction coulombienne jouent un très grand rôle sur sa probabilité de présence autour de son voisin.

E. Wigner et F. Seitz [23] ont démontré que les propriétés de la fonction d'onde du gaz d'électrons (du type 2.17) dans l'approximation de Hartree-Fock entraîne que deux électrons de spin opposé séparés d'une distance r sont statistiquement indépendants (i. e. la probabilité de présence de ces deux électrons est indépendante de r) et que deux électrons de même spin, en raison du principe d'exclusion de Pauli, tendent à se repousser et à former un *trou d'échange*.

La fonction de corrélation de paire traduit la probabilité de trouver un électron de spin quelconque à une distance r d'un autre électron lui aussi de spin quelconque. Elle s'écrit $g_{ee}^{HFA}(r) = \frac{1}{2}(g_{\uparrow\uparrow}(r) + g_{\uparrow\downarrow}(r))$, où $g_{\uparrow\uparrow}$ et $g_{\uparrow\downarrow}$ sont respectivement les fonctions de corrélation de paire pour deux électrons de même spin et de spin opposé (voir la figure 2.6).

Les effets de l'interaction coulombienne sur l'organisation microscopique prise par les porteurs ont jusqu'à présent été oubliés. En effet, $g_{\uparrow\downarrow}$ est prise égale à un quel que soit r , ce qui, compte tenu de la répulsion coulombienne n'est pas correct et donne naissance près de l'électron situé en $r = 0$ à un *trou de corrélation*. Ceci a conduit E. Wigner à reconsidérer l'expression de sa fonction d'onde test Ψ du gaz d'électrons afin de prendre en compte les «corrélations statistiques entre les positions des électrons avec des spins antiparallèles» [24].

Le calcul précédent de l'énergie du gaz d'électrons ne fait pas intervenir de telles corrélations et prend en compte des configurations coûteuses énergétiquement. L'énergie de stabilisation (négative) résultant de la modification de la configuration électronique par l'interaction coulombienne est considérée comme une perturbation de l'état fondamental du liquide et est calculée au second ordre.

Cette énergie est appelée *énergie de corrélation*, et on a

$$E_{\text{corrélation}} = E_0 - E_{HF}, \quad (2.30)$$

où E_0 est l'énergie exacte du gaz d'électrons.

Le premier à calculer *exactement* l'énergie de corrélation pour un gaz d'électrons à haute densité fut M. Gell-Mann [25], s'inspirant de E. Wigner [24]. Il trouva

$$E_{\text{corrélation}} = 0.0622 \ln(r_s) - 0.096, \quad (2.31)$$

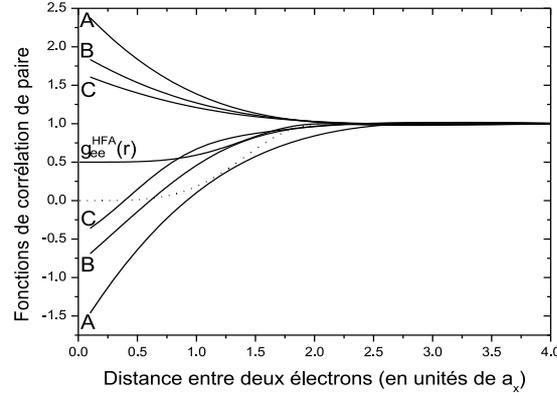


FIG. 2.6: Fonction de corrélation de paire totale $g_{ee}^{HFA}(r)$ (traits pleins) et fonction de corrélation de paire pour deux électrons de même spin $g_{\uparrow\uparrow}(r)$ (pointillés) dans un gaz d'électrons de densité $n=3.2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; fonctions de corrélation de paire totale électron-électron (courbes A, B, C inférieures) et électron-trou (courbes A, B, C supérieures) recalculées pour $\sigma_{Si} = m_e/m_h = 1.96$ dans le liquide électron-trou pour différentes densités : A= $0.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, B= $3.2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, C= $10 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; r est exprimé en rayon de Bohr excitonique a_x .

où l'énergie de corrélation et r_s sont exprimés en Rydberg Ry_e et rayon de Bohr a_e électronique respectivement ($Ry_e = e^2/2a_e$ et $a_e = \hbar^2/me^2$, avec m masse de l'électron libre).

Le cas du liquide d'électron-trou est plus délicat à traiter en raison de l'écrantage des trous. Les premières tentatives d'évaluation de l'énergie totale du liquide ont été faites par M. Inoue et E. Hanamura dans le cadre de la RPA [26], [27]. Dans le cas des hautes densités [26], l'énergie de corrélation du liquide s'écrit

$$E_{\text{corrélation}} = 0.497 \ln(r_s) - 0.33 \quad (2.32)$$

où $\sigma = m_e/m_h$ est pris égal à un. La fonction de corrélation de paire g_{ee}^{HFA} est également modifiée du fait de la présence des trous et donne ainsi une idée de la distribution spatiale des porteurs au sein du liquide.

On constate sur la figure 2.6 que la fonction de corrélation de paire électron-électron est négative pour les basses densités, ce qui, bien entendu, n'a pas de sens physique et provient d'une mauvaise description du système électron-trou dans ce cas-là. Pour les plus hautes densités, on constate que la fonction électron-trou est supérieure à un, à la différence de la fonction électron-électron. Ceci est bien cohérent avec l'écrantage du champ rayonné par l'électron par l'accumulation de trous autour de ce dernier.

Un calcul beaucoup plus complet de M. Combescot et P. Nozières incluant la structure de bande du silicium [22] donne des valeurs des énergies de Hartree-Fock et de corrélation très proches de celles

observées¹¹.

Des calculs numériques de P. Vashishta et R. K. Kalia [28], notés (VK) dans la suite, ont montré que la somme de l'énergie d'échange et de corrélation F_{xc} varie très peu en fonction des paramètres de structure de bande que sont l'anisotropie des bandes de conduction $\kappa = m_{et}/m_{el}$ et le rapport des masses électron-trou $\sigma = m_e/m_h$. Des régressions sur leurs calculs donnent

$$F_{xc}(r_s) = \frac{a + br_s}{c + dr_s + r_s^2}, \quad (2.33)$$

où F_{xc} est exprimée en rydberg excitonique (cf 1.3) et r_s en rayon de Bohr excitonique¹² (cf 1.4), avec $a=-4.8316$, $b=-5.0879$, $c=0.0152$ et $d=3.0426$. Cette formule est très utile et servira de base à de nombreux calculs ultérieurement.

2.4.4 Potentiel chimique et énergie de renormalisation du gap

L'énergie gagnée (ou perdue) par le système à N paires électron-trou lorsque celui-ci gagne (perd) une particule s'appelle potentiel chimique. Dans la représentation simplifiée du diagramme de bande (figure 2.7(a)) le potentiel chimique correspond à la différence d'énergie entre les niveaux les plus énergétiques des bandes d'électron et de trou et est noté μ'_{eh} (le prime dénotant une grandeur spectroscopique). Du point de vue du liquide seulement (c'est-à-dire en mettant à 0 le gap E_g et l'énergie du phonon $\hbar\omega_{ph}$), le potentiel chimique pour un système de N paires dans un volume V de liquide devient $\mu_{eh}(n) = E\left(\frac{N}{V}\right) - E\left(\frac{N-1}{V}\right)$, où E est l'énergie totale du système à N ou $N-1$ paires. En identifiant $E\left(\frac{N}{V}\right) = N\epsilon(n)$ à 0K à la somme de l'énergie cinétique, d'échange et de corrélation de N paires, on a

$$\begin{aligned} \mu_{eh}(n) &= \frac{\partial n\epsilon(n)}{\partial n} \\ &= \frac{\partial n\left(\frac{2}{5}E_F + F_{xc}\right)}{\partial n} \\ &= E_F + \frac{\partial nF_{xc}}{\partial n}, \end{aligned} \quad (2.34)$$

avec $\mu'_{eh} - E_g - \hbar\omega_{ph} = \mu_{eh}$.

La quantité $\partial(nF_{xc})/\partial n$ est négative et s'appelle énergie de renormalisation du gap ΔE_{BGR} dont la variation en fonction de la densité calculée dans l'approche (VK) est portée sur la figure 2.7(b). Cette énergie provenant des interactions coulombiennes a pour effet de diminuer l'écart énergétique entre les

¹¹La densité à l'équilibre est $n_o = 3.1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pour une énergie de liaison de 21 meV. Ces valeurs sont très proches de celles calculées dans le cadre du modèle abordé à la section 2.5.

¹²Cette relation est universelle et est indépendante de la structure de bande du semiconducteur. Pour l'appliquer à un liquide existant dans un autre matériau, il suffit d'exprimer les énergies et les distances en unités réduites des rydberg et rayon de Bohr excitoniques du semiconducteur en question.

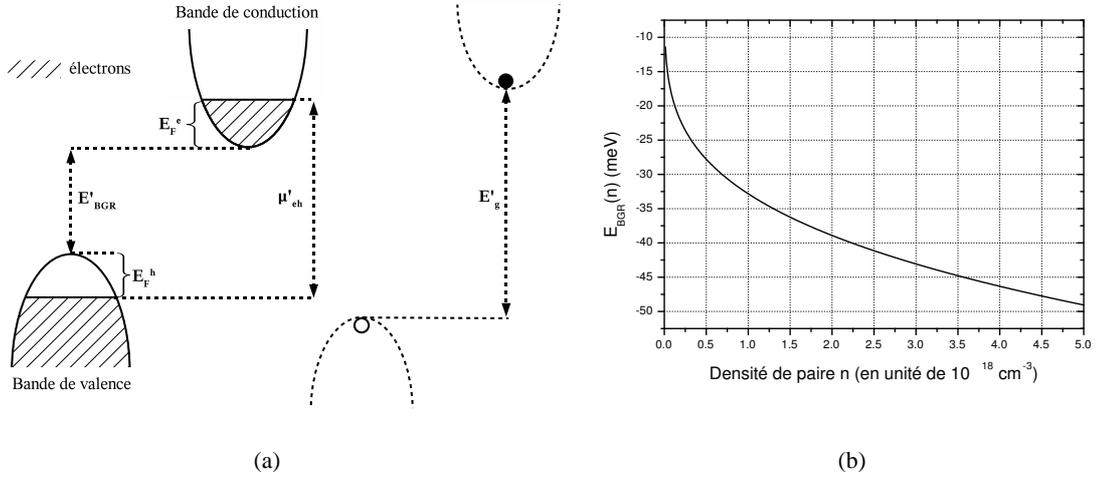


FIG. 2.7: (a) Diagramme de bande simplifié du silicium dans le cas de la génération de liquide électron-trou. Les primes dénotent des grandeurs spectroscopiques. Le diagramme en pointillés donne la structure de bande sentie par *une* paire non liée (l'énergie d'interaction coulombienne stabilisante donnant naissance à l'exciton a été négligée); (b) Energie de renormalisation du gap ΔE_{BGR} en fonction de la densité, calculée dans l'approche (VK) pour le silicium.

bandes d'électron et de trou (les valeurs numériques à l'équilibre trouvées selon les approches (CN) et (VK) sont reportées dans le tableau 2.1).

Le « gap renormalisé » E'_{BGR} , c'est-à-dire l'énergie du photon émis le moins énergétique (voir la figure 2.7(a)), sera égal à $E_g + \Delta E_{BGR} - \hbar\omega_{ph}$. La courbure des bandes est légèrement affectée par ce phénomène de renormalisation. Ceci a pour conséquence de modifier légèrement m_e et m_h (de l'ordre de 10%). Par la suite, nous ne tiendrons pas compte de cette petite variation en faisant l'approximation que le décalage des bandes est rigide, et nous garderons comme masse les masses définies en 2.8 et 2.9.

L'effet de la température sur l'énergie de renormalisation du gap est négligeable. L. M. Smith et J. P. Wolfe [29] reportent des variations de quelques meV tout au plus de cette énergie pour des températures fortes (environ 40K), et des densités faibles, que l'on n'atteint pratiquement jamais expérimentalement¹³.

¹³Cette quasi indépendance de ΔE_{BGR} avec T provient de celle de l'énergie d'échange et de corrélation. Ces deux dernières énergies liées à l'interaction coulombienne ont principalement pour effet d'introduire des excitations collectives, les plasmons, à haute énergie. Pour le silicium, aux densités observées, l'énergie du plasmon est d'environ 10 meV, ce qui, compte tenu des températures d'existence du liquide, ne permet pas de les exciter.

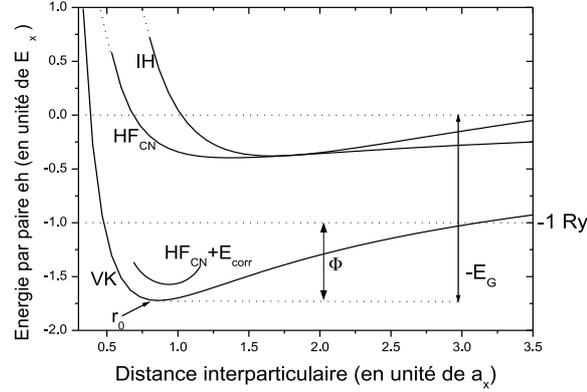


FIG. 2.8: Energies par paire électron-trou dans l'approche de Inoue et Hanamura (IH), de Combescot et Nozières (CN), et de Vashishta et Kalia (VK). La courbe HF_{CN} est l'énergie de Hartree-Fock calculée par CN en prenant en compte la structure de bande du silicium (rapport des masses des trous lourds et légers et rapport des masses longitudinales et transverses des électrons). La courbe $HF_{CN} + E_{corr}$ est l'énergie totale par paire prenant en compte l'énergie de corrélation.

2.5 Etat d'équilibre du liquide électron-trou

2.5.1 Equilibre à température nulle

L'équilibre thermodynamique impose que l'énergie libre d'une paire électron-trou doit être minimum. A température nulle, cette énergie libre est égale à l'énergie interne par paire, somme des énergies cinétique, d'échange et de corrélation :

$$F_{eh} = \frac{3}{5} (E_F^e + E_F^h) + E_{échange} + E_{corrélation}, \quad (2.35)$$

où les énergies d'échange et de corrélation sont celles mentionnées à la section 2.4.

L'énergie de liaison du liquide E_G est donnée par le minimum de la courbe $F_{eh}(r_s)$ à $T=0K$ et est atteinte pour la densité d'équilibre n_0 (ou pour une distance interparticulaire d'équilibre r_0). La différence entre l'énergie de liaison du liquide et l'énergie de liaison de l'exciton s'appelle *travail de sortie* et est noté Φ . Elle représente l'énergie à fournir à une paire électron-trou dans le liquide pour la placer dans la phase gazeuse excitonique environnante (se reporter à la section sur les diagrammes de phase 2.6).

La condition du minimum de l'énergie libre pour avoir une phase condensée stable n'est pas la seule au regard du mécanisme de condensation de Fermi-Dirac. En effet, si $|E_G| < |E_x|$, alors le liquide est instable vis-à-vis de la formation du gaz d'excitons et la phase condensée ne pourra pas se former.

Les énergies par paire calculées dans les approches de Inoue et Hanamura (IH), Combescot et No-

	n_0	r_0	$-E_G(n_0)$	Φ	χ	E_F^e	E_F^h	ΔE_{BGR}
CN	3.1	0.87	21	6.3	-	7.2	14.1	-43.4
VK	3.2	0.86	22.1	7.4	$5.8 \cdot 10^{-3}$	7.3	14.4	-43.8

TAB. 2.1: Variables du liquide eh à l'état fondamental. Toutes les énergies sont en meV, les densités en unité de 10^{18} cm^{-3} et les distances particulières en unité du rayon de Bohr excitonique a_x . La compressibilité χ est exprimée dans les unités légales SI (i. e. Pa^{-1}). Les niveaux de Fermi et les énergies de renormalisation du gap à l'équilibre sont calculés à partir de l'équation 2.5 à 0K (et 2.34 respectivement) et des densités n_0 du tableau.

zières (CN), et Vashishta et Kalia (VK) sont reportées sur la figure 2.8. On voit que l'état fondamental calculé par IH est instable vis-à-vis de l'exciton car dans cette méthode, l'énergie de corrélation est sous estimée. L'énergie de Hartree-Fock calculée par CN ne suffit pas elle aussi pour que le liquide soit stable. La stabilité est atteinte lorsque l'on rajoute l'énergie de corrélation, ce qui nous amène à conclure à la très grande importance de cette énergie dans les processus de stabilisation du liquide. Comme l'état fondamental calculé par (VK) se rapproche beaucoup de (CN), nous préférons utiliser l'expansion 2.33 qui présente l'immense avantage d'avoir une expression analytique simple, à la différence des calculs RPA de CN (qui sont rigoureux).

Le tableau 2.1 donne un comparatif des grandeurs de l'état d'équilibre (densité, niveau de Fermi¹⁴...) du liquide électron-trou dans le silicium obtenues avec les approches (CN) et (VK). Dans ce tableau, la compressibilité χ du liquide est $\chi^{-1} = n_0^3 \left(\frac{\partial^2 F_{eh}}{\partial n^2} \right)_{n=n_0}$ [28] et traduit la variation du volume du liquide sous l'effet de la pression. Pour les liquides usuels et à température ambiante, $\chi \approx 5 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$, ce qui est 7 ordres de grandeur inférieur à la valeur calculée pour le liquide eh, que l'on peut donc qualifier de liquide le plus compressible. Pour cette raison, on peut s'attendre à des écarts à l'équilibre sous l'effet de la pression beaucoup plus marqués que pour l'eau par exemple, la densité observée différant alors notablement de n_0 .

2.5.2 Equilibre à température non nulle. Transition liquide-plasma

A température non nulle, la condition d'équilibre thermodynamique du liquide est la même qu'à 0K et implique que l'énergie libre soit minimum. Cette énergie n'est plus égale simplement à l'énergie interne par paire du fait du désordre apparaissant avec la température et entraînant par la même une augmentation de l'entropie. En identifiant l'énergie interne à l'énergie libre à 0K, l'expression pour l'énergie libre à une température quelconque devient $F_{eh}(r_s, T) = F_{eh}(r_s, 0) - TS_{eh}(r_s, T)$ [30]. L'entropie S_{eh} du liquide électron-trou augmentant avec la température T ($S_{eh} > 0$), F_{eh} est alors une

¹⁴On voit que le niveau de Fermi des trous est bien inférieur à 40 meV qui est l'énergie de levée de dégénérescence de la bande splitt off décrite dans la section 1.1. Le non peuplement de cette bande est bien justifié.

fonction décroissante de T à densité fixée. Comme la capacité calorifique par paire est reliée à l'entropie par la relation $C_{eh}(r_s, T) = T (\partial S_{eh} / \partial T)_{r_s}$, alors l'énergie libre devient¹⁵

$$F_{eh}(r_s, T) = F_{eh}(r_s, 0) - T \int_0^T \frac{C_{eh}(r_s, T)}{T} dT. \quad (2.36)$$

La donnée de la capacité calorifique [31] permet de calculer au second ordre en T

$$F_{eh}(r_s, T) = F_{eh}(r_s, 0) - \frac{1}{2} \gamma(r_s) (k_B T)^2, \quad (2.37)$$

où le premier terme du membre de droite est donné par 2.35 et $\gamma(r_s) = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\pi}{3n(r_s)} \right)^{2/3} (m_e + m_h)$, avec $n(r_s)$ donné par 2.14 ($F_{eh}(r_s, T)$ est exprimée ici en unités non réduites du rydberg excitonique). La minimisation de l'énergie libre pour une température donnée permet de trouver la variation de la densité à l'équilibre en fonction de T. On trouve, suivant l'approche (VK), que

$$n(T) \approx n_0 - 2.3 \cdot 10^{-3} T^2, \quad (2.38)$$

où n_0 est exprimé en cm^{-3} . Cette dernière relation n'est valable qu'à basse température, là où l'évaporation des paires du liquide dans le milieu environnant sous forme d'excitons est négligeable (condition $k_B T \ll \Phi$).

A plus haute température, la phase liquide et la phase gazeuse excitonique coexistent (voir la section 2.6 sur les diagrammes de phase). La condition d'équilibre thermodynamique implique que le potentiel chimique d'une paire électron trou dans le liquide ait un minimum local¹⁶. La température pour laquelle il n'y a plus de minimum local est appelée température critique T_c et correspond à une densité critique n_c située sur le point d'inflexion de la courbe $\mu_{eh}(n)$. Le point (n_c, T_c) est obtenu pour

$$\left(\frac{\partial \mu_{eh}(n, T)}{\partial n} \right)_{n_c, T_c} = \left(\frac{\partial^2 \mu_{eh}(n, T)}{\partial n^2} \right)_{n_c, T_c} = 0. \quad (2.39)$$

Les valeurs des paramètres critiques calculés avec (VK) sont $n_c = 0.64 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et $T_c = 29.5 \text{ K}$.

Au delà de cette température les paires électron-trou ne constituent plus un liquide mais sont plus liées que l'exciton. Cette nouvelle phase est un gaz (plasma) d'électrons et de trous dont la densité se situe entre celle du liquide (considéré comme incompressible vis-à-vis de la nouvelle phase) et celle du gaz d'excitons. On l'appellera plasma d'électron-trou (EHP). L'énergie libre n'a plus de minimum local, ce qui a pour effet de rendre la densité du plasma très dépendante du niveau d'excitation laser.

La figure 2.9 reporte l'énergie libre et le potentiel chimique par paire en fonction de n pour des températures inférieures et supérieures à T_c . Le point d'inflexion de la courbe du potentiel chimique

¹⁵Cette approximation revient à décomposer l'énergie libre du liquide comme la somme de l'énergie libre d'un gaz de fermions sans interaction à température quelconque et de l'énergie d'échange et de corrélation de ceux-ci à température nulle (on se souvient en effet que $k_B T \ll \hbar \omega_p$, avec ω_p fréquence plasmon).

¹⁶On verra dans la section 2.6 que cette condition est dictée par la construction de Maxwell du diagramme de phase.

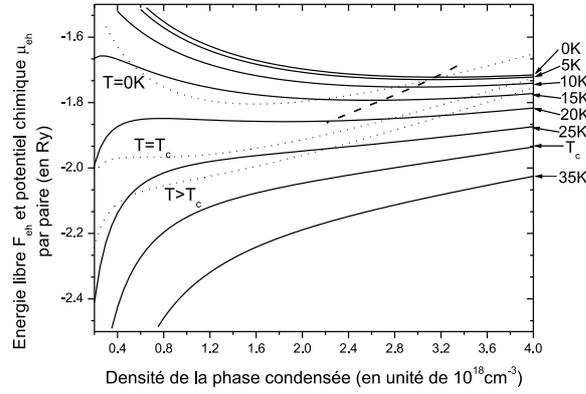


FIG. 2.9: Energie libre F_{eh} et potentiel chimique μ_{eh} en fonction de la densité de paire n pour une température donnée (trait plein et pointillés respectivement). Les pointillés en trait fort interceptent le minimum de la courbe donnant l'énergie libre pour les basses températures.

apparaît à T_c . La courbe en gros pointillés donne la variation du minimum de l'énergie libre en fonction de T donné par 2.38 dans le domaine des basses températures. Pour $T = T_c$ la relation 2.38 donne $n=1.2 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$, valeur deux fois supérieure à n_c . Cette différence s'explique par le fait que 2.38 n'est valable qu'à basse température. En effet, la pression P_{liq} exercée par le liquide sur le gaz d'excitons est nulle aux basses températures car l'évaporation de porteurs en dehors du liquide est négligeable. Cette pression s'écrit $P_{liq} = n^2 \partial F(n, T) / \partial n$, ce qui nous permet de conclure que la minimisation de F , valable aux basses températures pour déterminer la densité d'équilibre, ne l'est plus près du point critique où la pression exercée par le gaz d'excitons est grande. Une description aux hautes températures du système électron-trou peut être faite grâce à la donnée du potentiel chimique par paire, ce que nous allons voir dans la section suivante.

2.6 Diagramme de phase du liquide électron-trou

2.6.1 Structure du liquide et du gaz

Dans toute la partie précédente, nous avons négligé les effets de surface sur le liquide que l'on rencontre nécessairement dans les systèmes réels. Le coût énergétique par unité de surface associé à cette discontinuité est l'énergie superficielle σ . Les paires e-h ne condenseront donc pas sous la forme d'une phase uniformément étendue cotoyant une phase d'excitons s'étendant à l'infini.

Comme pour les liquides classiques, les condensats d'électrons et de trous formeront des complexes dont le volume V et le nombre de particules N s'ajusteront de façon à rendre minimum l'énergie libre du

complexe, somme de l'énergie volumique (approximativement égale à $Vn_0 | E_G(n_0) |$) et de l'énergie de surface E_S (égale à $4\pi R^2\sigma$, où $R = (3V/4\pi)^{1/3}$).

Le liquide électron-trou et le gaz d'excitons se comportent de ce point de vue d'une manière tout à fait analogue à un nuage dans l'atmosphère, comprenant des gouttelettes d'eau en équilibre thermodynamique avec un gaz de vapeur d'eau. On peut citer l'expérience de Pokrovskii et Svistunova [32] qui a montré qu'un rayonnement sonde infra-rouge dirigé sur un échantillon de silicium excité optiquement était diffusé par un nuage de gouttelettes de liquide électron-trou. La courbe donnant l'intensité diffusée en fonction de l'angle permet de remonter au rayon r_0 des gouttelettes et donne dans le cas du germanium $r_0 \approx 5\mu\text{m}$.

Des dimensions inférieures sont attendues pour le silicium. Cependant, le rapport prévu entre l'énergie superficielle et l'énergie volumique dans les gouttes qui ont mûri est très faible, de l'ordre de 1% pour un rayon de $0.1\mu\text{m}$ [9]. Nous nous attendons donc à commencer à voir l'influence de l'énergie de surface d'une goutte de liquide sur l'énergie moyenne par paire lorsque le rayon devient inférieur à la valeur précédente, le situant dans la gamme des 10-100 nanomètres.

Si l'on considère le profil du potentiel d'une goutte (voir figure 2.10), une goutte de rayon r_0 peut être vue comme une boîte «quantique» sphérique de gap E'_{BGR} et de rayon également r_0 , plongée dans une matrice de semiconducteur (en l'occurrence ici le silicium massif) offrant une barrière de hauteur $E_F^e + \Phi_e$ et $E_F^h + \Phi_h$ pour les électrons et les trous respectivement. Les termes Φ_e et Φ_h représentent les travaux de sortie des porteurs de cette «boîte», que l'on peut approximer par $\Phi/2$. Les gouttes observées dans le silicium massif ne sont pas dans un régime de confinement quantique vus les diamètres observés, de l'ordre du micron ou du dixième de micron. Le terme de boîte quantique est donc ici très imagé mais sera utilisé lors de l'étude des puits quantiques (chapitre 3). Ce phénomène pourrait être qualifié d'«autopiégeage» consécutif aux phénomènes de renormalisation à N-corps.

Une description plus complète du système e-h doit prendre en compte la durée de vie d'une paire au sein de la goutte et l'évaporation de porteurs sous la forme d'excitons¹⁷. Cette évaporation est gouvernée par la valeur du travail de sortie Φ . Dans le cas où l'on fixe la durée de vie des porteurs à l'infini, on peut montrer [9] que le rayon de Kelvin R^* au delà duquel une goutte de densité n_0 devient stable est $R^* = 2\sigma / [n_0 k_B T \ln(P/P_\infty)]$, où P est la pression du gaz d'excitons dans le système réel et P_∞ la pression du gaz d'excitons en équilibre avec une goutte de rayon infini. En prenant comme valeur $\sigma(T) \approx 2 \cdot 10^{13} (1 - T^2/T_c^2) \text{ eV m}^{-2}$ [33] et $\ln(P/P_\infty) \approx 1$, on trouve $R^* \approx 28\text{nm}$ à $T \approx 5\text{K}$. La barrière d'énergie libre à franchir par la goutte pour dépasser le rayon de Kelvin est dans ce cas de l'ordre de 60meV . La nucléation homogène est alors très peu probable, c'est pourquoi il n'est pas déraisonnable

¹⁷A basse température, le milieu extérieur à la goutte est essentiellement constitué d'excitons, et dans une moindre mesure de biexcitons et de porteurs libres. Ceci n'est plus vérifié près de la température critique où les excitons s'ionisent en masse.

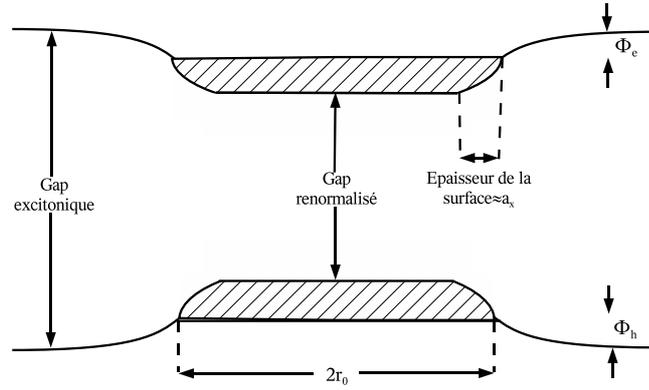


FIG. 2.10: Représentation des bandes d'énergie dans (zone hachurée) et à l'extérieur d'une goutte.

de penser que les processus hétérogènes jouent un rôle très important dans la création du liquide. Les impuretés, les imperfections du réseau ainsi que les fluctuations de potentiel aux interfaces sont alors autant de sites possibles de nucléation.

Les effets liés à la durée de vie finie interviennent de manière déstabilisante dans le processus de condensation du liquide [34]. Ces phénomènes sont d'autant plus marqués dans le silicium que la durée de vie des porteurs est gouvernée par les recombinaisons non radiatives Auger, dont on peut estimer les temps caractéristiques τ_A à environ 300ns pour $T=2K$. Les durées de vie radiative et de recombinaison par des pièges sont quant-à-elles beaucoup plus longues [35] et n'ont que peu de poids sur la durée de vie d'une paire électron-trou.

Tous les arguments précédents conduisent à considérer différentes méthodes pour la construction des diagrammes de phase suivant les conditions de température et les vitesses de recombinaison.

2.6.2 Regime basse température

A basse température, le gaz en équilibre avec le liquide est composé très majoritairement d'excitons. La condition d'équilibre thermodynamique impose l'égalité des potentiels chimiques et des pressions des deux phases. Ceci nous permet de trouver la variation de la densité du gaz d'excitons

$$n_{ex}(T) = \nu_{ex} \left(\frac{\mu_0 k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{\Phi}{k_B T} - \frac{1}{2} \gamma k_B T \right], \quad (2.40)$$

où γ est la même fonction que dans 2.37. Dans la mesure où l'évaporation de porteurs à partir du liquide est très faible (ce qui sera considéré comme vérifié pour $T \leq 5K$), la variation de la densité dans la phase liquide ρ_{sp} est très bien approximée par la condition de minimisation de l'énergie libre du liquide sans coexistence avec la phase excitonique (équation 2.38).

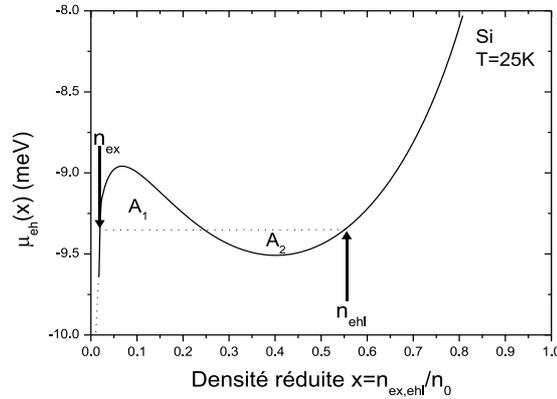


FIG. 2.11: Potentiel chimique par paire électron-trou dans le silicium à 25K (ce potentiel a été obtenu dans le cadre d'un modèle d'Ising sur un réseau cubique). La construction de Maxwell implique que les aires A_1 et A_2 soient égales.

2.6.3 Regime haute température

A plus haute température, le gaz commence à se dissocier en porteurs libres si bien que la condition d'égalité entre le potentiel chimique du liquide et des excitons est caduque. Il en est de même pour la méthode de détermination de la densité de la phase liquide par minimisation de l'énergie libre¹⁸.

Méthode du potentiel du plasma

La méthode par construction de Maxwell (voir la figure 2.11) permet de trouver les densités d'équilibre pour le domaine des hautes températures. Il faut connaître l'expression du potentiel chimique décrivant à lui seul le système e-h (les électrons et les trous étant indifféremment dans l'une quelconque des deux phases). Les deux phases en coexistence auront des densités données par l'intersection entre la droite et la courbe $\mu(n)$, avec la condition que les aires A_1 et A_2 soient égales. Afin de déterminer l'allure du potentiel, on peut faire l'approximation que près de la transition liquide-plasma, le potentiel du gaz d'excitons est très bien représenté par le potentiel du plasma e-h, car ceux-ci sont très ionisés [30]. Ce potentiel μ_{eh} , comme pour le cas de la température nulle, est donné par $\mu_{eh}(n) = \partial n F(n, T) / \partial n$, où $F(n, T)$ est donnée par 2.37 et n est la densité de la phase. La figure 2.12(a) donne un diagramme de phase calculé par construction de Maxwell en utilisant ce potentiel. Il est important de noter qu'en raison des arguments donnés sur la validité du potentiel, ce diagramme n'est utilisable que près du point critique.

¹⁸On peut remarquer sur la figure 2.9 que l'énergie libre n'a plus de minimum en fonction de la densité au delà d'une température seuil elle-même inférieure à la température critique calculée suivant les critères 2.39.

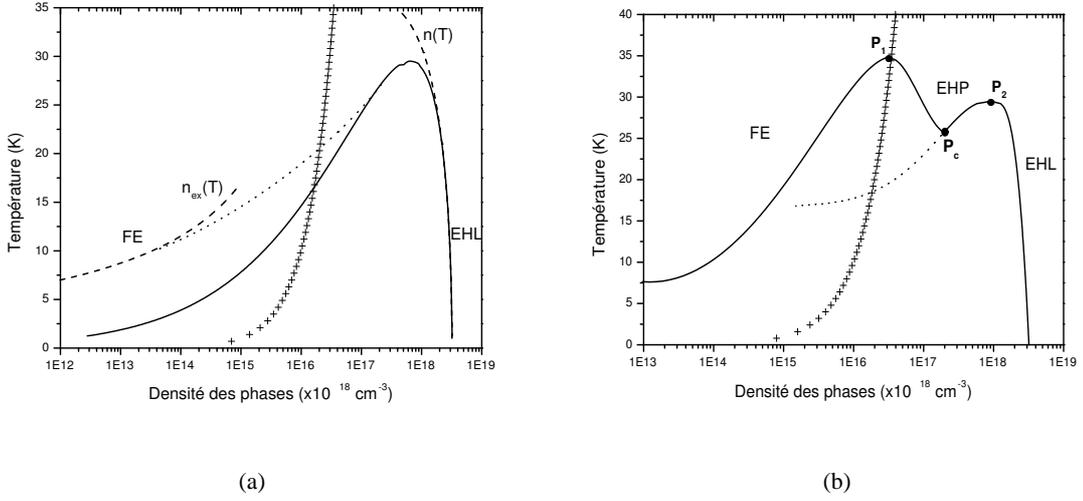


FIG. 2.12: (a) Diagramme de phase calculé par construction de Maxwell en utilisant le potentiel chimique du plasma (trait plein) et les expressions à basse température de n_{ex} 2.40 et de ρ_{sp} 2.38 (tirets) ; la variation en fonction de la température de la densité de Mott est symbolisée par la ligne +. (b) Diagramme de phase supposé à deux points critiques où P_1 est le point critique associé à la transition de Mott métal-isolant et P_2 le point critique associé à la transition liquide-gaz. P_c est le point triple.

Le domaine situé sous la courbe en trait plein reportée sur la figure 2.12(a) est un domaine où les densités sont interdites. Dans le cas d'un système fermé contenant N paires e-h, les densités des phases à l'équilibre thermodynamique sont données à une température T par l'intersection de la droite d'équation $y = T$ avec la ligne de coexistence. Dans le cas où le système est ouvert, la phase gazeuse est libre de se détendre dans le reste du volume du semiconducteur, le liquide restant à la densité donnée par le diagramme de phase et servant de réservoir pour les excitons. La densité maximum du gaz d'excitons est alors celle calculée dans le cas du système fermé.

A ce stade de la description du diagramme de phase, il est très important de noter que la transition de Mott métal-isolant entre un gaz d'excitons et un plasma *n'est pas* semblable à la transition liquide-gaz entre le gaz d'excitons et le liquide. On peut remarquer sur la figure 2.12(a) que le plan (T,n) est séparé par la ligne de transition de Mott (symbolisée par les +) et que celle-ci ne coupe pas la ligne de coexistence gaz-liquide au point critique gaz-liquide. La densité de Mott n_M s'écrit à température non nulle [36] $n_M(T) = k_B T / 16\pi E_x a_x^3 \approx 9.92 \cdot 10^{14} T$ (cm⁻³).

A très basse température, l'équilibre thermodynamique entre le liquide et le gaz d'excitons est piloté par la différence d'énergie entre les porteurs dans chacune des phases. L'état des porteurs présents dans le liquide peut être alors vu comme «gelé» vis-à-vis de l'interaction coulombienne du fait de l'incompressibilité de cette phase, tout comme celui des porteurs dans la phase excitonique liés une fois pour toute sous forme d'excitons et n'étant pas en interaction avec les porteurs du liquide. Ceci est d'autant

plus justifié que la densité de Mott est très différente de celle des phases liquides et gazeuses en dessous de la courbe de coexistence liquide-gaz.

Quand la température augmente jusqu'à la température de transition liquide-plasma, les excitons se trouvent sous la forme d'un plasma fortement ionisé consécutif à une transition de Mott de type métal-isolant. Dans ce domaine de température et de densité, les gaz de porteurs sont libres de se trouver à des distances interparticulaires où l'interaction coulombienne détermine l'état lié ou non lié d'une paire. Ceci signifie que le long de la courbe de coexistence liquide-gaz et du côté basse densité, les excitons subissent une transition isolant- métal d'une manière continue ou discontinue. Dans le dernier cas, ceci implique un deuxième type de séparation de phase correspondant à une transition de Mott entre un gaz d'excitons et un plasma.

Le deuxième point critique correspondant (voir figure 2.12(b)) doit être située non loin de la densité de Mott dans une région où coexistent un plasma faiblement ionisé (du côté basse densité), et un plasma fortement ionisé (du côté des hautes densités).

Le premier point critique liquide-gaz déjà connu sera quant-à lui dans une région où coexistent un plasma e-h métallique et un liquide e-h métallique.

Cette remarque a conduit de nombreux auteurs [37] [38] à modifier le diagramme de phase du système e-h que l'on peut voir reporté sur la figure 2.12(b). On peut y voir le point triple où coexistent le gaz d'excitons, le liquide et le plasma basse densité.

L. M. Smith [29] a reporté l'existence de ce point triple dans le silicium à 18.5K et du second point critique de la transition métal-isolant à $45 \pm 5K$. Une estimation de la seconde température critique a été faite par I. Balslev [38] et donne $k_B T_c = \alpha E_x / 2$, avec $\alpha \approx 1/2$, soit $T_c = 42.5K$, ce qui est en bon accord avec le résultat précédent. Il convient toutefois de rester prudent sur l'existence de ce point critique à haute température car très peu de travaux ont été effectués à son sujet.

Méthode des gouttelettes

Reinecke et Ying [33] ont proposé un modèle basé sur la fluctuation de la taille des gouttes utilisé dans la théorie des transitions de phase. Ce modèle s'affranchit de la connaissance du potentiel du plasma, faux aux basses températures et aux basses densités de paires (ce potentiel doit dans ce cas être égal au potentiel des excitons). La densité de la phase liquide ρ_L est reliée à la densité de la phase gazeuse et à la densité du liquide de Fermi 2.38 ρ_{sp} par $\rho_L(T) + \rho_G(T) = \rho_{sp}(T)$. A la transition liquide-plasma $\rho_c = \frac{1}{2}\rho_{sp}(T_c)$. Le diagramme de phase peut être calculé à partir de l'expression

$$\rho_L(T) = \rho_{sp}(T) - \frac{\rho_c}{\zeta(\tau - 1)} \sum_{n=1}^{\infty} n \exp(-[\sigma(T) an^\alpha + k_B T \tau \ln(n)] / k_B T), \quad (2.41)$$

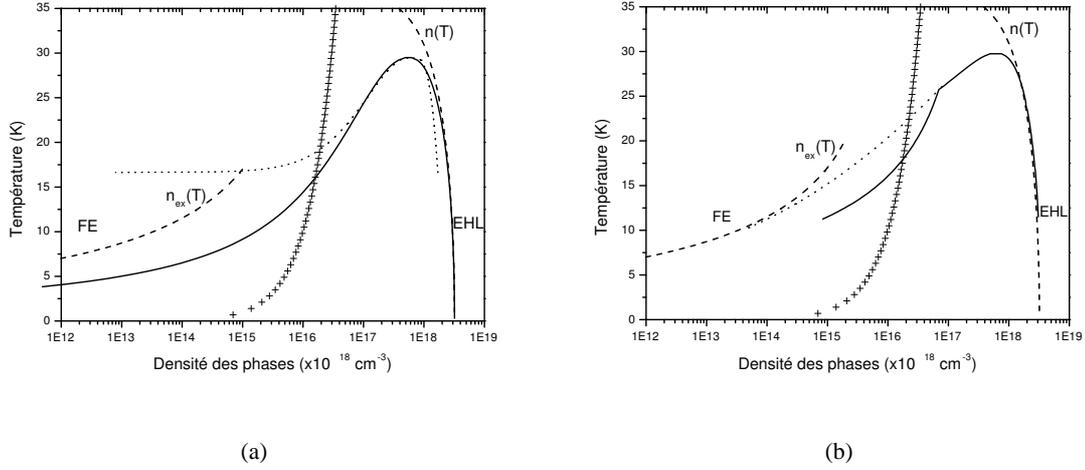


FIG. 2.13: (a) Diagramme de phase calculé par la méthode des gouttelettes (trait plein) et par la loi des états correspondants de Guggenheim (pointillés), à partir de la donnée des température et densité critiques (VK). (b) Diagramme de phase calculé avec un modèle d'Ising sur réseau cubique (le nombre de coordination est 6).

avec an^α , surface d'une goutte contenant n paires e-h ($a = (36\pi/n_0^2)^{1/3}$ et $\alpha = 2/3$), ζ la fonction zeta de Riemann, et $\sigma(T) \approx 2 \cdot 10^{13} (1 - T^2/T_c^2)$ eV m⁻² [33] l'énergie de surface. Cette dernière grandeur s'annule à la transition liquide-plasma, ce qui physiquement a un sens puisqu'à ce point les gouttelettes s'évaporent complètement. La valeur de τ pour laquelle $\rho(T_c) = n_c$ est trouvée égale à 2.2 (n_c et T_c étant les densités et températures critiques (VK)). La figure 2.13(a) reporte un diagramme de phase calculé grâce à la méthode des «gouttelettes», plus précise que la précédente sur une large gamme de température.

Méthode du champ moyen (Ising)

Une façon très originale de traiter le liquide électron-trou est de l'assimiler à un cristal dont les noeuds sont occupés par un électron, un trou, ou une lacune. Les interactions sont limitées aux premiers voisins et traitées dans le cadre d'un modèle de champ moyen. Ceci permet d'établir l'expression d'un Hamiltonien à partir duquel se calcule le potentiel chimique du plasma (on pourra se référer à l'annexe B pour plus de détails). Droz et Combescot [39] trouvent comme expression pour ce potentiel chimique

$$\mu_{eh}(m, x, T) = Ax^{2/3} - k_B T \ln \frac{2(1-x)}{x} - k_B T \ln \left[\cosh \frac{6mJ(x)}{k_B T} \right], \quad \text{où} \quad (2.42)$$

$$m = x \tanh(6mJ(x)/k_B T). \quad (2.43)$$

Dans ces dernières expressions, x est la densité de la phase liquide ou gazeuse réduite de la densité du liquide à 0K. Le potentiel fait apparaître le terme cinétique ($Ax^{2/3}$) et l'énergie d'interaction électrosta-

tique $J(x)$ ayant la forme d'un potentiel écranté en $J \exp[-\alpha(x^{1/6} - 1)]$.

Le diagramme de phase est calculé par construction de Maxwell grâce à 2.42 et 2.43. Le diagramme obtenu par cette méthode pour le germanium avec des paramètres A , J , et α ajustés est en excellent accord avec l'expérience [40]. On peut noter que A et J sont du même ordre de grandeur que la température de transition liquide-plasma.

La figure 2.13(b) donne le diagramme de phase que nous avons calculé pour le silicium avec comme paramètres $A = 91.2K$, $J = 38K$, et $\alpha = 3.5$ (ces valeurs sont ajustées de façon à faire coïncider la température critique avec la température (VK)). Nous utiliserons ce modèle pour calculer le diagramme de phase à deux dimensions.

Méthode des états correspondants de Guggenheim

De nombreux auteurs ont mis en avant la ressemblance des diagrammes de phase observés aux hautes températures avec les diagrammes calculés par Guggenheim [41] pour certains éléments (Ne, Kr, O₂...) à partir du principe des états correspondants. Ce principe stipule que les gaz d'une même famille dont le potentiel d'interaction intermoléculaire est de la forme $\epsilon(r) = \epsilon_0 \Phi(r/r_0)$, où ϵ_0 et r_0 dépendent du gaz et Φ une fonction «universelle» ont la même équation d'état en variable réduite. En conséquence, il est possible de retrouver le diagramme de phase d'un gaz à partir de la connaissance des deux formules empiriques $\frac{\rho_l(T)}{\rho_c} = f\left(\frac{T}{T_c}\right)$ et $\frac{\rho_g(T)}{\rho_c} = g\left(\frac{T}{T_c}\right)$ donnant les densités du liquide et du gaz réduites de la densité critique en fonction de la température réduite de la température critique.

Nous avons [41]

$$\begin{aligned} \frac{\rho_l}{\rho_c} &= 1 + \frac{3}{4} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) + \frac{7}{4} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\frac{1}{3}}, \\ \frac{\rho_g}{\rho_c} &= 1 + \frac{3}{4} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) - \frac{7}{4} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\frac{1}{3}}. \end{aligned} \quad (2.44)$$

Le potentiel ressenti par les atomes de gaz rare est de type Lennard-Jones, mais son allure précise pour les petits r n'a pas d'influence sur leurs propriétés microscopiques [41], c'est pourquoi il n'est pas déraisonnable de penser que le potentiel par paire e-h calculé dans la section 2.5 implique un diagramme de phase voisin de celui calculé grâce aux équations 2.44 (on voit sur la figure 2.8 que l'allure du potentiel pour une paire e-h est bien celle d'un potentiel de type Lennard-Jones).

Cette loi des états correspondants n'est valide que dans la limite classique, ce qui est partiellement vérifié par le système électron-trou au voisinage de la température de transition. On peut voir sur la figure 2.13(a) que la limite de coexistence liquide-gaz donnée par la loi des états correspondants avec ρ_c et T_c densité et températures critiques (VK) est très proche de celle calculée par la méthode des gouttelettes. A basse température on observe une divergence dans les densités calculées provenant du

dépassement de la limite de validité de 2.44.

2.6.4 Effets liés à la durée de vie finie des porteurs

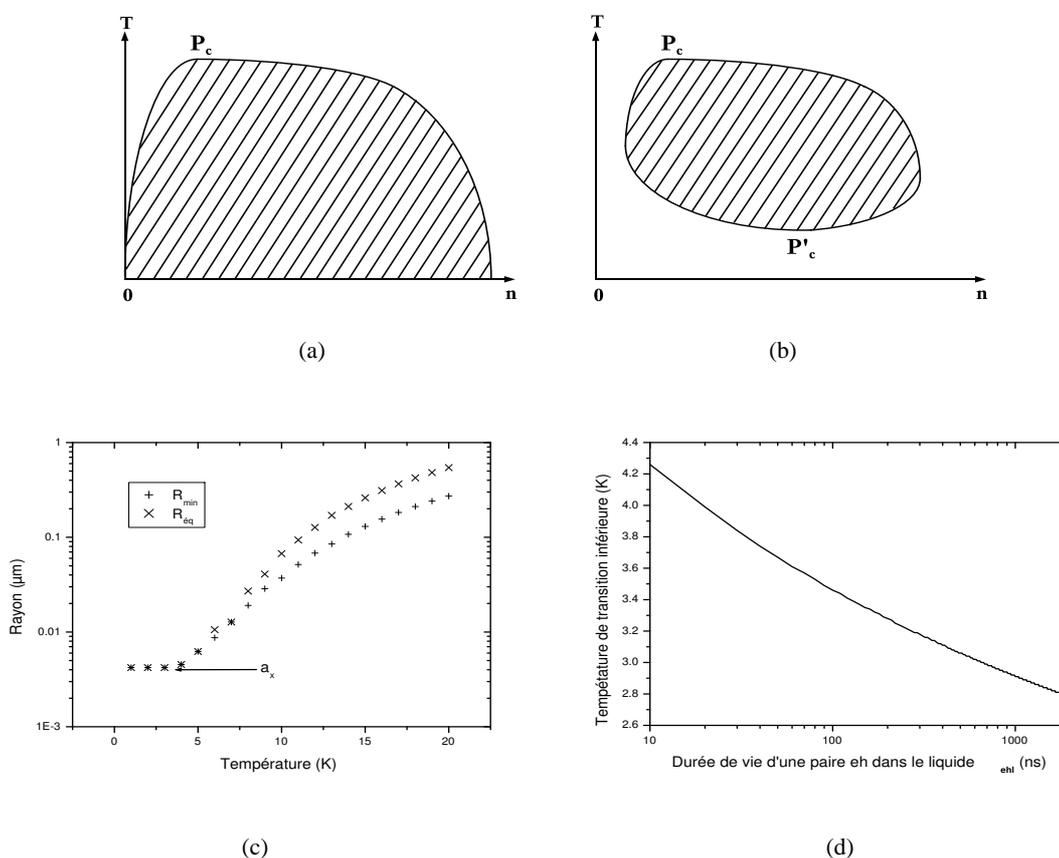


FIG. 2.14: (a) Diagramme de phase du système électron-trou pour une durée de vie τ_n infinie ; (b) Diagramme de phase du système électron-trou pour une durée de vie τ_n finie ; (c) Rayon minimum de stabilité et rayon d'équilibre de la goutte en fonction de la température ; (d) Température critique inférieure au point critique basse température P'_c en fonction de τ_n .

La longue durée de vie des porteurs dans le silicium résultant de la nature indirecte du gap autorise des densités suffisamment grandes en excitons pour permettre leur condensation de Fermi-Dirac en liquide électron-trou. Cette propriété du semiconducteur est en revanche gênante dès qu'il s'agit d'observer le signal infra-rouge réémis par l'annihilation des paires car à haute densité celles-ci se recombinent très majoritairement par processus non radiatif Auger, qui réduit la durée de vie des porteurs. L'état d'équilibre thermodynamique où l'on avait implicitement supposé une durée de vie infinie des porteurs sera donc d'autant plus affecté que la durée de vie sera courte.

Une façon de prendre en compte ces effets transitoires dans les équations de l'équilibre thermodynamique d'un gaz de particules est d'inclure un terme supplémentaire dépendant de la durée de vie des porteurs dans le potentiel chimique du plasma. M. Combescot [34], s'inspirant de R. Silver [42] proposa

un pseudo-potentiel chimique $\tilde{\mu}_{eh}$ pour une goutte contenant n paires eh

$$\tilde{\mu}_{eh}(n, T) = k_B T \ln \left[\exp \left(\frac{-\Psi_\infty + sn^{-1/3}}{k_B T} \right) + tn^{1/3} \right], \quad (2.45)$$

où $t = (aT^2\tau_n)^{-1}$. Le terme s dépend de la tension superficielle et a est une grandeur intervenant dans l'évaporation d'excitons de la goutte [9]. Pour le silicium, $s \approx 2.77\text{meV}$ et $a \approx 2.47 \cdot 10^9 \text{ s}^{-3}$. Le terme Ψ_∞ désigne quant-à-lui le travail de sortie d'une paire eh vers l'extérieur de la goutte égal à basse température à $\Phi \approx 73\text{K}$. Le terme dans 2.45 provenant de la durée de vie finie des paires eh élève la valeur du potentiel chimique et a donc pour conséquence d'inhiber leur condensation sous forme de liquide.

Le nombre minimum de paires pour que la goutte soit stable est donné par le minimum du potentiel. La taille des gouttes en équilibre thermodynamique à une température quelconque avec le gaz d'excitons est donnée par la densité supérieure calculée par construction de Maxwell sur $\tilde{\mu}_{eh}$. Dans la mesure où τ_n est finie, le potentiel chimique $\tilde{\mu}_{eh}$ ne possède un minimum pour $n > 1$ que pour des températures supérieures à une température critique T'_c . En dessous, ce minimum n'est atteint que pour $n=1$, ceci ayant pour conséquence de rendre instable toute goutte de liquide métallique possédant plus de 1 paire eh.

Le diagramme de phase n'aura plus l'allure donnée sur la figure 2.14(a) mais aura deux températures critiques conduisant à un diagramme de phase en ballon reporté sur la figure 2.14(b). Le spectre de recombinaison ne fera alors plus apparaître qu'une seule raie issue de la recombinaison de paires eh dans des microamas dont la taille variera peu en fonction de la puissance de pompage [34].

La figure 2.14(c) reporte les rayons minimum de stabilité et d'équilibre des gouttes calculés par construction de Maxwell sur le potentiel 2.45 avec une densité de paires $n_0 = 3.2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. On peut voir sur la figure 2.14(d) la variation de la température inférieure de transition entre un liquide en équilibre avec un gaz d'excitons et un gaz de microamas. En prenant comme durée de vie d'une paire eh $\tau \approx 300\text{ns}$, on trouve que $T'_c \approx 3\text{K}$, température accessible expérimentalement dans un cryostat à hélium pompé.

2.7 Raies de luminescence de l'exciton et du liquide électron-trou

Dans nos conditions expérimentales (température supérieure à 5K), les excitons se comportent comme un gaz de particules libres de Boltzmann. Le nombre de particules dans l'état d'énergie ϵ est proportionnel à $\sqrt{\epsilon - \epsilon_x} \exp \left(-\frac{\epsilon - \epsilon_x}{k_B T} \right)$, où ϵ_x est le potentiel chimique de la paire électron-trou (on fait l'approximation que ce potentiel est égal à l'énergie de liaison E_x de l'exciton quelle que soit la température). L'équation de la raie de photoluminescence fera intervenir les grandeurs spectroscopiques de l'énergie

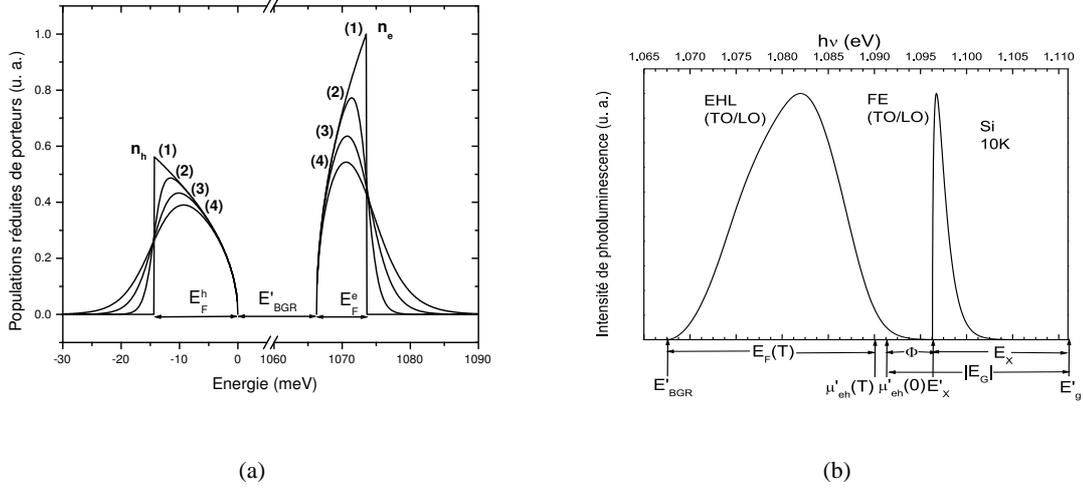


FIG. 2.15: (a) Populations normalisées d'électrons et de trous n_e et n_h en fonction de l'énergie des bandes de porteur et de la température : (1)=0K, (2)=10K, (3)=20K, (4)=30K ; (b) Raies de luminescence calculées pour le liquide et le gaz d'excitons (la raie de luminescence du liquide est le produit de convolution des populations de porteurs reportées en (a)).

du photon émis $h\nu$ et du niveau fondamental de l'exciton $\epsilon'_x = E_g - E_x - \hbar\omega_{ph}$. L'intensité de photoluminescence d'une réplique excitonique s'écrira donc

$$I_{EX}(h\nu) = I_0 \sqrt{h\nu - \epsilon'_x} \exp \left[-\frac{h\nu - \epsilon'_x}{k_B T} \right], \quad (2.46)$$

où I_0 est une constante indépendante de la température. Les positions des deux répliques phonon TO et LO sont mesurées à 1.097 et 1.099eV respectivement¹⁹ et permettent de remonter aux énergies des phonons ($\hbar\omega_{ph}^{TO}=58.3\text{meV}$ et $\hbar\omega_{ph}^{LO}=56.3\text{meV}$). Les spectres expérimentaux font apparaître également une queue sur le côté basse énergie de la raie de l'exciton, ce qui n'est pas reproduit par l'équation 2.46. Ce phénomène d'élargissement provient des collisions exciton-exciton [43].

L'intensité de photoluminescence d'une réplique du liquide électron trou à une énergie $h\nu$ donnée est la somme de toutes les recombinaisons interbande à écart énergétique $h\nu$ fixé. En posant que \mathbf{k}_e et \mathbf{k}_h sont les vecteurs d'onde des électrons et des trous respectivement, l'intensité I_{EHL} de luminescence s'écrit :

$$I_{EHL}(h\nu) = \sum_{\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h} \delta [h\nu - (E_{BGR} - \hbar\omega_{TO/LO} + \epsilon_e(\mathbf{k}_e) + \epsilon_h(\mathbf{k}_h))], \quad (2.47)$$

ce qui devient, en passant à la limite du continu et en prenant en compte la densité d'état de chaque

¹⁹Dans la plupart des conditions expérimentales, ces répliques ne seront pas séparées. Le rapport de l'intensité des répliques LO/TO varie peu en fonction de la température et se situe entre 0.11 et 0.33.

niveau énergétique des bandes de trous et d'électrons²⁰ :

$$I_{EHL}(h\nu) = I_1 \int_0^{h\bar{\nu}} \mathcal{D}_e(\epsilon) \mathcal{D}_h(h\bar{\nu} - \epsilon) f(\epsilon, E_F^e) f(h\bar{\nu} - \epsilon, E_F^h) d\epsilon, \quad (2.48)$$

avec $h\bar{\nu} = h\nu - E'_{BGR}$, $\mathcal{D}_{e,h}(\epsilon)$ la densité d'état d'une distribution tridimensionnelle de porteurs (proportionnelle à $\sqrt{\epsilon}$) et $f(\epsilon, \mu) = \left(\exp \left[\frac{\epsilon - \mu}{k_B T} \right] + 1 \right)^{-1}$, fonction de Fermi. La constante I_1 est également indépendante de la température. L'équation 2.48 est le produit de convolution des populations en porteurs (variant comme $\mathcal{D}_{e,h}(\epsilon) f(\epsilon, E_F^{e,h})$) pour chacune des deux bandes (la figure 2.15(a) rapporte la variation de la population réduite en électrons et en trous pour différentes températures).

Les raies de recombinaison calculées pour l'exciton libre et le liquide dans le silicium à 10K sont reportées sur la figure 2.15(b). Les principales grandeurs thermodynamiques peuvent être mesurées simplement à l'aide de ces deux spectres.

L'énergie de liaison de l'exciton E_x est donnée par la position du maximum de la raie correspondante par rapport au gap spectroscopique E'_G . Le niveau de Fermi E_F du liquide (somme des niveaux de Fermi des deux espèces de porteur) correspond à la largeur de la raie du liquide. Le travail de sortie d'une paire du liquide vers le gaz d'excitons Φ est donné par l'écart entre le pic excitonique et la coupure haute énergie de la raie du liquide.

La compressibilité χ du liquide peut être simplement obtenue à partir de la largeur de raie et de la densité à l'équilibre [38] par $n_0 \chi \approx (E_F(n_0) / 6)^{-1}$.

La coupure basse énergie du liquide donne le degré de renormalisation du gap car en vertu de 2.48, E'_{BGR} est l'énergie du photon le moins énergétique. D'après le graphe de la figure 2.7(b), l'énergie de renormalisation du gap est de plus en plus forte quand la densité augmente. La raie du liquide se décalera donc vers les basses énergies lorsque la densité du liquide ou du plasma augmente. Le niveau de Fermi étant également une fonction croissante de la densité (voir l'équation 2.5), la raie s'élargira donc en même temps qu'elle se décalera vers le rouge.

Enfin, le côté haute énergie de la raie du liquide dépend de la température et tend à se développer quand la température augmente. Il en est de même pour la raie de l'exciton.

A l'aide de ces méthodes, on peut mesurer la densité du liquide en comparant la coupure basse énergie de la raie (prise par rapport au gap E'_G) à la courbe de la figure 2.7(b).

Expérimentalement, cette coupure ne correspond pas en fait au gap renormalisé car l'équation 2.48 n'est plus valide du côté basse énergie. La durée de vie finie des porteurs entraîne un élargissement de chaque état dont la trace spectrale est particulièrement marquée à cette énergie de la raie [45] [29] [46] [47].

²⁰Le rapport entre l'intensité des répliques TO et LO mesuré par Dite [44] est de 10/1. Comme pour l'exciton, nous ne considérerons que la réplique TO, ce qui est d'autant plus justifié que l'erreur sur la détermination de n_0 induite par cette approximation n'excède pas 2% [44].

Une méthode plus précise de calcul de la forme de raie est développée dans l'annexe A et rend compte de cet élargissement. Par la suite, nous utiliserons toujours l'expression 2.48 dans les calculs de forme de raie du liquide.

2.8 Relations universelles entre les liquides électron-trou

Le silicium n'est pas le seul matériau dans lequel on peut créer un liquide électron-trou. Des semi-conducteurs tels le germanium, le phosphore de gallium (GaP) (le diamant [48] étant le dernier en date), montrent dans leur spectre de photoluminescence la présence d'un liquide eh.

Les équations relatives à l'équilibre du liquide, en particulier celles donnant la renormalisation du gap (VK) sont universelles, à condition que les distances et les énergies soient exprimées en unités réduites de rayon de Bohr a_x et de Rydberg E_x excitoniques, qui dépendent du matériau considéré.

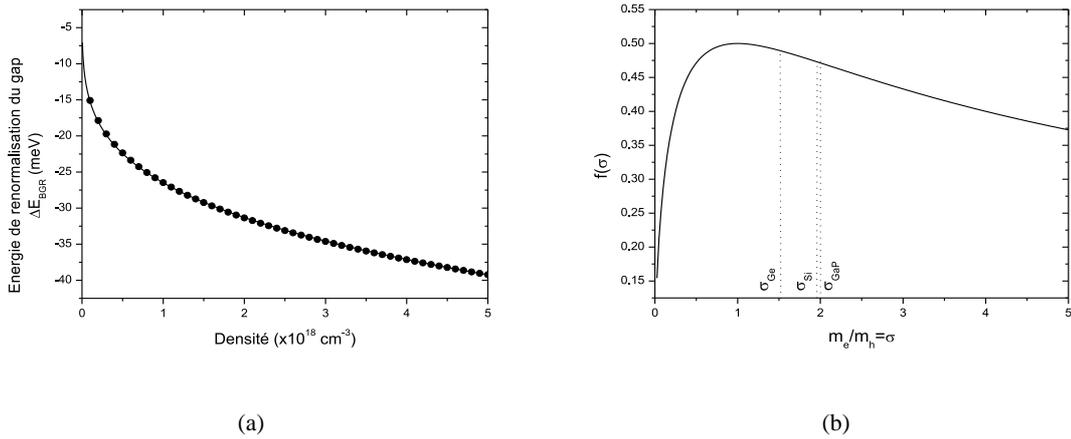


FIG. 2.16: (a) Énergie de renormalisation du gap ΔE_{BGR} calculée par (VK) (traits pleins) et régression avec la fonction modèle de Balslev (points); (b) Fonction correctrice $f(\sigma)$ déterminant l'influence de la structure de bande sur le rapport $k_B T_c / |E_G|$.

Une forme simplifiée de l'énergie de renormalisation du gap a été proposée par I. Balslev [38] et s'écrit $\Delta E_{BGR}(n) = \Delta E_{BGR}(n_0) (n/n_0)^\beta$. L'énergie d'échange et corrélation s'écrit immédiatement après intégration de l'équation précédente $F_{xc}(n) = \Delta E_{BGR}(n_0) \frac{1}{\beta+1} (n/n_0)^\beta + C (n/n_0)^{-1}$. Une régression de cette fonction sur l'expression (VK) de l'énergie d'échange corrélation donne $\beta = 0.2443$ et $C = -1.72 \cdot 10^{-7}$ (comme on peut le voir sur la figure 2.16(a) la courbe de régression (points) épouse parfaitement l'énergie F_{xc} en traits pleins). Par conséquent, il n'est pas déraisonnable de poser

$$F_{xc}(n, T = 0) = \Delta E_{BGR} \frac{1}{\beta + 1} (n/n_0)^\beta = D n^{\frac{1}{4}}, \quad (2.49)$$

si $\beta = 1/4$.

L'énergie cinétique moyenne par paire pouvant s'écrire $E_{cin} = \frac{3}{5}An^{\frac{2}{3}}$, où $A = \hbar^2 (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{1}{2m_e} + \frac{1}{2m_h} \right)$, il est possible de trouver la densité à l'équilibre pour un matériau donné et de déduire la relation

$$2E_F(n_0) = -\Delta E_{BGR}(n_0). \quad (2.50)$$

Grâce à 2.50, on peut exprimer la contribution d'origine entropique dans l'énergie libre à température non nulle en fonction de $\Delta E_{BGR}(n_0)$ et trouver à partir de 2.36

$$F_{eh}(n, T, \beta) = -\frac{3}{10}\Delta E_{BGR}^0 \left[\frac{n}{n_0} \right]^{\frac{2}{3}} + \frac{\Delta E_{BGR}^0}{\beta + 1} \left[\frac{n}{n_0} \right]^{\beta} + \frac{1}{2\Delta E_{BGR}^0} \frac{(\sigma + 1)^2}{\sigma} \pi^2 (k_B T)^2 \left[\frac{n_0}{n} \right]^{\frac{2}{3}} \quad (2.51)$$

où $\Delta E_{BGR}^0 = \Delta E_{BGR}(n_0)$ et $\sigma = m_e/m_h$.

L'annulation des dérivées première et seconde du potentiel chimique calculé à partir de 2.51 permet de trouver les densité et température critiques. Si $\beta = 1/4$, alors $n_c/n_0 = 0.392$ et $k_B T_c / |E_G| = 0.194 \frac{\sqrt{\sigma}}{\sigma+1} = 0.194 f(\sigma)$, ceci *quel que soit* le matériau. La fonction f est reportée sur la figure 2.16(b) et varie peu sur la plage de σ dans laquelle on rencontre la très grande majorité des semiconducteurs ($f(\sigma) \approx 0.5$), si bien que l'on peut raisonnablement poser $k_B T_c / |E_G| \approx 0.1$.

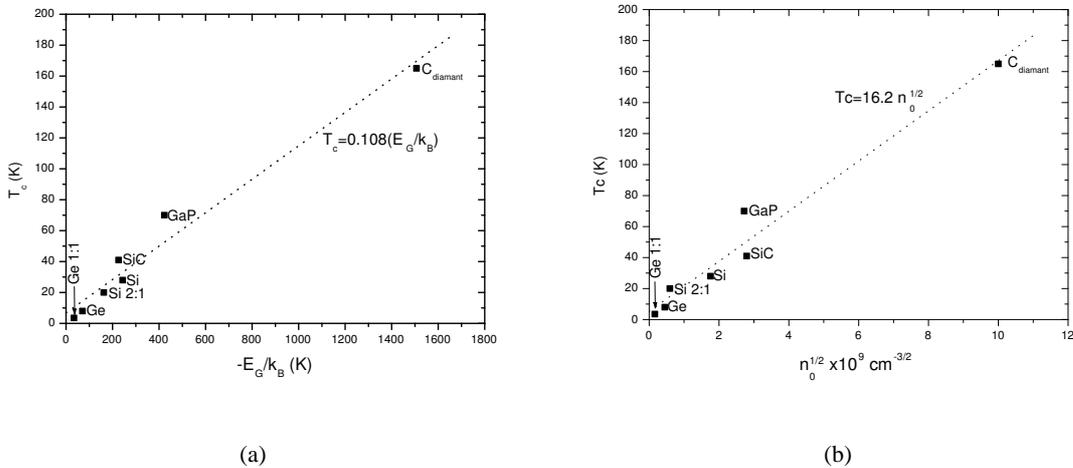


FIG. 2.17: (a) Température de transition liquide-plasma en fonction de la température correspondant à l'énergie de liaison du liquide pour divers semiconducteurs ; (b) Température de transition liquide-plasma en fonction de la racine carrée de la densité d'équilibre du liquide à température nulle (en unités de 10^{18} cm^{-3}). Les numéros du type $\alpha : \beta$ correspondent au nombre α de bandes de conduction et β de bandes de valence peuplées dans le semiconducteur sous contrainte. Les données sont celles mentionnées au tableau 2.2.

Plusieurs autres auteurs [49] [50] ont développé des approches permettant de généraliser les phénomènes physiques observés dans le silicium et le germanium à de nombreux semiconducteurs (ces derniers sont les deux matériaux dans lesquels les premières études concernant les liquides électron-trou

ont été effectuées). Il est possible de déterminer notamment l'énergie fondamentale $|E_G|$ du liquide et sa densité à température nulle n_0 grâce à des formules analytiques *générales* très simples [50].

Citons enfin une dernière relation obtenue empiriquement [49] liant n_0 et T_c suivant $T_c/\sqrt{n_0} \approx 15 - 20$ (n_0 est en unité de 10^{18} cm^{-3}). Cette relation ainsi que celle établie entre T_c et $|E_G|$, permet, grâce à la mesure spectroscopique de l'énergie de liaison du liquide, d'évaluer assez précisément la densité de la phase condensée à température nulle, ainsi que sa température de transition.

Comme on peut le voir sur les figures 2.17(a) et 2.17(b), ces relations d'universalité sont vérifiées pour de nombreux semiconducteurs dont l'énergie de liaison du liquide eh associé couvre une large gamme.

	n_0 ($\times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)	$ E_G $ (meV)	T_c (K)	n_c ($\times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)	n_c/n_0
Ge 1 :1 ^a	0.027	2.95	3.5	-	-
Ge ^b	0.2	6.1	8	0.07	0.35
Si 2 :1 ^c	0.35	14	20	0.25	0.71
Si ^b	3.1	21	28	0.8	0.26
SiC ^d	7.8	19.5	41	-	-
GaP ^e	7.4	36.5	70	-	-
C (diamant) ^f	100	130	165	-	-

TAB. 2.2: Grandeurs à l'équilibre du liquide électron-trou pour divers semiconducteurs. Sources : a B. J. Feldman *et al* [51]; b T. M. Rice *et al* [9]; c P. L. Gourley et J. P. Wolfe [52]; d D. Bimberg *et al* [53]; e F. Thuselt [50] et R. Schwabe *et al* [54]; f R. Shimano *et al* [48].

Le tableau 2.2 résume les différentes grandeurs à l'équilibre des liquides électron-trou pour plusieurs semiconducteurs.

Une tendance générale se dégage : plus le liquide est lié et plus la température de transition liquide-gaz est haute. La densité à l'équilibre dans les systèmes fortement liés comme le diamant en est grandement renforcée, ce qui, malheureusement fait chuter dramatiquement la durée de vie d'une paire eh. Les recombinaisons Auger sont dans ces cas-là très rapides et rendent le matériau moins luminescent.

A l'opposé, la proportion de recombinaisons radiatives dans le germanium y est bien supérieure, mais la largeur de raie ainsi que la basse température de transition T_c n'offrent pas suffisamment de latitude à l'expérimentateur. De ce point de vue, le silicium offre un compromis qui, compte tenu des progrès accomplis dans les sources d'excitation (les lampes à décharge des années 70 ont été remplacées par des lasers argon très performants !) et les détecteurs, est largement acceptable.

Les semiconducteurs mentionnés ici sont tous à gap indirect, ce qui confère aux paires eh une durée de vie longue malgré l'effet Auger permettant d'atteindre facilement, d'une part de hautes densités de

porteurs, et d'autre part un quasi-équilibre thermodynamique. Dans les semiconducteurs à gap direct, la situation est tout autre. Les durées de vie radiatives considérablement plus courtes (inférieures à la nanoseconde) ne permettent d'obtenir de grandes densités de porteurs qu'au prix d'un pompage optique très fort ayant pour conséquence un échauffement important du matériau. Les temps de recombinaison radiative étant sensiblement équivalents au temps de thermalisation des porteurs, l'équilibre thermodynamique ne pourra être atteint (autrement dit le plasma eh est un plasma chaud et non pas un liquide dégénéré froid). La solution idéale pour fabriquer un liquide eh à basse température est de pomper très fortement le matériau en résonance avec le niveau de l'exciton. De cette manière, aucun phonon de thermalisation n'est émis. Dans cet esprit, M. Nagai *et al* [55] ont été les premiers à observer dans le spectre de réflectivité d'un cristal de matériau à gap direct (CuCl) pompé avec un laser picoseconde la signature d'un liquide électron-trou. Leur évaluation de la densité conduit à $n_0 \approx 2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, ce qui est en accord qualitatif avec la tendance dégagée dans le tableau 2.2 selon laquelle n_0 varie comme $|E_G|$ (dans CuCl $E_x=212\text{meV}$, valeur donnant l'ordre de grandeur de $|E_G|$).

Chapitre 3

Effet du confinement spatial unidimensionnel sur les propriétés du liquide électron trou

Le liquide électron-trou a largement été étudié dans les matériaux massifs par le passé et permet de tester facilement par des expériences de spectroscopie les théories à N-corps. Grâce à de tels systèmes physiques, il devenait possible de vérifier les théories à N-corps appliquées au cas très simple du liquide électron-trou. Les sujets d'études concernaient par exemple les phénomènes de nucléation du liquide, l'étude du diagramme de phase du système eh, ou la détermination du paramètre de magnification $g_{eh}(0)$, image de l'organisation microscopique des porteurs, pour ne citer que ces domaines. Les résultats obtenus dans le travail de pionnier qu'a effectué Ya. E. Pokrovskii [8] en 1972 ont permis d'attribuer la raie large d'émission du silicium sous fort pompage laser à 1.081eV aux recombinaison du liquide électron-trou. Celui-ci identifia le premier les énergies en jeu (cinétique, échange et corrélation) et donna une bonne estimation de la densité à l'équilibre, d'environ $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ dans Ge et $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ dans Si.

Notre contribution, présentée dans ce chapitre, est d'étudier de tels systèmes dans des conditions nouvelles de confinement spatial. Ce confinement est obtenu dans des puits quantiques consistant en un triple empilement $\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{SiO}_2$, où le SiO_2 joue le rôle de matériau barrière. Aujourd'hui, grâce aux progrès apportés par l'industrie de la microélectronique, il est en effet possible de fabriquer sur mesure des nano-objets de silicium *parfaitement* cristallins, dans le but de modifier les propriétés électroniques liées à la dimensionalité du matériau ou encore aux interfaces. De tels types de structures quasi-idéales sont donc de parfaits candidats pour l'étude des liquides électron-trou dans des conditions jusqu'ici jamais réalisées. De très nombreuses questions qui n'avaient jusqu'à présent jamais été abordées dans le cas de semiconducteurs massifs se posent.

L'équilibre thermodynamique existant entre la phase gazeuse excitonique et la phase liquide sera étudié et comparé à celui observé dans les milieux massifs. Une attention particulière sera donnée à la détermination de la densité des phases condensées (liquide ou plasma), permettant de mettre en exergue des phénomènes nouveaux de compression des systèmes eh. La formation d'un plasma eh métastable de haute densité peut ainsi être généré dans ces milieux confinés sous fort pompage laser. Enfin, la nucléation et le mûrissement des gouttes de liquide eh sera étudiée et pour la première fois mise en évidence de manière directe dans les spectres de photoluminescence.

3.1 Dispositif expérimental

Le dispositif représenté sur la figure 3.1 permet de réaliser des expériences de photoluminescence résolues en longueur d'onde et/ou résolues en temps. Le rayonnement de pompe est assuré par un laser Ar^{++} pourvu de miroirs sélectionnant la transition dans l'ultra violet de l'argon à 351nm (3.53 eV). Cette longueur d'onde de pompage est particulièrement bien adaptée au cas de puits de silicium que l'on étudiera par la suite car la valeur du coefficient d'absorption correspondant est $a=9 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Le faisceau est totalement absorbé sur des épaisseurs de l'ordre de 50nm, ce qui n'est pas le cas si l'on utilise les raies visibles du laser argon. La figure 3.2(a) reporte l'intensité transmise du faisceau à 351nm en fonction de la profondeur dans un puits de silicium. La puissance de travail maximum en sortie de l'appareil est de 115mW continu. Le diamètre D du spot d'excitation a été mesuré lorsque celui-ci est non focalisé ($D_{nf} \approx 1250\mu m$) et lorsque celui-ci est focalisé ($D_f \approx 55\mu m$). En faisceau défocalisé les puissances varient entre 2.5mW cm^{-2} et 1W cm^{-2} alors qu'en faisceau focalisé elles varient entre 100W cm^{-2} et 1kW cm^{-2} .

Le faisceau est filtré une première fois par un filtre passe bande centré à 350nm absorbant les raies de fluorescence parasites à 488nm et 514nm. Celui-ci est redirigé grâce à des miroirs UV, ayant un coefficient de réflexion très proche de 100%, vers le cryostat où se trouve l'échantillon.

Le cryostat utilisé est à circulation d'hélium. Les températures accessibles vont de la température ambiante à 4.2K. La régulation en température est assurée par un couple résistance de chauffage-résistance de mesure, celle-ci étant asservie à une valeur de consigne. La précision atteinte pour la température est inférieure à 1K.

Pour l'étude du liquide à des températures plus basses, l'échantillon est immergé dans l'hélium suprafluide en dépression à 1.8K dans un deuxième cryostat. L'hélium étant le meilleur conducteur connu de la chaleur, l'immersion des échantillons dans les phases He_{liq} ou He_{gaz} paraît être la meilleure solution afin de limiter tout réchauffement local consécutif à l'excitation optique.

Le rayonnement de photoluminescence provenant du silicium et situé dans l'infra-rouge vers $1.1\mu m$

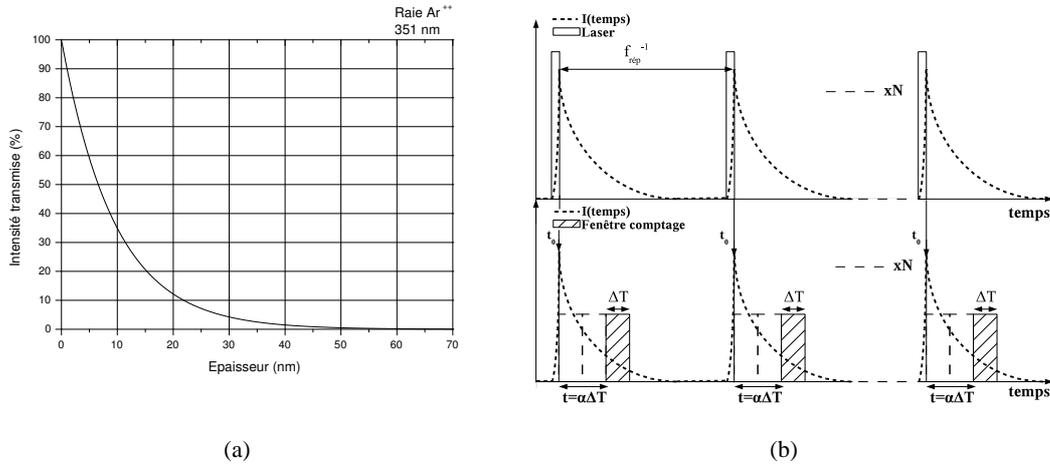


FIG. 3.2: (a) Intensité transmise dans le silicium en fonction de la profondeur dans l'échantillon à $\lambda=351\text{nm}$; (b) Schéma montrant le principe du comptage de photons : en partie haute est reportée l'excitation laser de fréquence de répétition $f_{\text{rép}}$, et en partie basse sont reportées les fenêtres temporelles de comptage de durée ΔT et leurs abscisses temporelles $\alpha\Delta T$ prises à partir du temps t_0 correspondant au front descendant d'excitation laser.

est collecté par une lentille et focalisé sur les fentes d'entrée du monochromateur. Le signal est filtré par un filtre passe-haut coupant à 900nm, qui absorbe la partie du rayonnement pompe du laser réfléchi par la surface de l'échantillon.

Le signal est ensuite diffracté par un réseau $1200 \text{ traits mm}^{-1}$ dans un monochromateur dont la distance focale est de 640mm. La résolution spectrale de cet appareil, avec une largeur de fente de 1mm, est de 26\AA , ou de 2meV aux énergies caractéristiques analysées²¹.

Un photomultiplicateur avec un cristal détecteur en InGaAs assure la détection du rayonnement diffracté avec une très bonne efficacité quantique dans le domaine spectral étudié. Celui-ci est refroidi à -80°C par circulation d'azote liquide afin d'atténuer le bruit thermique.

Pour les mesures en continu, le traitement du signal provenant du PM est effectué par une détection synchrone. Pour cela, le faisceau d'excitation est modulé en amplitude par un hacheur mécanique à une fréquence de 637 Hz.

Le mode comptage de photons est utilisé pour les mesures de déclin. L'excitation est donnée soit par un laser YAG triplé fournissant des impulsions de 10ns à une fréquence de répétition $f_{\text{rép}}$ variable, de l'ordre du kHz, soit en modulant le laser continu avec un modulateur acousto-optique. Dans ce cas la fréquence de répétition et la largeur de pulse sont ajustables. La figure 3.2(b) schématise le processus de

²¹Cette valeur n'est correcte que si les fentes en entrée et en sortie du monochromateur ont une même ouverture. La superposition de spectres de recombinaison du liquide eh acquis avec des fentes de largeur 2mm, 1m ou $500\mu\text{m}$ ne montrent cependant pas une variation de la largeur de raie de l'ordre du meV. Ceci nous permet d'interpréter les spectres de PL du liquide eh acquis avec des grandes largeurs de fente de manière fiable.

comptage.

Après avoir brièvement décrit la fabrication des échantillons de SOI que nous avons utilisés, nous nous attacherons à examiner les propriétés du liquide électron trou dans des milieux bidimensionnels lorsque le confinement spatial est fort. Comme nous le verrons, des effets originaux concernant les conditions d'équilibre thermodynamique de la phase condensée ainsi que sa nucléation seront mis en évidence.

3.2 Fabrication des échantillons

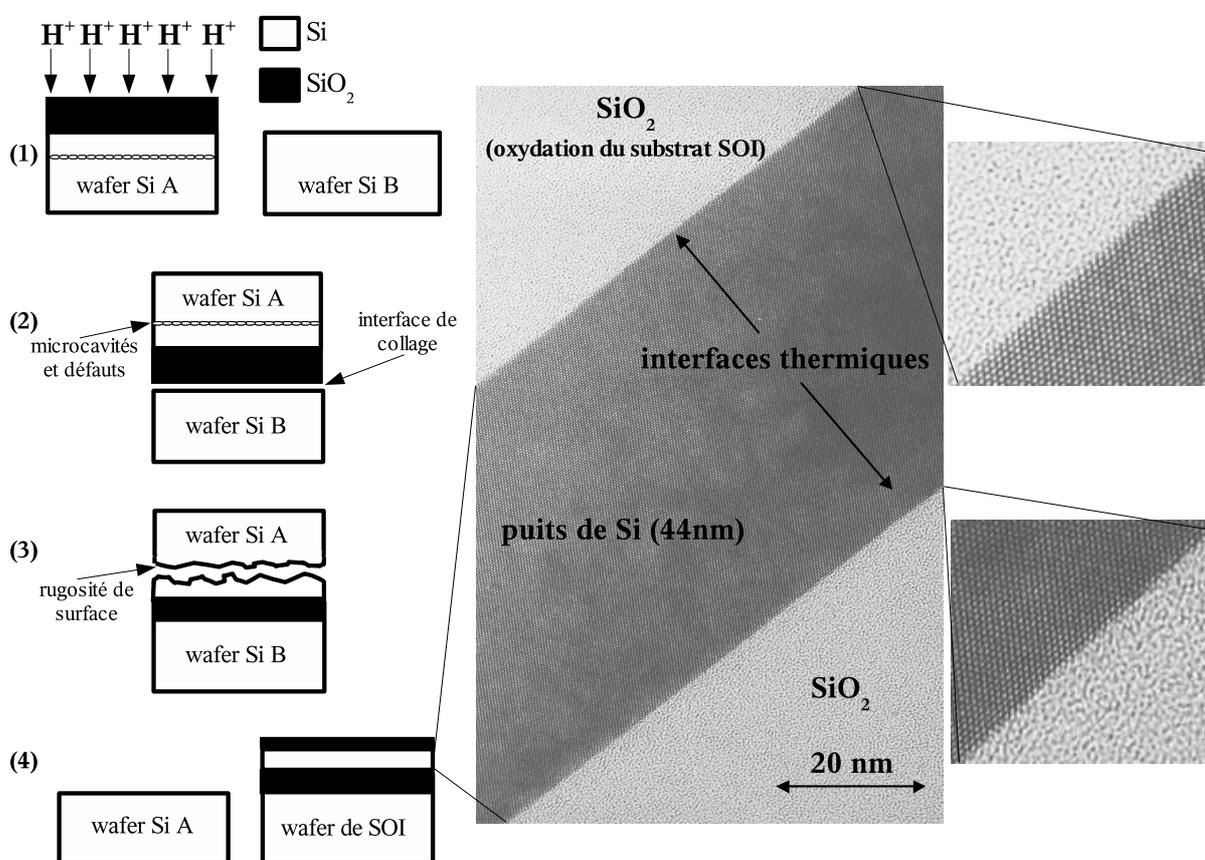


FIG. 3.3: Schéma montrant le déroulement de la fabrication d'un substrat de SOI dans le procédé smart-cut, tiré de [56]. Les clichés TEM de la coupe d'un puits de SOI reportés à droite montrent que les interfaces Si- SiO_2 sont très bien définies et que la cristallinité du puits est excellente.

Le SOI que nous avons utilisé est fabriqué par le procédé UnibondTM. Quatre étapes [56] schématisées sur la figure 3.3 sont nécessaires à sa réalisation. Une implantation de protons d'énergie et de dose bien définie est réalisée sur un substrat oxydé thermiquement A (étape 1), ce qui entraîne la formation de

microcavités de gaz à une profondeur standard d'environ 200nm. Les substrats A et B sont alors nettoyés, ce qui a pour effet, dans le cadre d'une préparation en vue d'un collage hydrophile, d'oxyder légèrement B et de terminer les liaisons pendantes des atomes de silicium en surface par des groupes OH. Le substrat B est alors plaqué contre la face implantée de A (étape 2) et maintenu en l'état grâce aux forces de capillarité dues au film d'eau adsorbé entre les deux plaques. Une légère pression exercée localement sur A et B permet à température ambiante l'établissement de liaisons hydrogène entre les deux plaques. Un recuit permet ensuite d'éliminer les molécules d'eau et de modifier les liaisons à l'interface en liaison Si-O-Si. Cette réaction s'appelle le collage moléculaire. Au cours du recuit suivant (étape 3) se produit le clivage de la zone implantée et la séparation en deux parties de l'ensemble précédent : d'une part un nouveau substrat A que l'on peut réutiliser comme wafer B à l'étape 1, d'autre part le substrat SOI dont la rugosité de surface peut être atténuée par polissage (étape 4).

Le SOI utilisé en photoluminescence est ensuite oxydé superficiellement par oxydation thermique dans le but de passiver les défauts de surface, de sorte que les deux interfaces Si-SiO₂ du puits de silicium sont d'excellente qualité, comme on peut le voir sur la figure 3.3. Enfin, l'épaisseur du puits de silicium peut être ajustée très finement de l'épaisseur standard (200nm) à une épaisseur désirée par plusieurs cycles d'oxydation-désoxydation sacrificielle par une attaque en phase liquide d'acide fluorydrique.

La mise à disposition de tels substrats permet d'imaginer, grâce aux techniques de lithographie optique et par faisceau d'électrons, la fabrication d'objets de taille nanoscopique limités suivant les dimensions de l'espace comme des boîtes ou des fils de silicium enrobés dans la silice. A la qualité cristallographique du SOI s'ajoutent également les excellentes propriétés d'isolation électrique de la barrière, car du point de vue électronique, la hauteur de barrière de la silice peut être considérée comme de hauteur infinie²².

3.3 Nature des phases eh en présence dans un puits de SOI

3.3.1 Spectres de photoluminescence

L'étude du liquide électron-trou dans les puits de SOI est relativement récente, ce qui est étonnant car la fabrication de silicium sur isolant, notamment le SIMOX, est entreprise depuis plus de 20 ans. M. Tajima *et al* [57] [58] se sont les premiers intéressés à l'étude de tels systèmes à basse température sous illumination ultra violette. Leur but était de caractériser de manière non destructive des plaques entières de SOI. Dans cette optique, après avoir prouvé l'existence de liquide eh dans leurs échantillons sous fort pompage laser, ils ont réussi à montrer que l'intensité de la raie de luminescence dépendait de la qualité

²²Dans le cas d'une hétérostructure SiO₂-Si-SiO₂, les électrons de la bande de conduction du silicium voient une hauteur de barrière d'environ 3eV, tandis que les trous de la bande de valence une hauteur de barrière d'environ 5eV.

cristallographique du puits, semblable à celle des substrats massifs.

Notre travail a consisté à aller plus loin et à faire des puits de SOI un objet nouveau pour l'étude des systèmes eh.

Le premier pas de cette étude a été l'identification des phases eh en présence dans ces échantillons. La figure 3.4 reporte la photoluminescence (PL) en fonction de la température et de la puissance de pompe d'un puits de Si d'épaisseur $l_z=100\text{nm}$, compris entre un BOX d'épaisseur standard 400nm et un oxyde superficiel d'épaisseur 40nm . Les raies observées à 6K sont quasi-indépendantes de la densité surfacique d'excitation \mathcal{P} et situées à 1.081 eV ²³. Puisque le côté basse énergie de ces raies ne change pas avec \mathcal{P} , et donc avec le nombre de porteurs créés dans le puits, on en déduit que la densité de la phase créée est constante quelle que soit la pression qu'elle subit. Cette raie à 1.081 eV est donc attribuée au liquide incompressible eh, dont la position et la largeur sont exactement celles mentionnées dans la littérature pour le silicium massif [9].

A 15K , une raie à plus haute énergie apparaît à 1.098 eV , en coexistence avec la même raie que celle observée à 6K . La position de ces deux raies ne varie également pas avec \mathcal{P} , ce qui nous permet de conclure que les spectres observés à 15K sont la signature de l'équilibre thermodynamique entre la phase liquide condensée et la phase gazeuse excitonique de plus haute énergie. La position de la raie de l'exciton libre dans le SOI est également la même que dans les milieux massifs [9].

A 35K , la raie observée pour $\mathcal{P} \approx 4\text{ kW cm}^{-2}$ est beaucoup plus large que ses homologues à plus basse température. Ceci s'explique par un élargissement thermique du côté haute énergie. Quand \mathcal{P} diminue, la raie de recombinaison eh se décale progressivement vers les hautes énergies jusqu'à prendre la forme de la raie excitonique. Ce comportement n'est pas observé à plus basse température et dans les mêmes gammes de puissance. Ce décalage vers le bleu correspond à une diminution de l'énergie de renormalisation du gap ΔE_{BGR} consécutive à une diminution de la densité de la phase eh. Ce décalage est donc associé à la transition de Mott entre un plasma eh EHP et un gaz d'excitons. Il est à noter que les spectres acquis pour de faibles densités de puissance à cette température possèdent deux composantes, l'une liée au plasma et l'autre à l'exciton libre. Par conséquent, il semble que la transition de Mott entre un plasma métallique et un gaz d'excitons isolant n'intervienne pas de façon brutale, la fraction de paires eh sous forme plasma variant lentement avec \mathcal{P} .

Une conclusion importante peut être tirée de cette série de spectres : les systèmes eh se comportent de la même façon dans les puits de Si que dans le silicium massif. L'existence du liquide eh ne fait plus de doute [57], mais l'équilibre thermodynamique entre le gaz d'excitons et le liquide est également observé. La transition de Mott métal-isolant a également été mise en évidence dans le puits de 100nm ,

²³Le petit décalage observé vers les hautes énergies pour la raie correspondant à $\mathcal{P} \approx 0.5\text{ W cm}^{-2}$ sera interprété par la suite dans la section sur la nucléation 3.7.

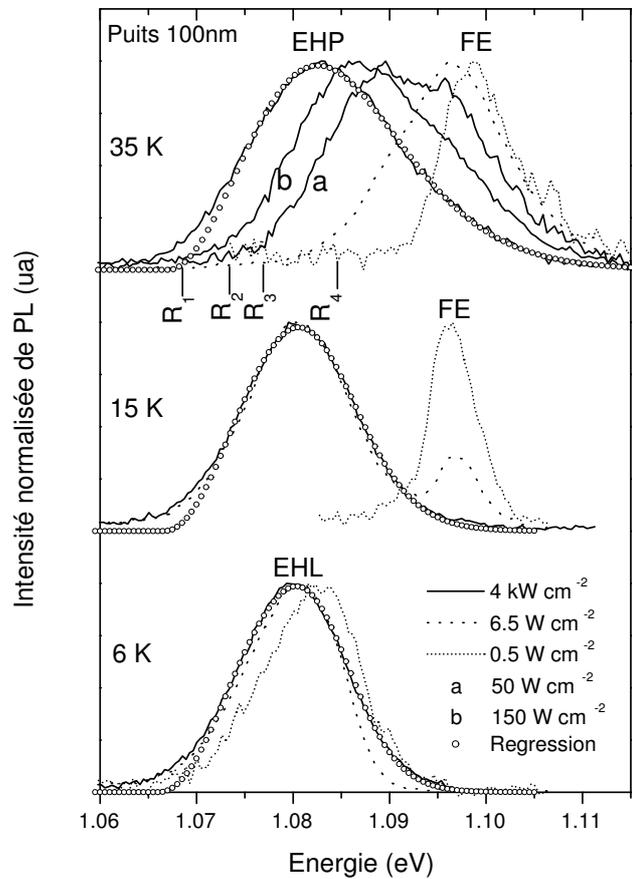


FIG. 3.4: Photoluminescence d'un puits de Si de 100nm en fonction de la densité de puissance laser \mathcal{P} et de la température. Les ronds symbolisent les régressions menées sur les spectres du type $\mathcal{P}=4 \text{ kW cm}^{-2}$.

mais également pour beaucoup d'autres épaisseurs (190nm, 150nm, 80nm, 50nm, 28nm).

Les puits présentent un immense avantage par rapport au milieu massif. Une estimation quantitative des densités peut être menée car le volume dans lequel évoluent les porteurs est connu car délimité ici par les barrières. La densité à la transition de Mott peut être également mesurée avec une bonne précision comme suit.

3.3.2 Méthodes de détermination de la densité des phases condensées et non condensées : caractérisation de la transition de Mott et mesure de la densité du liquide

La densité de puissance \mathcal{P} donnée sur la figure 3.4, comme sur toutes celles qui vont suivre, est la densité de puissance *incidente* sur l'échantillon au niveau du hublot externe du cryostat (voir figure 3.1). Dans le cas où le système eh se sépare en deux phases non condensée et condensée (i. e. une phase

excitonique et une phase liquide, ou une phase excitonique et une phase plasma), on peut évaluer la densité de porteurs créés dans le puits.

Le taux de génération de paires dans un puits d'épaisseur l_z est donné par $\tau_G = A(l_z)(1-R)\mathcal{P}/h\nu$, où $A(l_z) = 1 - \exp[-al_z]$ donne la probabilité qu'un photon de pompe d'énergie $h\nu$ soit absorbé par le puits et R est le coefficient de réflexion du faisceau d'excitation à la surface du SOI ($R \approx 0.55$). Les réflexions du faisceau laser sur les deux hublots peuvent être prises en compte et atténuent la puissance incidente de 15%. Comme on peut le voir sur la figure 3.2(a), le puits commence à devenir transparent pour $l_z \leq 30nm$ (on en déduit donc que $A(l_z \geq 30nm) \approx 1$).

On fait l'hypothèse très vraisemblable que les porteurs, préférentiellement générés sur la face du puits attaquée par le faisceau laser, diffusent dans tout le volume du puits au cours de leur durée de vie, rendant homogène la densité du système eh. En effet, le libre parcours moyen d'une goutte contenant environ 10^5 paires eh en équilibre thermique à 10K est de l'ordre de quelques dizaines de microns (en se basant sur une durée de vie de quelques centaines de nanosecondes). La longueur de diffusion de l'exciton vaut quant-à-elle $\sqrt{D_{EX}\tau_{EX}} \approx 500 \mu m$, où D_{EX} et τ_{EX} sont respectivement le coefficient de diffusion de l'exciton et sa durée de vie [9] ($D_{EX} \approx 1500 \text{ cm}^{-2}$ et $\tau_{EX} \approx 5 \mu s$)²⁴.

Les densités surfaciques de porteurs obéissent à l'équation cinétique

$$\frac{d(n_{nc}^s + n_c^s)}{dt} = -\frac{1}{\tau_{nc}}n_{nc}^s - \frac{1}{\tau_c}n_c^s + \tau_G, \quad (3.1)$$

qui se réduit à l'équilibre thermodynamique à

$$\tau_G = \frac{1}{\tau_{nc}}n_{nc}^s + \frac{1}{\tau_c}n_c^s, \quad (3.2)$$

avec τ_{nc} , durée de vie de la phase non condensée (gaz d'excitons) et τ_c durée de vie de la phase condensée (liquide ou plasma). Si la phase condensée est seule présente et remplit la totalité du puits, la densité volumique de porteurs n^{25} s'écrit $n = \tau_c(1-R)\mathcal{P}/h\nu l_z$. En revanche, si la phase non condensée est seule présente, alors $n = \tau_{nc}(1-R)\mathcal{P}/h\nu l_z$.

En considérant que la transition de Mott sépare les spectres à 35K acquis à $\mathcal{P} = 6.5$ et 0.5 W cm^{-2} , on peut calculer les densités associées à chacune des phases par la connaissance de $\tau_{EHP} \approx 1.6 \mu s$ et $\tau_{EX} \approx 5 \mu s$ ²⁶.

On trouve comme densité du plasma associée au cas $\mathcal{P} = 6.5 \text{ W cm}^{-2}$ $n_{EHP} \approx 0.7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et

²⁴Dans ces calculs de distances parcourues par les porteurs on a négligé le phénomène appelé «vent de phonons». En effet, les phonons générés durant la thermalisation des porteurs sous le faisceau de pompe, ainsi que ceux émis lors de la recombinaison des paires eh, ont pour effet de souffler les excitons et les gouttes de liquide hors de leur zone de génération. On s'attend donc à ce que ce phénomène soit exacerbé dans les puits de SOI car les phonons sont émis uniquement dans son plan.

²⁵Les densités volumique n et surfacique n^s sont liées par $n = n^s/l_z$.

²⁶Ces valeurs ont été mesurées dans le silicium massif FZ.

comme densité du gaz d'excitons²⁷ associée au cas $\mathcal{P}=0.5 \text{ W cm}^{-2}$ $n_{EX} \approx 0.2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (le plasma est supposé occuper tout le volume du puits).

Une méthode plus rapide consiste à rechercher la valeur spectroscopique du gap renormalisé E'_{BGR} et à en déduire la densité de la phase plasma pour un \mathcal{P} donné. Cette position ne correspond pas à la coupure basse énergie de la raie comme il a été dit dans la partie 2.7 sur l'équation des raies de PL. Nous prendrons donc ici comme valeur du gap renormalisé l'intersection de l'axe des énergies avec la tangente à la raie de recombinaison du plasma prise sur son bord basse énergie. Ces points sont dénotés R_i sur la figure 3.4. Nous trouvons $n_1 = 2.49$, $n_2 = 1.52$, $n_3 = 0.98$ et $n_4 = 0.33 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Cette dernière valeur est en bon accord avec la densité calculée à l'aide de la durée de vie du plasma et nous permet de conclure que la densité critique de Mott doit se situer non loin de $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Le critère de Mott prédit une densité critique $n_M(T) = (1.5 \cdot 10^{15})T \text{ cm}^{-3}$ [36], ce qui donne $n_M(35K)=5.3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et demeure en bon accord avec les valeurs expérimentales précédentes.

Enfin, il est possible d'obtenir les densité et température expérimentales par analyse de raie à l'aide de méthodes de régression utilisant l'expression 2.48 donnant le profil de la raie du liquide eh. Cette expression est une équation intégrale qui ne possède pas d'expression analytique simple. Les logiciels actuellement disponibles spécialisés dans le calcul formel, ainsi que les ordinateurs d'aujourd'hui, ne sont pas suffisamment puissants pour accomplir de tels calculs²⁸. Il est toutefois possible de transformer 2.48 en expression analytique simple grâce à la méthode d'intégration de Gauss-Legendre et d'accomplir des calculs de minimisation du χ^2 entre les données et l'expression théorique de la raie de luminescence dépendant de trois paramètres, la densité n , la température T , et le préfacteur I_1 . Dans ce cas, l'informatique apporte un progrès certain dans l'analyse des données dont ne disposaient pas les expérimentateurs des années 70.

Cette méthode d'intégration est approchée et permet de transformer une intégrale d'une fonction f en une somme discrète suivant

$$\int_a^b f(x)dx = \frac{b-a}{2} \sum_{i=1}^{\eta} \omega_i f(y_i) + R_{\eta}, \quad (3.3)$$

où y_i et ω_i sont respectivement les abscisses et poids d'intégration et η est l'ordre d'intégration (en pratique 12 ou 16). R_{η} est le reste de la somme, d'autant plus petit que l'ordre d'intégration est grand. Pour un jeu de bornes d'intégration donné, les abscisses y_i sont données par $y_i = \frac{b-a}{2}x_i + \frac{b+a}{2}$. Le tableau D.1 en annexe D donne les paramètres utilisés dans les calculs.

²⁷Nous n'avons pas appliqué cette méthode au calcul de densité de plasmas plus denses car, en raison du plus grand recouvrement des fonctions d'onde des porteurs, la durée de vie est plus courte. Dans le cas pris en exemple, la mesure de durée de vie a été effectuée sur un plasma ayant «relaxé» après quelques centaines de nanosecondes au cours desquelles il était plus dense.

²⁸Les calculs numériques effectués dans ce travail ont été réalisés à l'aide des logiciels Mathematica 4 et 5.

T_γ	6K		15K	
\mathcal{P} (W cm ⁻²)	6.5	4 10 ³	6.5	4 10 ³
T_ϕ	12.6	19.1	21.0	24.1
n_ϕ	2.67	3.14	2.73	2.97
n_g	2.80	2.28	2.10	1.70
n_p	2.84	2.36	2.18	1.82

TAB. 3.1: Densités n_ϕ et températures T_ϕ de fit pour les spectres de la figure 3.4 correspondant à la température de consigne T_γ et la puissance de pompe \mathcal{P} . Les densités du liquide à l'équilibre pour $T = T_\phi$ sont calculées par la méthode des gouttelettes (n_g) et du plasma (n_p).

Dans le cadre de cette approximation, l'équation 2.48 devient

$$I_{EHL}(h\nu) \approx I_1 \frac{h\nu}{2} \sum_{i=1}^{\eta} \omega_i \mathcal{D}_e[\gamma_i^+] \mathcal{D}_h[\gamma_i^-] f[\gamma_i^+, E_F^e] f[\gamma_i^-, E_F^h], \quad (3.4)$$

où $\gamma_i^\pm = \frac{h\nu}{2} (1 \pm x_i)$. L'équation de la raie n'étant pas valable du côté basse énergie, il est nécessaire de mener les régressions sur la partie du spectre correctement décrite. Dans le silicium massif, le désaccord théorie-expérience n'est observé du côté basse énergie que pour $I_{EHL}(h\nu) \leq 0.45 I_{EHL}^{MAX}$, coupure qui sera faite pour chaque analyse de spectre de liquide ou de plasma dans les puits.

Les courbes sur la figure 3.4, symbolisées par des ronds, sont calculées à partir des paramètres n , T , I_1 minimisant le χ^2 entre les données acquises pour $\mathcal{P}=4\text{kW cm}^{-2}$ et les courbes de régression. Le tableau 3.1 donne les résultats numériques de régressions menées à 6K et 15K pour $\mathcal{P}=6.5\text{W cm}^{-2}$ et $\mathcal{P}=4\text{kW cm}^{-2}$. On distingue la température de consigne du cryostat T_γ de celle obtenue par régression T_ϕ . Il en est de même pour les densités théoriques à T_ϕ données par les diagrammes de phase selon la méthode du plasma (n_p) ou des gouttelettes (n_g) et comparées aux densité de fit n_ϕ (se reporter à la partie 2.6).

A la vue de ces valeurs numériques, deux conclusions s'imposent. D'une part, les températures issues des régressions sont systématiquement plus élevées que celles mesurées par la sonde du cryostat (d'une dizaine de Kelvin lorsque le faisceau est focalisé), ce qui s'explique par un échauffement local de l'échantillon lorsque celui-ci est à soumis des densités de puissance laser de l'ordre du kW cm⁻² ²⁹. D'autre part la silice est un très bon isolant thermique empêchant une évacuation efficace de la chaleur suivant la normale à la surface du puits et contribuant au réchauffement des échantillons.

²⁹Il est d'ailleurs d'autant plus facile d'élever la température de l'échantillon avec une source de chaleur débitant un flux constant pour les basses températures que pour les hautes, du fait de la diminution de la capacité calorifique du silicium avec la température.

D'autre part, les densités n_ϕ sont plus élevées que celles prévues par les calculs de diagramme de phase, sauf pour le cas de $T_\phi=12.6\text{K}$, la plus faible des quatre températures. Ce phénomène peut s'expliquer par une compression du liquide sous l'effet d'un fort pompage laser observable quelle que soit T . En revanche, à basse température et à faible pompage laser (cas $T_\phi=12.6\text{K}$), la densité trouvée n_ϕ est très proche de celle donnée par les diagrammes de phase. Si l'on élève la température à densité de puissance constante, le gaz d'excitons commence à apparaître et n_ϕ se situe au dessus de sa valeur prévue. La pression exercée par le gaz sur le liquide dans le milieu *confiné* qu'est le puits est proportionnelle à la température (les excitons obéissant à l'équation d'état des gaz classiques). Il n'est donc pas déraisonnable de penser que l'apparition du gaz d'excitons, consécutive à l'augmentation de la température, entraîne une légère déviation du comportement en densité du liquide par rapport aux calculs des diagrammes de phase ayant pour effet l'apparition d'une phase liquide plus dense. La notion de confinement spatial n'est effectivement pas introduite dans les relations d'équilibre entre les phases gazeuses et liquides utilisées dans les calculs de diagrammes de phase, le volume occupé par elles étant libre de fluctuer.

On le voit, les barrières de silice présentes à l'interface du puits permettent de contrôler les densités totales de porteurs, à la différence des substrats massifs où le gaz d'exciton se détend dans toute la masse de l'échantillon [9]. Comme nous avons vu qu'il était possible de déterminer les densités de porteurs dans un puits de SOI, une question qui vient naturellement à l'esprit est de savoir si l'on peut par ces moyens retrouver les limites des domaines de coexistence des phases liquide et gazeuse dans un puits de Si soumis à une densité de puissance laser variable.

3.4 Remplissage et vidage du puits de SOI

La figure 3.5(a) représente la PL d'un puits d'épaisseur $l_z=190\text{nm}$ à 15K en fonction de \mathcal{P} . L'allure des spectres dépend fortement de \mathcal{P} : à basse densité de puissance la phase excitonique domine, tandis qu'à forte densité de puissance, seul le liquide est présent dans le puits. Entre les deux régimes coexistent les deux phases en équilibre. Cet équilibre dépend de la densité de puissance incidente, autrement dit du nombre de porteurs que l'on injecte dans le puits, car le rapport entre l'intensité intégrée de la raie excitonique et de la raie du liquide est fonction de \mathcal{P} .

L'équilibre liquide-gaz que l'on observe dans ce puits est considérablement modifié par rapport à celui du silicium massif, comme on peut le voir sur la figure 3.5(b). Pour une même température et densité de puissance donnée, les phases en présence dans le puits ou le substrat massif ne sont pas les mêmes. Pour $\mathcal{P}=6.5\text{W cm}^{-2}$, seul le gaz d'excitons est observé dans le silicium massif, alors que la raie de recombinaison du liquide eh est observée dans le puits de 190nm . Afin d'observer le liquide dans le substrat massif, il faut pomper à des densités de puissance laser supérieures de plusieurs ordres de

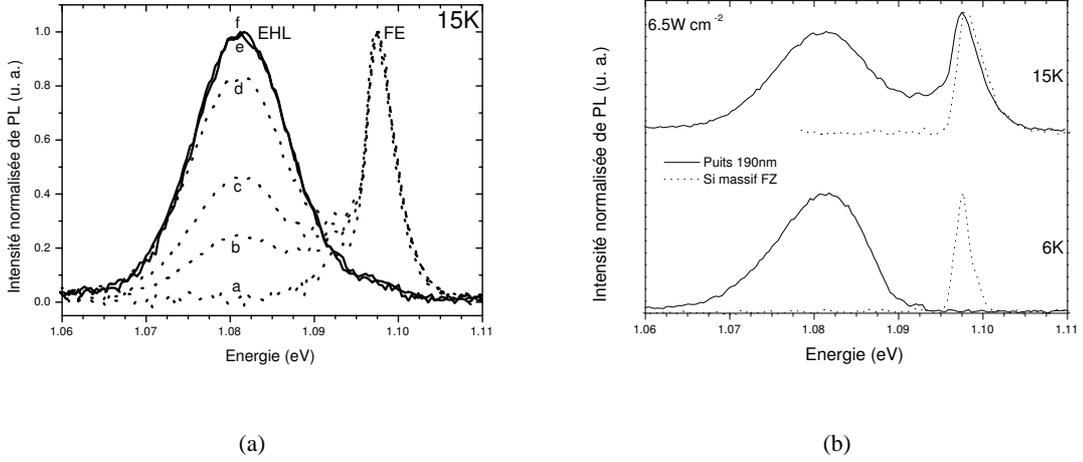


FIG. 3.5: (a) Spectres de photoluminescence d'un puits de 190nm en fonction de \mathcal{P} acquis à une température de consigne du cryostat $T_c=15K$: $a=0.5$, $b=2$, $c=4$, $d=8$, $e=2.6 \cdot 10^3$, $f=4 \cdot 10^3 \text{ W cm}^{-2}$; (b) Comparaison de la PL du puits de 190nm et du silicium massif FZ pour $T=6K$ et $T=15K$ et $\mathcal{P}=6.5 \text{ W cm}^{-2}$.

grandeur (ce qui est réalisé en pratique avec un faisceau focalisé). Le seuil de puissance nécessaire à la création de liquide dans le puits est donc beaucoup plus bas.

Dans le puits, le confinement spatial des porteurs entraîne une élévation de la pression, à la différence du cas massif où les porteurs sont condamnés à s'évaporer de la goutte de liquide sous forme d'excitons car celle-ci est plongée dans un milieu de pression nulle. En conséquence, dans un milieu massif, le gaz d'excitons est condamné à toujours se trouver à des densités inférieures à celles prévues par le diagramme de phase du fait de la diffusion des porteurs dans la masse. Le confinement spatial unidimensionnel des porteurs permet donc de s'approcher des conditions physiques où l'équilibre liquide-gaz prédit par les diagrammes de phase peut être observé.

Grâce aux méthodes présentées dans la partie précédente 3.3.2, il est possible de retrouver les densités n de chacune des phases dans le puits lorsque celles-ci ne sont pas mélangées entre elles. Ceci est réalisé expérimentalement pour la plus petite et les deux plus grandes valeurs de \mathcal{P} . Pour $\mathcal{P}=0.5 \text{ W cm}^{-2}$, on trouve $n_{EX} = \tau_G \tau_{EX} / l_z \approx 1.3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, avec $\tau_{EX}=7.35 \mu\text{s}$ (valeur à 20K dans le silicium massif FZ). Cette valeur se situe près de la densité critique de condensation donnée par la ligne de liquéfaction du gaz d'excitons à 15-20K (valant environ $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ d'après le diagramme de phase calculé avec la méthode des gouttelettes en figure 2.13(a)). Le côté basse énergie du spectre correspondant sur la figure 3.5(a) semble d'ailleurs contenir une petite raie attribuable à l'apparition de la phase condensée, confirmant par là-même que le point correspondant à $\mathcal{P}=0.5 \text{ W cm}^{-2}$ se trouve sur le bord basse densité du domaine de coexistence du diagramme de phase (point A de la figure 3.6(a)). Enfin, des régressions à l'aide de la méthode d'intégration de Gauss-Legendre (GL) nous donnent la densité de la phase liquide $n_{EHL} \approx 2.6$

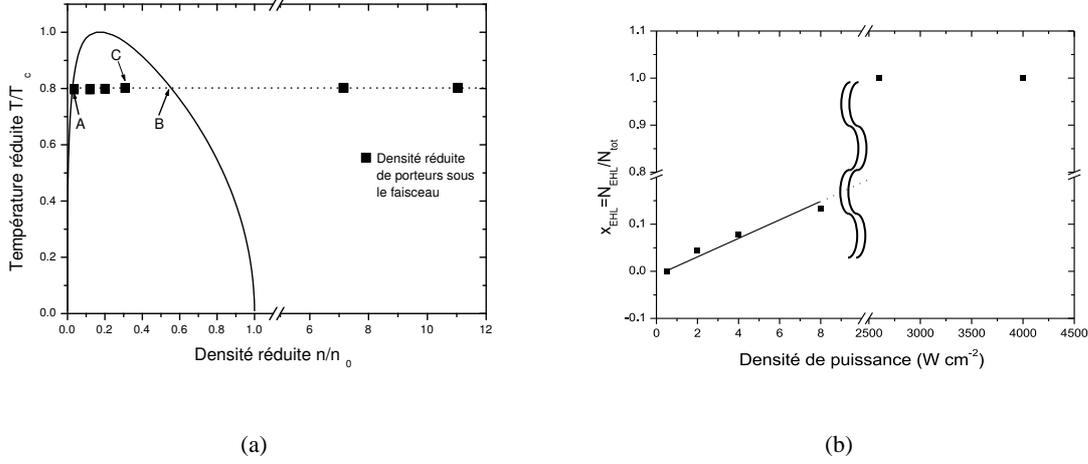


FIG. 3.6: (a) Diagramme de phase en coordonnées réduites du système eh où figurent les densités de porteurs injectées dans le puits (les densités situées dans le domaine de coexistence sont fixées arbitrairement car on ne connaît pas la durée de vie moyenne d'une paire eh sous l'une quelconque des deux phases); (b) rapport x_{EHL} du nombre de paires eh sous forme liquide au nombre total de paires eh générées dans le puits en fonction de \mathcal{P} , image du nombre total de paires.

10^{18} cm^{-3} . En conclusion, les limites du diagramme de phase mesurées ici correspondent donc bien à celles calculées à 15-20K³⁰.

Dans le cas mentionné ci-dessus où les phases ne sont pas mélangées, le nombre de paires N_{EX} et N_{EHL} photogénérées s'écrit $N_{EX}^{EHL} = (1 - R)P\tau_{EX}^{EHL}/h\nu$, où P est la puissance incidente (et non la densité \mathcal{P}). On peut donc calibrer en ces points le signal délivré par le photomultiplicateur de façon à connaître la relation de proportionnalité liant le maximum du pic de PL de chacune des deux phases et les nombres N_{EX} et N_{EHL} . De cette façon, on peut trouver pour chaque spectre de la figure 3.5(a) la proportion de chacune des deux espèces par rapport au nombre total N_{tot} de paires présentes dans le puits. La proportion de paires sous forme liquide $x_{EHL} = N_{EHL}/N_{tot}$ est reportée en fonction de \mathcal{P} sur la figure 3.6(b), \mathcal{P} étant proportionnelle au nombre total de paires créées. La fonction $x_{EHL}(\mathcal{P})$ est une fonction affine pour les basses densités de puissance, ce qui signifie que les proportions x_{FE} et x_{EHL} suivent la règle des bras de levier observée lors de l'équilibre entre deux phases d'une même espèce. Par exemple, si la densité de porteurs injectés dans le puits prend la valeur C indiquée figure 3.6(a), alors les densités de chacune des deux phases sont données par les points A et B situés sur les bords du domaine de coexistence à $T=15\text{K}$, tandis que la proportion de paires sous la phase gazeuse est $x_{FE} = \frac{CB}{AB}$ et la

³⁰Il est également possible de mesurer par la méthode (GL) la densité de la phase liquide en coexistence avec le gaz d'excitons. Il faut cependant tronquer le côté haute énergie de la raie de recombinaison du liquide car celle-ci est modifiée par une contribution de l'exciton libre. La fiabilité de la température de fit T_ϕ est donc moins bonne que dans le cas de la présence de la seule phase liquide. Fort heureusement, et en accord avec le diagramme de phase, les densités trouvées pour le liquide quand \mathcal{P} varie sont constantes et très proches de $2.6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

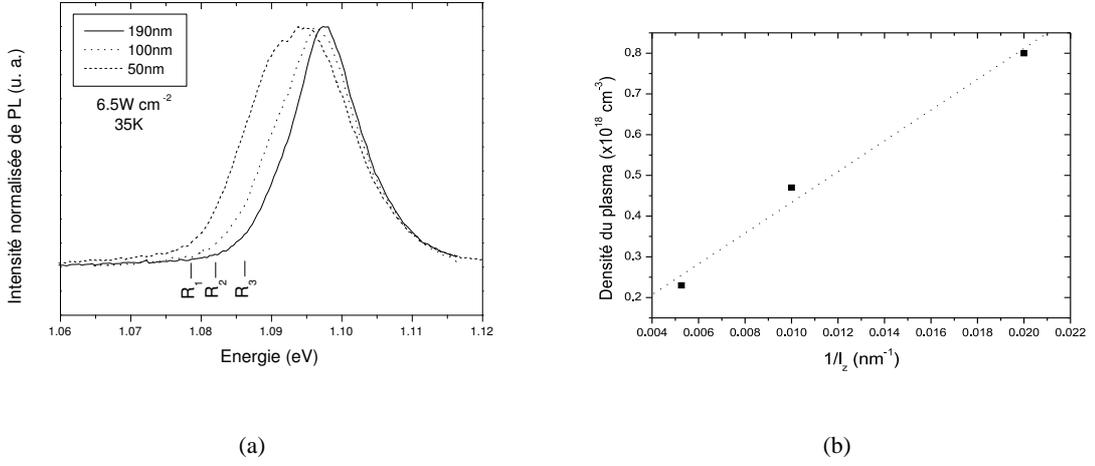


FIG. 3.7: (a) Photoluminescence de plusieurs puits de Si d'épaisseur l_z variable pour $\mathcal{P}=6.5\text{W cm}^{-2}$ et $T_\gamma=35\text{K}$; (b) Graphe donnant la variation de la densité du plasma trouvée pour les spectres en (a) en fonction de l'épaisseur du puits.

proportion de paires sous la phase liquide est $x_{EHL} = \frac{AC}{AB}$.

Lorsque C tend vers B, la densité de puissance est telle que le puits est totalement rempli. Ceci est vérifié pour $\tau_G\tau_{EHL}/l_z = n_{EHL}$, soit $\mathcal{P} = h\nu l_z n_{EHL}/(1-R)\tau_{EHL}$. Avec $\tau_{EHL}=247\text{ns}$, on trouve $\mathcal{P}_{lim}=300\text{W cm}^{-2}$. Si $\mathcal{P} \geq \mathcal{P}_{lim}$, la densité de porteurs sous le faisceau n'est plus égale à $\tau_G\tau_{EHL}/l_z$, comme l'indiquent les deux points situés à droite de la ligne de coexistence du liquide figure 3.6(a). Le liquide, occupant tout l'espace du puits intercepté par le faisceau, ne peut pas atteindre les densités générées localement par le laser du fait de son incompressibilité. On peut donc raisonnablement supposer que celui-ci va s'étaler dans le plan. Par exemple, si $\mathcal{P}=4\text{kW cm}^{-2}$, alors le diamètre de la zone remplie par le liquide (donc le diamètre de la zone d'émission) vaut environ $130\mu\text{m}$, pour un diamètre de spot d'excitation $D_f=55\mu\text{m}$. Il est à noter que plus le puits est fin, plus le liquide doit s'étaler loin du spot laser pour une même valeur de \mathcal{P} .

La différence de compressibilité entre le liquide et le plasma peut être mise en évidence de manière spectaculaire en comparant à une densité de puissance et une température supérieure à T_c la raie de recombinaison du plasma eh pour des puits d'épaisseur différentes. Dans ces conditions, le nombre de paires eh créées par unité de surface dans l'un quelconque des puits est rigoureusement identique (si l'on omet la variation de la durée de vie par paire d'un puits à l'autre). Par conséquent, si le plasma occupe tout le volume du puits intercepté par le faisceau laser, ce que l'on peut vérifier pour $\mathcal{P}=6.5\text{W cm}^{-2}$ et $\tau_{EHL} \approx 1\mu\text{s}$, alors la densité du plasma compressible variera comme l'inverse de l_z .

Ceci est très bien vérifié expérimentalement, comme on peut le voir sur la figure 3.7(a) où les R_i représentent l'intersection de l'axe des énergies avec la tangente à la raie de recombinaison du plasma, au-

trement dit la position du gap renormalisé. Les densités correspondantes sont $n_1=0.80$, $n_2=0.47$, $n_3=0.23$ 10^{18} cm^{-3} et varient bien comme l'inverse de l'épaisseur (voir la figure 3.7(b)). Ceci nous permet de conclure que la détente du plasma le long du plan du SOI est négligeable et que celui-ci se cantonne bien à la zone interceptée par le faisceau, rendant toute diminution de l'épaisseur responsable d'une augmentation de la densité.

Cette observation n'est possible que si la densité de puissance incidente est faible (faisceau non focalisé). Si cette dernière est de l'ordre du kW cm^{-2} (faisceau focalisé), la densité du plasma atteint une valeur maximale très proche de celle du liquide aux basses températures (ce que l'on peut observer sur la figure 3.4 par la position constante du côté basse énergie des spectres acquis à 4kW cm^{-2} pour $T=6\text{K}$, 15K et 35K). Cette densité limite est atteinte en régime de pompage fort pour toutes les épaisseurs de puits.

Une étude systématique des puits de SOI a été menée en fonction de \mathcal{P} , de la température et de l'épaisseur pour $l_z \geq 28\text{nm}$. Les effets observés proviennent du confinement spatial. Ceci a pour conséquence de modifier les densités des phases pour une densité de puissance donnée en fonction de l_z mais sans modifier le mécanisme de condensation lié aux interactions coulombiennes.

3.5 Etat transitoire du système électron-trou dans les puits de SOI

Le confinement spatial offert par les barrières de silice dans les puits de silicium affecte de manière notoire les propriétés d'équilibre thermodynamique des différentes phases du système eh. Des effets dynamiques importants sont aussi attendus sous des excitations impulsionnelles.

L'excitation pulsée est délivrée par un laser Nd :YAG doté d'un cristal tripleur qui génère des photons de longueur d'onde 355nm . La fréquence de répétition utilisée dans les expériences est de 3.5kHz pour une puissance moyenne de 20mW . La durée de chaque pulse étant de 10ns , la puissance instantanée est donc de 570W . En focalisant le faisceau sur l'échantillon, nous obtenons des densités de puissance \mathcal{P} de l'ordre de 30MW cm^{-2} , soit quatre ordres de grandeur au dessus des densités de puissance maximales accessibles avec le laser argon continu.

La figure 3.8(a) montre les spectres de photoluminescence résolue en longueur d'onde et en temps dans le puits de 190nm à $T=6\text{K}$. Ces spectres donnent la PL en fonction de la longueur d'onde au temps D (délai) compté à partir de la fin du pulse laser, et intégrée pour chaque pulse sur une fenêtre temporelle de largeur L (chaque contribution de signal associée à un pulse étant également sommée N fois par longueur d'onde, avec $N=1000$). La partie haute énergie de chaque spectre n'apparaît pas car la composante du faisceau de pompe à $1.064\mu\text{m}$ (1.165eV) du laser Nd :YAG, réfléchi par la surface de l'échantillon, doit être filtrée (voir le schéma 3.1 de l'expérience).

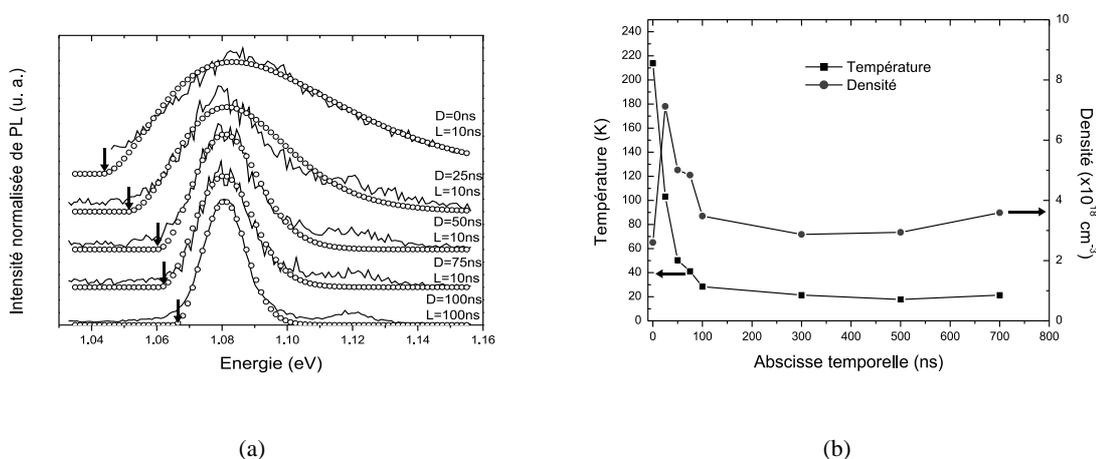


FIG. 3.8: (a) Photoluminescence résolue en temps et en longueur d'onde du puits de 190nm à $T=6\text{K}$, où D donne le temps séparant la fin du pulse laser du début du comptage, et L donne la durée du comptage pour chaque pulse. Les ronds sont des régressions et les flèches indiquent la position du gap renormalisé; (b) Densité et température du plasma eh en fonction de D trouvées par regression sur les spectres donnés en (a). La variation de l'énergie de bande interdite a été prise en compte (on se référera à la section 4.2.2 sur la photoluminescence des plots de silicium à haute température).

La forme du spectre dépend de D et celui-ci est d'autant plus large que D est faible. D'autre part, la coupure basse énergie des spectres correspondant au gap renormalisé se décale vers les hautes énergies pour les D croissants jusqu'à la valeur adoptée par le liquide eh dans les puits de SOI sous pompage laser modéré comme nous l'avons vu jusqu'ici. Les valeurs pour les températures et densités données par l'analyse de la raie de PL reportés sur la figure 3.8(b) en fonction de D , montrent une décroissance rapide de ces deux grandeurs sur un temps de l'ordre de 100ns ³¹. Le système eh à l'instant initial est très dense et chaud puisque la densité trouvée est environ deux à trois fois supérieure à celle du liquide dans les milieux massifs et la température vingt fois supérieure à la température de consigne T_γ du cryostat ($T_\gamma=6\text{K}$)³².

³¹La densité du plasma issue de la régression au délai $D=0\text{ns}$ en figure 3.8(b) semble anormalement basse si on la compare à celles trouvées aux délais supérieurs. Le peuplement de la bande split-off peut modifier considérablement la forme de la densité d'état et ainsi donner lieu à une mauvaise estimation de la densité de fit dans le cadre de l'inclusion dans notre modèle des seules bandes de trous lourds et légers. L'énergie de levée de dégénérescence séparant ces deux dernières bandes de la bande split off étant d'environ 40meV , son peuplement aura lieu à environ 200K (qui est la température de fit à $D=0\text{ns}$) si la densité de paires excède $18 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. A haute température, les masses des porteurs peuvent également changer et être responsable de la déviation observée à $D=0\text{ns}$. Enfin, l'énergie de renormalisation du gap donnée par Vashishta et Kalia, valable à température nulle, n'est plus tout à fait correcte pour $T \approx 200\text{K}$.

³²Pour un gaz d'électrons de masse m et de densité n à la température T , la condition de dégénérescence impose que [59] $T \ll \hbar^2 n^{2/3} / m$, ce qui donne pour les électrons présents dans le plasma eh du silicium $T \ll 8.2n^{2/3}$, avec n en unité de 10^{18} cm^{-3} et nous permet de conclure que les températures et densités trouvées placent le plasma eh dans un domaine où celui-ci est correctement décrit par les niveaux de Fermi donnés par 2.5 (le plasma commence à être dégénéré). Ceci valide nos hypothèses

Enfin, pour $D = L=100\text{ns}$, le spectre reporté sur la figure 3.8(a) est celui d'un liquide de densité $n_0=3.25 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et de température $T = 29\text{K}$. Pour des délais supérieurs et des temps de comptage égaux ($L = 100\text{ns}$), les densités et températures trouvées à partir des spectres de PL (que l'on n'a pas représentés ici) sont constantes et attestent de la stabilisation de la phase eh générée sous forme de liquide. Dans ce régime (i. e. pour $D > 100\text{ns}$), la densité *moyenne* décroît nécessairement puisque le signal total de photoluminescence est une fonction décroissante de D . Pourtant, comme il vient juste d'être présenté, la densité au sein de la phase liquide est constante (cette densité est la densité des régressions correspondant à la densité locale vue par une paire eh dans une goutte). Ceci nous amène à conclure que les gouttelettes de liquide gardent une densité de paires *constante* mais voient soit leur taille diminuer au cours du temps, soit leur nombre.

Nous pouvons donc affirmer que la diminution de largeur de raie du plasma eh, puis sa stabilisation pour $D > 100\text{ns}$, est un processus transitoire entre un système extrêmement dense et métastable et un système moins dense, mais condensé, proche de l'équilibre thermodynamique. La paire eh photogénérée dans le puits se trouve sur un état initial d'énergie supérieure à l'énergie de l'état fondamental E_G mais se trouve très vite dans le creux de la cuvette de potentiel quand le système eh a relaxé, comme schématisé sur la figure 3.9(a). Les processus de thermalisation des porteurs vers les bords de bande sont bien plus courts, de l'ordre de la picoseconde, ce qui permet d'affirmer que l'élargissement observé de la raie ne provient pas de recombinaisons de porteurs chauds mais bien d'un surplus de porteurs par rapport à la densité d'équilibre thermodynamique entraînant une augmentation de l'énergie de Fermi des électrons et des trous.

La nature exacte de la phase dense (liquide ou plasma) reste indéterminée car nous ignorons l'influence exacte de la pression sur la courbe donnant l'énergie E par paire en fonction de la densité n . Il se peut en effet que même à très haute température et haute pression, ce système possède un minimum local dans sa courbe $E(n)$, lui conférant des propriétés de liquide. Ce système de haute densité occupe nécessairement tout le volume du puits et est homogène³³, si bien que la densité locale vue par une paire eh est égale à la densité moyenne du système eh, à la différence du cas des gouttelettes de liquide. Par conséquent, il est possible de voir un liquide de grande densité métastable sous haute pression mais tendant continuellement vers le liquide de densité $3.2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ du fait de la recombinaison des porteurs. Ces recombinaisons entraînent une diminution continue de la densité vue par la paire eh jusqu'à ce que se forment les gouttelettes ayant chacune une densité de porteurs constante $n_0 \approx 3.2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

La durée de vie dans le silicium est pilotée par la durée de vie non radiative Auger, et ceci est d'autant plus vrai que le plasma ou le liquide est dense. En effet, la probabilité pour qu'un photon issu

concernant l'équation de raie de recombinaison du plasma. Le cas $D=0\text{ns}$ a été exclu.

³³Il ne se forme pas de gouttes dans ce cas là car $F_{liq}=100\%$.

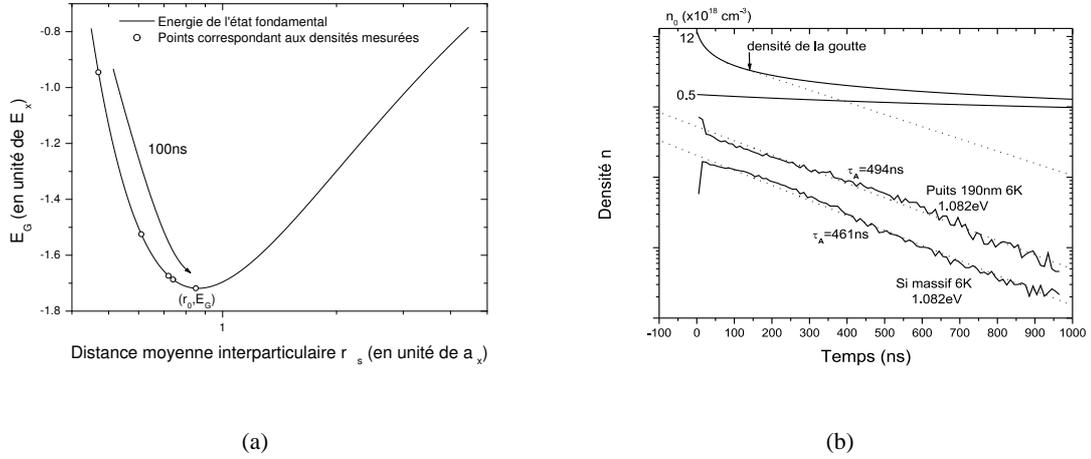


FIG. 3.9: (a) Schéma montrant le processus transitoire subit par le système eh pour atteindre l'équilibre thermodynamique sous forme liquide; (b) Influence de la densité initiale n_0 de paires eh injectées sur la forme du déclin de luminescence d'un système eh spatialement homogène. Les courbes de déclin de luminescence pour le puits de 190nm et le silicium massif à 6K et 1.082eV sont reportées, ainsi que les durées de vie Auger des porteurs dans la goutte. Celles-ci montrent aux temps courts pour le puits le passage de l'état transitoire à l'état d'équilibre condensé sous forme de gouttes de liquide, et pour le silicium massif la condensation des porteurs dilués en gouttes de densité constante (ce qui est retranscrit par la courte montée de $n(t)$).

de la recombinaison d'une paire eh excite un porteur présent à côté de la paire annihilée est d'autant plus grande que la densité de paires eh est forte. La durée de vie Auger τ_A dépend du nombre de porteurs intrinsèques n_i et p_i ainsi que du nombre de porteurs injectés Δn_i et Δp_i suivant [35]

$$\tau_A = \frac{\Delta n_i}{\gamma_e (p_t^2 n_t - p_i^2 n_i) + \gamma_h (p_t n_t^2 - p_i n_i^2)}, \quad (3.5)$$

où $\Delta n_i = \Delta p_i$, $n_t = n_i + \Delta n_i$, $p_t = p_i + \Delta p_i$ et γ_e^h sont les coefficients des processus de collision Auger e-e-h et h-h-e. Dans le cas du plasma ou de la goutte eh à basse température, $\Delta n_i \gg n_i$, $\Delta p_i \gg p_i$ et $\gamma_e \approx \gamma_h = 1.5 \cdot 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ [9] dans le silicium à 2K. Comme $\Delta n_i = \Delta p_i = n$, nous avons donc

$$\tau_A = \frac{1}{\gamma n^2}, \quad (3.6)$$

où $\gamma = \gamma_e + \gamma_h$. L'équation cinétique liant la densité de paires n et la durée de vie Auger τ_A s'écrit

$$\frac{dn(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau_A} n(t), \quad (3.7)$$

et peut s'intégrer, si τ_A est constant en

$$n(t) = n_0 \exp[-t/\tau_A]. \quad (3.8)$$

En revanche, si τ_A varie en fonction de la densité comme donné par 3.6, l'équation 3.7 s'intègre en

$$n(t) = (2t\gamma + n_0^{-2})^{-1/2}. \quad (3.9)$$

Les porteurs présents dans la goutte ont une densité locale $n_0=3.2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ constante et leur durée de vie Auger estimée selon 3.6 sera $\tau_A = 325\text{ns}$. La variation de densité de l'équation 3.7 sera donc une variation de densité moyennée sur tout le volume de l'échantillon et celle-ci obéira à l'équation 3.8. Ce régime, correspondant à l'existence de gouttes de densité constante mais de nombre ou de taille variant avec le temps, est observé expérimentalement figure 3.9(b) pour les temps supérieurs à environ 100ns après la fin du pulse laser pour le silicium massif et les puits de SOI. Le déclin de luminescence est alors exponentiel. Aux temps très courts, nous avons observé dans les puits de SOI la transition entre un plasma très dense et un liquide de densité inférieure et constante. Dans ce cas, la densité locale du plasma varie avec le temps comme la durée de vie Auger, si bien que la densité de cette phase, remplissant tout le volume du puits, obéira à l'équation 3.9.

La figure 3.9(b) montre clairement que le déclin de photoluminescence calculé d'après 3.9 n'est pas une simple exponentielle décroissante mais plutôt une exponentielle dont la constante de temps augmente avec le temps. A la courbe indexée « $n_0=12 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ » est ajoutée une tangente dont la pente correspond à la durée de vie du liquide de densité $3.2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. En effet, le plasma dense atteint cette densité pour $t \approx 100\text{ns}$ et voit donc sa durée de vie figée. La courbe de déclin ne suit plus alors l'équation 3.9 rendue par la courbe en traits pleins mais l'équation 3.8 reproduite par la tangente en pointillés. Nous observons que la courbe de déclin expérimentale du puits de 190nm sur la figure 3.9(b) a effectivement l'allure prévue. Cependant, la courbe de déclin du silicium massif n'est pas semblable à celle du SOI pour les temps courts et montre au contraire une croissance très rapide suivie d'une décroissance de type exponentiel relative à l'existence du liquide. Cette différence de comportement provient de ce que le mécanisme de condensation dans les puits est considérablement accéléré et exacerbé du fait du confinement spatial. Le délai observé dans le cas du silicium massif avant l'établissement du déclin exponentiel de luminescence peut être interprété comme le temps nécessaire aux paires eh pour se condenser dans un milieu de basse pression.

Il est à noter qu'un système eh remplissant homogènement le puits, de densité variant avec le temps et de basse densité initiale de porteurs n_0 (en pratique un plasma haute température) aura une courbe de déclin obéissant à 3.9 mais assimilable aux temps courts (de l'ordre de quelques centaines de nanosecondes) à 3.8 (courbe indexée « $n_0=0.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ » sur la figure 3.9(b). En effet, $n = \exp \left[-\frac{1}{2} \ln \left[n_0^{-2} (2t\gamma n_0^2 + 1) \right] \right] \approx n_0 \exp \left[-t\gamma n_0^2 \right] = n_0 \exp \left[-t/\tau_A \right]$ aux temps courts.

Enfin, pour terminer cette partie, il semble utile de comparer les spectres de PL donnés ci-dessus aux spectres acquis dans les mêmes conditions sur des puits d'épaisseur variable et dans le silicium massif, ceci dans le but de mettre en lumière un peu plus le phénomène de confinement spatial. Sur la figure 3.10(a) nous pouvons voir que la raie de recombinaison associée à la création de la phase dense eh

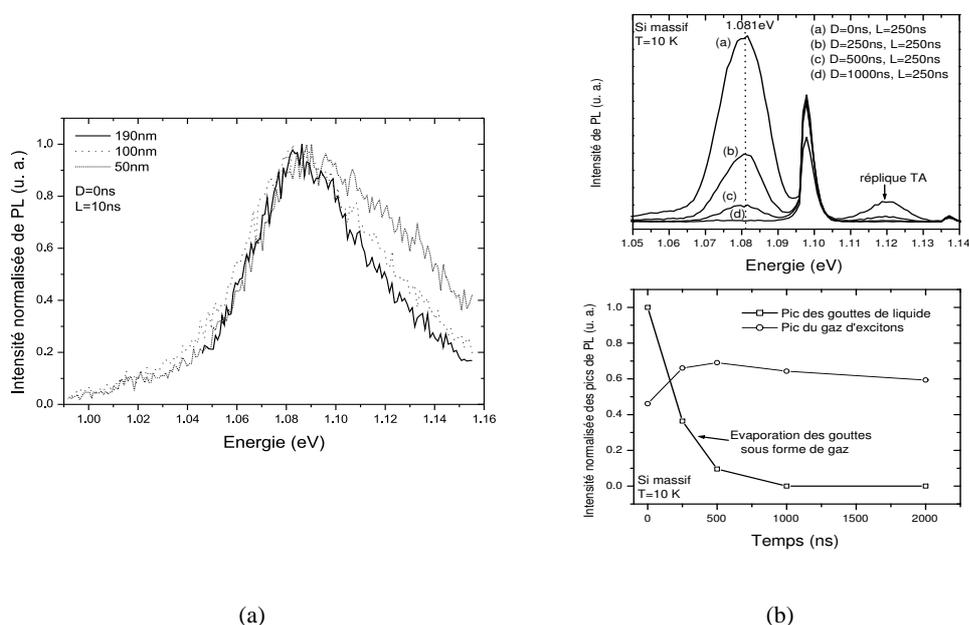


FIG. 3.10: (a) Spectres de photoluminescence acquis à $T=6K$ sur des puits de SOI d'épaisseurs différentes sous faisceau laser pulsé Nd :YAG dans des conditions favorables à l'observation de la raie du système eh haute densité ; (b) En haut : spectres de photoluminescence acquis à $T=10K$ dans le silicium massif sous faisceau laser pulsé Nd :YAG dans des conditions similaires à (a). La raie du liquide eh de densité $n_0 \approx 3.2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ apparaît à 1.081eV à côté de la raie associée à la recombinaison de l'exciton libre à 1.098eV . En bas : hauteurs des pics de recombinaison du liquide eh et de l'exciton en fonction de D montrant l'évaporation des gouttelettes de liquide en gaz d'excitons.

dans le puits de 190nm est également observée dans des puits de moindre épaisseur³⁴. Pour un même D et un même L , la largeur de raie augmente quand l_z diminue, ce qui signifie que la densité de la phase eh et sa température augmentent sous l'effet de l'abaissement de l'épaisseur et qui vient corroborer les observations précédentes du phénomène de confinement spatial. L'observation de la photoluminescence liée aux recombinaisons électron trou d'un système très dense montre que la densité de centres de recombinaison non radiative, en particulier aux interfaces, est très faible. En effet, les porteurs photogénérés ont dans ces cas-là une énergie cinétique bien plus grande que ceux créés dans le silicium massif ou dans les puits de SOI sous faible pompage laser car leur niveau de Fermi est plus haut. A titre d'exemple, un trou avec une énergie cinétique de 40meV et une vitesse de $15 \cdot 10^4 \text{ m s}^{-1}$ parcourt pendant 10ns $160\mu\text{m}$ et est donc amené à «ricocher» au maximum 800 fois dans le puits de 190nm . La présence en nombre de centres de recombinaison non radiative aux interfaces aurait donc pour effet de tuer la luminescence du système eh. La mesure de spectres de photoluminescence associés aux systèmes denses eh confirme indirectement la grande qualité cristalline du silicium sur isolant et la très faible densité de pièges aux

³⁴Cette raie large est également observée pour des températures de cryostat T_γ de 15 et 35K.

interfaces Si-SiO₂.

En ce qui concerne le silicium massif, comme on peut le voir sur la figure 3.10(b), aucune phase dense eh n'est observée dans l'intervalle temporel suivant le pulse laser. Seules les raies associées à la recombinaison des porteurs dans les gouttes de liquide et à la recombinaison des excitons libres sont visibles³⁵. Nous en déduisons que les porteurs, bien que générées en très grande quantité par le pulse laser, diffusent très rapidement dans la masse du semiconducteur à tel point que la formation du gaz basse densité d'excitons libres est possible. La vitesse de formation de ce gaz est donnée par la variation en fonction de D du maximum de la raie excitonique (bas de la figure 3.10(b)). Le nombre d'excitons n'atteint son maximum que quelques centaines de nanosecondes après la fin du pulse laser, lorsque le nombre de gouttes s'est considérablement abaissé. Ceci vient illustrer de manière assez simple l'évaporation des paires eh des gouttes de liquide dans le milieu environnant sous la forme d'un gaz d'excitons, phénomène absolument inobservable dans les puits de SOI sous faisceau laser pulsé où les hautes pressions en porteurs ne permettent pas l'apparition de gaz.

3.6 Durées de vie des paires électron trou dans les puits de SOI

Une étude complémentaire de mesure des durées de vie en fonction de l'épaisseur et de la température a été menée. Les résultats sont reportés sur les figures 3.11(a) et 3.11(b) et montrent qu'à 1.081eV, le temps de vie τ d'une paire eh sous forme liquide diminue d'un facteur deux lorsque l'épaisseur du puits l_z passe de 200nm à 28nm. Plus précisément, à T=6K, τ chute de 500ns à environ 250ns.

Ceci peut s'expliquer par une variation de la densité du liquide eh à pompage laser constant lorsque l'épaisseur décroît. En effet, la durée de vie étant pilotée par les recombinaisons non radiatives Auger, celle-ci s'écrit $\tau = 1/\gamma n^2$, où γ peut être considéré constant. En vertu de cette relation, une diminution d'un facteur deux de τ entraîne une augmentation d'un facteur $\sqrt{2}$ de la densité. Comme nous l'avons vu dans les parties précédentes, cette augmentation de la densité peut être interprétée comme une manifestation du confinement spatial des porteurs augmentant quand l_z diminue.

La figure 3.11(b) montre que la durée de vie d'une paire eh dans le liquide pour les grandes épaisseurs est supérieure à celle mesurée sur les puits minces dans les mêmes conditions de température et de puissance laser à T=35K. Cette augmentation est ici aussi interprétable en terme de variation de la densité du liquide eh. D'après l'équation 2.38, qui donne la variation du minimum de la cuvette de potentiel

³⁵La largeur L=250ns de la fenêtre de comptage est ici supérieure à celle utilisée pour les puits (L=10ns). Cependant, si des photons de haute énergie devaient être émis jusqu'à 100ns après la fin du pulse laser, ceux-ci apparaîtraient sur le spectre L=250ns et D=0ns en figure 3.10(b), ce qui n'est pas le cas. Les spectres de PL résolue en temps réalisés sur le silicium massif dans les mêmes conditions que les puits (D variable et L=10ns), ne sont pas reportés ici mais confirment que la raie de recombinaison eh garde la même largeur *quel que soit* D pour L=10ns.

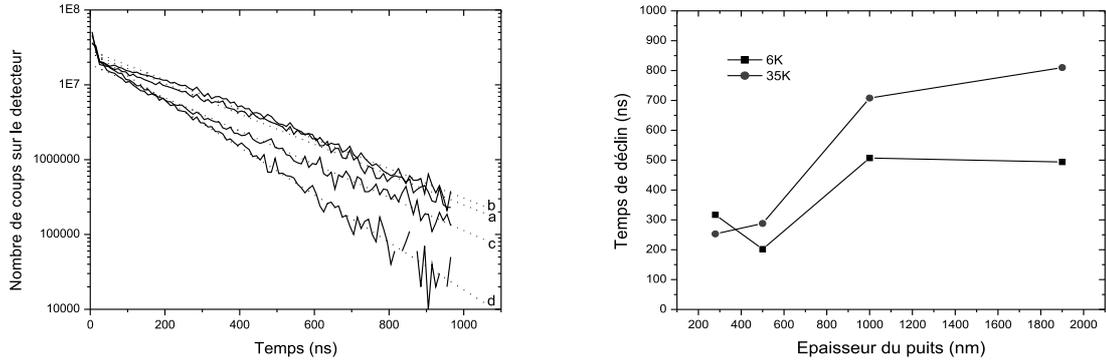


FIG. 3.11: (a) Courbes de déclin de luminescence à $T=6K$ pour des puits de SOI de différentes épaisseurs ; (b) Influence de la température sur la durée de vie d'une paire eh dans des puits de SOI de diverses épaisseurs.

d'une paire eh en fonction de la température, la densité du liquide eh est de $n_0 \approx 3.12 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ à $T=6K$. En suivant le même raisonnement que précédemment, et sachant que $\tau_{35K}/\tau_{6K} \approx 1.6$, nous arrivons à $n(35K) \approx 2.44 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, valeur supérieure à la densité calculée du plasma eh ($n_{EHP} = 0.63 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). L'écart observé entre $n(35K)$ et n_{EHP} peut provenir d'une variation avec la température du coefficient γ . Toutefois, l'augmentation de la durée de vie avec la température est en accord qualitatif avec la diminution de la densité aux hautes températures associée à la dilatation du liquide eh et à l'apparition de la phase plasma eh.

3.7 Phénomènes de nucléation

Dans la partie 2.6 sur les diagrammes de phase, nous avons évoqué le problème de la formation des gouttelettes de liquide eh dans le silicium massif montrant la prédominance de la nucléation hétérogène sur la nucléation homogène, bien qu'aucun résultat expérimental n'ait permis de le confirmer.

Nous avons repris cette étude dans les puits en étudiant les premiers stades de la création des gouttes. Pour cela, nous avons mesuré les spectres de PL pour de très faibles densités de paires.

3.7.1 Gouttelettes de liquide électron trou dans un puits mince

Nous avons choisi d'observer la PL d'un puits de 28nm dont la faible épaisseur permet d'avoir accès à une grande plage de densité de porteurs photogénérés. La température choisie pour l'acquisition est celle de l'hélium pompé, soit 1.8K, afin de limiter au maximum l'agitation thermique éventuellement responsable de chocs entre gouttes et de l'évaporation des gouttes sous la forme d'excitons.

La figure 3.12(a) montre les spectres de PL de ce puits à $T_\gamma=1.8K$ acquis à des densités de puissance

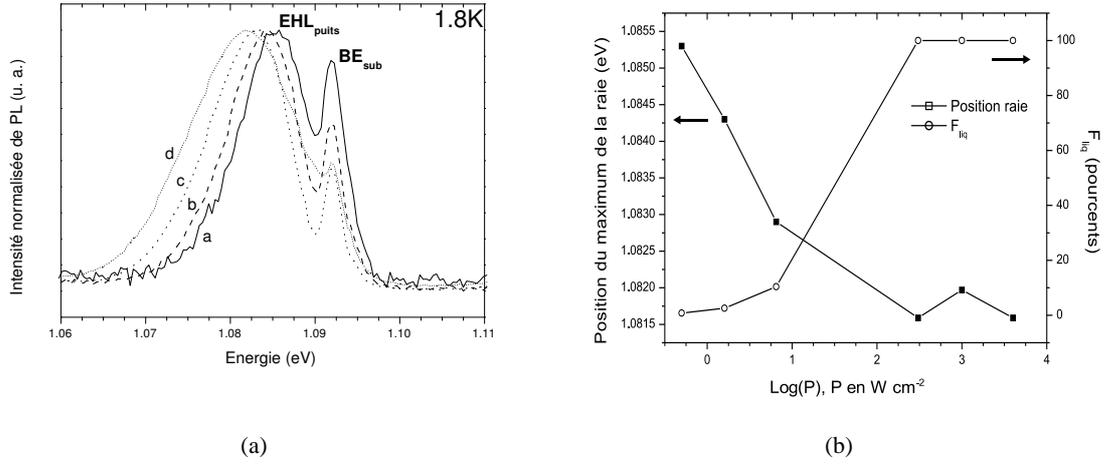


FIG. 3.12: (a) Spectres de PL du puits d'épaisseur $l_z=28\text{nm}$ à $T=1.8\text{K}$ en fonction de \mathcal{P} : (a) 0.5, (b) 2, (c) 4 et (d) $4 \times 10^3 \text{ W cm}^{-2}$; (b) Position du maximum de la raie de recombinaison du liquide eh en fonction de \mathcal{P} et facteur de remplissage F_{liq} en fonction de \mathcal{P} .

différentes. La raie à 1.093eV correspond à la recombinaison des excitons liés sur le bore dans le substrat, celui-ci étant légèrement excité. Contrairement à ce qui est observé dans le silicium massif où la position de la raie du liquide eh est indépendante de la densité de puissance laser, nous voyons que la raie de recombinaison du liquide eh se décale vers les basses énergies quand \mathcal{P} augmente, comme retranscrit sur la figure 3.12(b), ceci jusqu'à une valeur limite égale à celle observée dans le silicium massif sous fort pompage laser [9].

A ce stade, il est très utile d'introduire une nouvelle grandeur, appelée taux de remplissage F_{liq} , définie comme la proportion du puits occupée par le liquide eh de densité $n_0 \approx 3.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Nous avons

$$F_{liq} = \frac{\mathcal{P}(1-R)\tau_{EHL}}{h\nu l_z n_0}, \quad (3.10)$$

avec la condition que *tous* les porteurs soient condensés sous la forme de liquide eh.

Nous pouvons voir sur la figure 3.12(b) que pour les conditions de pompage les plus faibles ($\mathcal{P}=0.5\text{W cm}^{-2}$), le facteur de remplissage du puits par le liquide est de quelques pour cents (sur la base de $\tau_{EHL}=300\text{ns}$), garantissant par là même l'indépendance des gouttes les unes vis-à-vis des autres. Quand la densité de puissance augmente, le puits se remplit progressivement jusqu'à ce que les porteurs ne forment qu'une nappe liquide continue. Ce remplissage s'accompagne du décalage vers le rouge de la raie de recombinaison du liquide que l'on peut dès lors supposer être la signature de l'augmentation du volume des gouttes et de leur coalescence.

Ce phénomène n'a jamais été observé directement dans le silicium massif ni aucun autre semiconducteur mais soupçonné [60] [61] [62]. Nous pouvons en effet identifier ce décalage énergétique comme

provenant du gain d'énergie de surface réalisé par le système eh condensé sous forme de nuage de gouttelettes de tailles variables.

Une première façon d'interpréter ce décalage énergétique en terme de variation de contribution d'énergie superficielle est de considérer qu'à T=0K l'énergie E d'une goutte de rayon r contenant N paires eh est la somme d'une contribution volumique et d'une contribution superficielle. Nous avons [60]

$$E = NE_G + 4\pi r^2 \sigma, \quad (3.11)$$

où E_G est l'énergie de liaison du liquide eh pour une goutte de rayon infini à T=0K (équation 2.35) et σ l'énergie de surface de la goutte³⁶. Par conséquent, le potentiel chimique $\mu(r) = \partial E / \partial N$ de la goutte de rayon r s'écrit

$$\mu(r) = \mu(\infty) + \frac{2\sigma}{n_0 r}, \quad (3.12)$$

avec $\mu(\infty) = E_G$ et n_0 densité du liquide eh dans une goutte de rayon infini (soit $n_0 = 3.2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$).

Le potentiel chimique est donné par la coupure haute énergie de la raie de recombinaison du liquide eh (se référer à la figure 2.15(b)). Toute contribution d'origine superficielle dans l'énergie moyenne d'une paire eh du liquide se traduira donc par un décalage de cette coupure d'une quantité $\Delta E = 2\sigma / n_0 r$. Comme dans notre cas cette partie du spectre est convoluée à la raie BE de l'exciton lié sur le bore dans le substrat, nous mesurerons ΔE à partir du décalage du maximum du pic de luminescence du liquide.

Nous pouvons en outre considérer que les gouttes photogénérées dans le puits de 28nm voient leur diamètre $2r$ stabilisé à l'épaisseur du puits pour $\mathcal{P} = 0.5 \text{ W cm}^{-2}$.

Le facteur de remplissage F_{liq} correspondant aux spectres de la figure 3.12(a) acquis pour $\mathcal{P} = 0.5 \text{ W cm}^{-2}$ (a) et $\mathcal{P} = 4 \cdot 10^3 \text{ W cm}^{-2}$ (d) passe de quelques pour cents à 100%, ce qui signifie que l'écart énergétique ΔE séparant ces deux maxima provient de l'énergie superficielle des gouttes créées dans le puits pour $\mathcal{P} = 0.5 \text{ W cm}^{-2}$. En mesurant $\Delta E \approx 5 \text{ meV}$ et sachant que $2r = l_z = 28 \text{ nm}$, nous pouvons déduire comme valeur pour l'énergie de surface $\sigma = 1.12 \cdot 10^{14} \text{ eV m}^{-2}$. Ce résultat numérique est un ordre de grandeur au dessus de ceux proposés par T. L. Reinecke et S. C. Ying [33] ($\sigma = 1.9 \cdot 10^{13} \text{ eV m}^{-2}$) et P. Voisin *et al* [61] ($\sigma = 1.3 \cdot 10^{13} \text{ eV m}^{-2}$) dans le silicium massif.

Ce désaccord peut être partiellement comblé si le rayon de la goutte est abaissé, mais cette marge de manoeuvre n'est pas suffisante compte tenu du faible rayon supposé pour la goutte. La seule explication plausible, toujours dans le cadre de ce modèle, semble être une augmentation notable de l'énergie superficielle pour les très petites gouttes.

³⁶Par analogie avec le cas des liquides classiques, l'énergie de surface σ est considérée dans un premier temps comme indépendante du rayon de courbure de la goutte, ce qui n'est rigoureusement pas vrai. La disposition des paires eh à la surface, à l'origine de l'apparition de σ , doit effectivement dépendre du rayon local de courbure de l'agrégat.

Une seconde approche en terme de confinement quantique permet d'expliquer le décalage spectral observé. Les phénomènes à N-corps de renormalisation du gap permettent de représenter la goutte comme une boîte quantique sphérique incluse dans un matériau de plus grand gap.

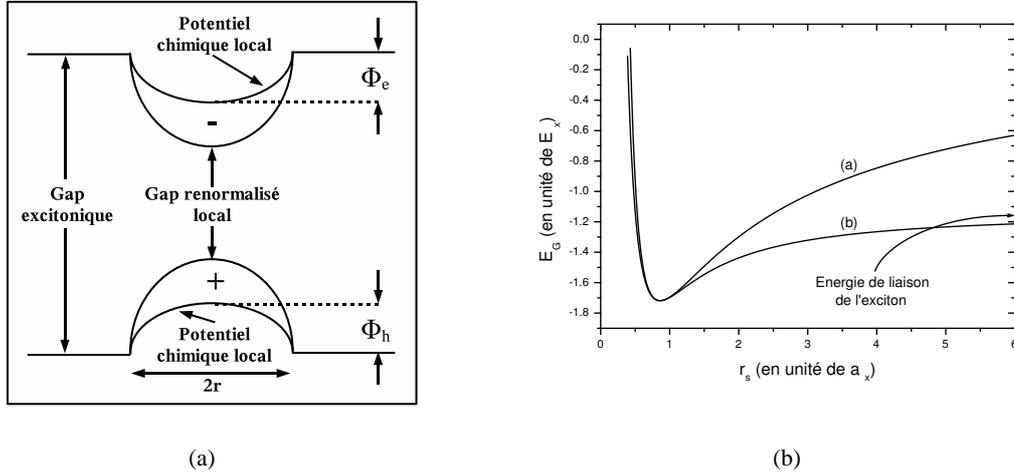


FIG. 3.13: (a) Schéma montrant la «gouttelette quantique» et la configuration des bandes de porteurs ; (b) Energie par paire en fonction de la distance moyenne interparticulaire r_s calculée selon la méthode (VK) (a) et courbe d'interpolation de l'énergie de l'état fondamental, tendant vers l'énergie de liaison de l'exciton dans la limite des basses densités (b).

Dans le silicium massif sous fort pompage laser, aucun phénomène de confinement quantique dans les gouttes n'a lieu car leur diamètre (de l'ordre de $0.2 \mu\text{m}$) est bien supérieur au rayon de Bohr de l'exciton libre (environ 5nm).

En revanche, la situation n'est pas la même pour la goutte de diamètre $2r = l_z = 28\text{nm}$. Le travail de sortie Φ d'une paire eh de la goutte vers l'extérieur sous la forme d'exciton constitue la barrière énergétique à franchir pour la paire, aussi assimilerons-nous les travaux de sortie $\Phi_{e,h}$ des porteurs à la hauteur de barrière individuelle. Nous faisons l'approximation que $\Phi_e = \Phi_h = \Phi/2 \approx 4\text{meV}$. Par la suite nous considérerons que le potentiel V dans lequel sont plongés les porteurs de la goutte est parabolique, de la forme $V_{e,h}(r) = \frac{1}{2}m_{e,h}\omega_{e,h}^2 r^2$, avec la condition $V_{e,h}(l_z/2) = \Phi_{e,h}$, soit $\omega_{e,h}^2 = 8\Phi_{e,h}/m_{e,h}l_z^2$. La figure 3.13(a) donne la configuration des bandes de porteurs dans cette nanogouttelette.

L'énergie de l'état fondamental d'un porteur «immergé» dans cette «gouttelette quantique» est simplement la solution de l'oscillateur harmonique à trois dimensions et nous avons

$$\delta E_{e,h} = \frac{3}{2}\hbar\sqrt{8\Phi_{e,h}/m_{e,h}l_z^2}. \quad (3.13)$$

En prenant pour masse des porteurs les masses mesurées dans le silicium massif³⁷ $m_e = 1.08$ et $m_h = 0.55$,

³⁷Le confinement se fait de manière isotrope et n'a pour effet que de translater les énergies dans le diagramme de bande. Aucune levée de dégénérescence n'a également lieu.

nous trouvons $\delta E_e + \delta E_h = 6.1 \text{ meV}$, en bon accord avec la valeur expérimentale $\Delta E = 5 \text{ meV}$.

Ce modèle est nouveau et en très bon accord avec l'expérience, ce qui va dans le sens de la création de nanogouttelettes pour les faibles taux de remplissage F_{liq} .

Dans un puits de 50nm l'effet de confinement est alors négligeable. L'expérience montre en effet que la raie du liquide eh ne bouge quasiment pas avec la puissance d'excitation. Là encore il semblerait que l'on forme des gouttes de diamètre défini par l'épaisseur du puits.

Nous pouvons tenter de justifier à posteriori la forme de l'énergie potentielle $V(r)$ utilisée si nous connaissons le profil de densité de paires $n(r)$ au sein de la nanogouttelette. A cet effet, nous avons repris le modèle de T. M. Rice [63] qui utilisa des théories développées pour étudier les noyaux atomiques, les adapta au cas des gouttes de liquide électron-trou et parvint à trouver une loi de variation pour $n(r)$. Pour cela, la fonctionnelle $\mathcal{E}[n(r)]$ donnant la densité volumique d'énergie de l'état fondamental du liquide eh doit vérifier la relation

$$\frac{\mathcal{E}[n(r)]}{n(r)} = E_0 \left[-2 \left(\frac{n(r)}{n_0} \right)^{1/y} + \left(\frac{n(r)}{n_0} \right)^{2/y} \right] - E_x, \quad (3.14)$$

où $E_0 = -\Phi$, y est un paramètre ajustable et E_x l'énergie de liaison de l'exciton.

La forme prise par la densité volumique d'énergie dans 3.14 est plus vraisemblable que celle proposée par (VK) sur toute la gamme de densité de paires car, comme on peut le voir sur la figure 3.13(b), $E_G(r_s) = \mathcal{E}(n)/n$ tend vers l'énergie de liaison de l'exciton pour les basses densités. Le modèle (VK) ne converge pas vers de telles valeurs quand n tend vers zéro, ne traduisant pas la transition entre le liquide et le gaz d'excitons. En revanche, l'approche (VK) est plus précise pour le domaine de densité liquide-plasma usuellement observé, à savoir $n \approx 0.5-4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

La valeur de y pour que $\mathcal{E}(n)/n$ interpole au mieux l'énergie fondamentale E_G (VK) dans le domaine $0.5-4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ est trouvée égale à 2.10 (courbe (b) sur la figure 3.13(b)).

Pour une goutte s'étendant de $r = -\infty$ à $r = +\infty$, le profil de densité donné par Rice s'écrit

$$n(r) = n_0 (1 + \exp[r/(y \cdot a)])^{-y}, \quad (3.15)$$

où $a = \hbar/\sqrt{72M|E_0|}$ et $M^{-1} = m_{de}^{-1} + m_{dh}^{-1}$, avec $m_{de} = 0.3216m_0$ et $m_{dh} = 0.55m_0$ masses effectives de densité d'état des électrons et des trous. Pour le silicium, $a \approx 0.17a_x$ et $M = 0.20m_0$.

En faisant le changement de variable $r \rightarrow r - R$ dans 3.15, on peut tracer pour $r > 0$ le profil de densité pour différentes valeurs de R qui est alors identifié approximativement au rayon de la goutte. Puis par symétrie par rapport à l'axe des ordonnées, nous avons accès à son profil complet, comme reporté sur la figure 3.14(a) pour $R=10, 50$ et 100nm . Nous voyons notamment que le cas $R=10\text{nm}$ donne une étendue spatiale pour la goutte correspondant bien au diamètre supposé de la gouttelette quantique dans le puits d'épaisseur $l_z=28\text{nm}$. Ce profil est parabolique, à la différence de ceux tracés pour des rayons R supérieurs, de forme carrée.

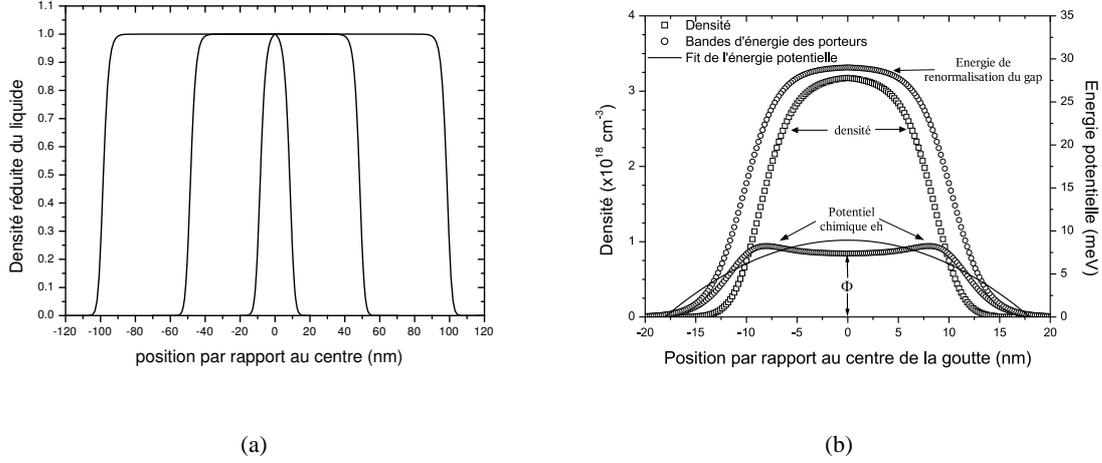


FIG. 3.14: (a) Profils de densité en fonction de la position r pour des gouttes de rayon $R=10, 50, 100\text{nm}$; (b) Profil de densité de la goutte de rayon $R=10\text{nm}$ (gouttelette quantique dans le puits de 28nm) et états énergétiques permis pour les paires eh de la goutte correspondante (courbe en carrés du bas : énergie potentielle par paire eh au niveau local de Fermi et courbe en carré du haut : énergie de renormalisation du gap).

A partir de l'expression de $n(r)$, il est possible de calculer l'énergie potentielle d'un électron et d'un trou tous deux situés sur le niveau de Fermi. Ce niveau de Fermi, tout comme l'énergie de renormalisation du gap ΔE_{BGR} , dépend de la position r du porteur dans la goutte car la densité est une fonction variant avec r . A la frontière de la goutte, la densité du système eh doit être égale, par relation de continuité, à la densité du gaz d'excitons. La seule énergie possible dans ce cas pour une paire eh est l'énergie de liaison de l'exciton E_x . Ceci diffère du cas des porteurs présents à l'état liquide dans la goutte dont les niveaux énergétiques se situent entre les niveaux renormalisés des bandes de valence et de conduction et les niveaux de Fermi. Par conséquent, les états énergétiques permis pour les porteurs dans la goutte quantique formeront deux croissants de Lune dans le plan (énergie, r), comme indiqué sur la figure 3.13(a).

A une position r donnée dans la goutte correspond une densité $n(r)$, une énergie de renormalisation du gap $\Delta E_{BGR}[n(r)]$ et un niveau de Fermi $E_F[n(r), T]$. Le travail de sortie $\Phi_L(r)$ d'une paire eh de la goutte vers le gaz environnant d'excitons est une grandeur locale dépendant de r et qui a en fait la même signification physique que l'énergie potentielle totale $V(r)$ calculée pour les électrons et les trous au niveau local de Fermi dans le cadre de l'oscillateur harmonique à trois dimensions. Nous pouvons écrire à $T=0\text{K}$

$$\Phi_L(r) = |\Delta E_{BGR}[n(r)]| - E_F[n(r), 0] - E_x, \quad (3.16)$$

où $\Delta E_{BGR}[n(r)] \approx \frac{\partial}{\partial n(r)} [\mathcal{E}[n(r)] - \frac{3}{5}n(r)E_F[n(r), 0]]$ est calculée à partir de 3.14 de sorte que $\Delta E_{BGR}[n(r)]$ tende vers $-E_x$ quand n tend vers 0.

La variation du travail local de sortie Φ_L est donnée sur la figure 3.14(b) en fonction de r . Nous avons pris comme densité à l'origine $n_0=3.2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et $R=10\text{nm}$, ceci entraînant $|\Delta E_{BGR}(n_0)|=43.8\text{meV}$. Sur cette même figure on peut voir également la variation de l'énergie de renormalisation du gap ΔE_{BGR} en fonction de la position d'une paire eh dans la goutte. Ces deux courbes délimitant les états énergétiques permis pour les paires eh dessinent bien un croissant de Lune dans le plan (énergie, r). Une régression sur la partie parabolique de Φ_L avec une fonction $f(r)$ du type $f(r) = A + Br + Cr^2$ donne $A \approx \Phi(n_0) = 8.93\text{meV}$, $B \approx 20 \cdot 10^{-4}\text{meV nm}^{-1}$, et $C=27.5 \cdot 10^{-3}\text{meV nm}^{-2}$ (voir la courbe de régression sur la figure 3.14(b)).

L'énergie potentielle $V(r)$ est calculée comme $V(r) = \frac{4\Phi}{l_z}r^2=40.8 \cdot 10^{-3}r^2$, où V est en meV et r en nm. L'accord entre le préfacteur de l'énergie potentielle $V(r)$ et le coefficient C du développement à l'ordre deux de Φ_L est surprenant et vient valider à posteriori notre hypothèse sur le profil du potentiel dans lequel sont plongés les porteurs dans la goutte quantique.

3.7.2 Nucléation hétérogène

L'étude des processus de nucléation a également été menée dans des puits de plus grande épaisseur et offrent des résultats originaux. Là encore, l'acquisition de spectres de PL pour de basses densités d'excitation a été nécessaire.

Ces spectres sont reportés sur la figure 3.15 pour un puits d'épaisseur $l_z=190\text{nm}$ à $T_\gamma=6\text{K}$. Les densités de puissance mises en jeu sont faibles, puisque la valeur maximum de \mathcal{P} est de 6.5W cm^{-2} .

Pour $\mathcal{P} \approx 6.5\text{W cm}^{-2}$ et $\tau_{EHL} \approx 230\text{ns}$ à 10K , nous avons $F_{liq} \approx 11\%$, ce qui montre que le liquide n'occupe pas tout le volume du puits et que par conséquent celui-ci se trouve bien sous la forme de gouttelettes.

Quand la densité de puissance diminue apparaît à haute énergie à 1.087eV une raie deux fois moins large que celle du liquide eh. Dans le même temps la raie du liquide à 1.081eV diminue continuellement pour même disparaître aux plus faibles excitations. Comme le montre la figure 3.15, cette raie converge vers la raie de plus basse énergie observée pour les complexes multiexcitoniques liés sur le bore dans le silicium massif.

L'élément majoritaire résiduel dans le SOI est le bore, dont les densités avoisinent les 10^{15} cm^{-3} , ce qui correspond statistiquement à un atome de bore tous les 60nm environ. Les raies de recombinaison de l'exciton libre (FE) et de l'exciton lié sur le bore (BE) sont indexées respectivement à 1.098 et 1.093eV , comme indiqué sur la figure 3.15. Les raies associées aux recombinaisons de biexcitons et de triexcitons piégés sur le bore ne sont présentes que si celle de l'exciton piégé à 1.093eV apparaît, ce qui nous permet d'éliminer ces deux derniers candidats.

On constate que pour les fortes densités de puissance la largeur à mi-hauteur correspond à celle me-

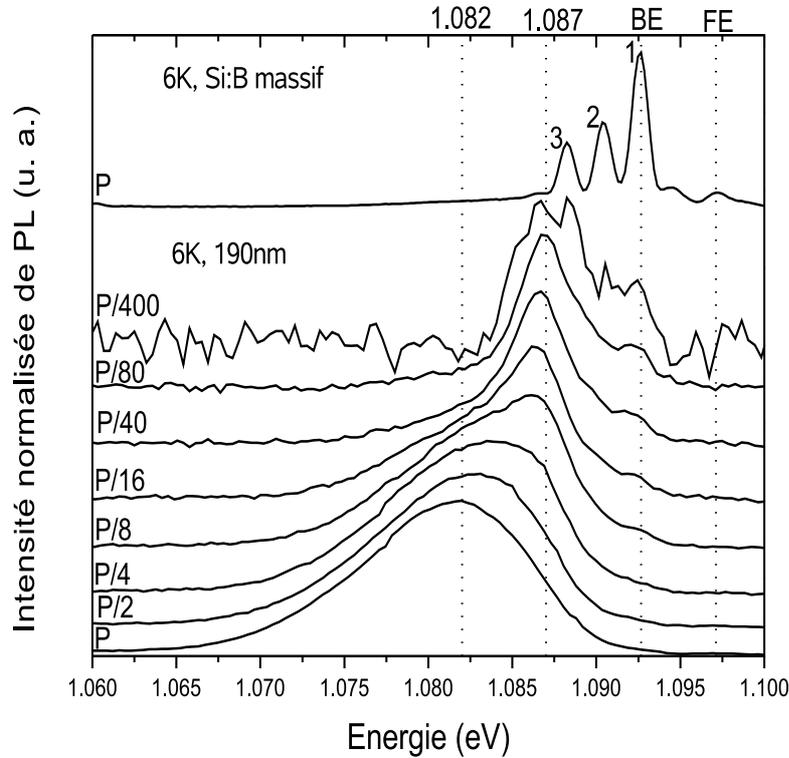


FIG. 3.15: Photoluminescence d'un puits de Si d'épaisseur $l_z=190\text{nm}$ en fonction de la densité de puissance laser avec $\mathcal{P}=6.5\text{ W cm}^{-2}$ à $T_c=6\text{K}$. A titre de comparaison figure la photoluminescence d'un substrat de silicium massif dopé au Bore à $T_c=6\text{K}$ et $\mathcal{P}=6.5\text{W cm}^{-2}$. Les indices 1, 2 et 3 dénotent la recombinaison d'une paire électron-trou au sein d'un complexe multiexcitonique regroupant respectivement 1, 2 ou 3 paires.

surée pour un liquide de densité $3.2 \cdot 10^{18}\text{ cm}^{-3}$, en accord avec la position du maximum des raies. Cette largeur tend vers une valeur d'environ 4meV pour les faibles \mathcal{P} , ce qui est environ deux fois supérieur à la largeur de la raie de l'exciton lié sur le bore pour cette température dans le silicium massif, mais aussi deux fois inférieur à la largeur de la raie du liquide sous forte excitation. La densité correspondante n peut donc s'approximer en supposant que le niveau de Fermi associé à cette distribution de porteurs est deux fois moindre que celui du liquide aux forts \mathcal{P} . Nous trouvons donc $n \approx 1.15 \cdot 10^{18}\text{ cm}^{-3}$.

Il est dès lors naturel de supposer que les raies observées à faible \mathcal{P} correspondent à des embryons de gouttes en cours de mûrissement mais avec une énergie de cohésion plus faible que pour les grosses. On peut supposer que les sites de nucléation hétérogène que sont les impuretés de bore agissent comme des pièges à porteurs dans lesquels se développent des gouttes de rayon proche du rayon de stabilité de Kelvin.

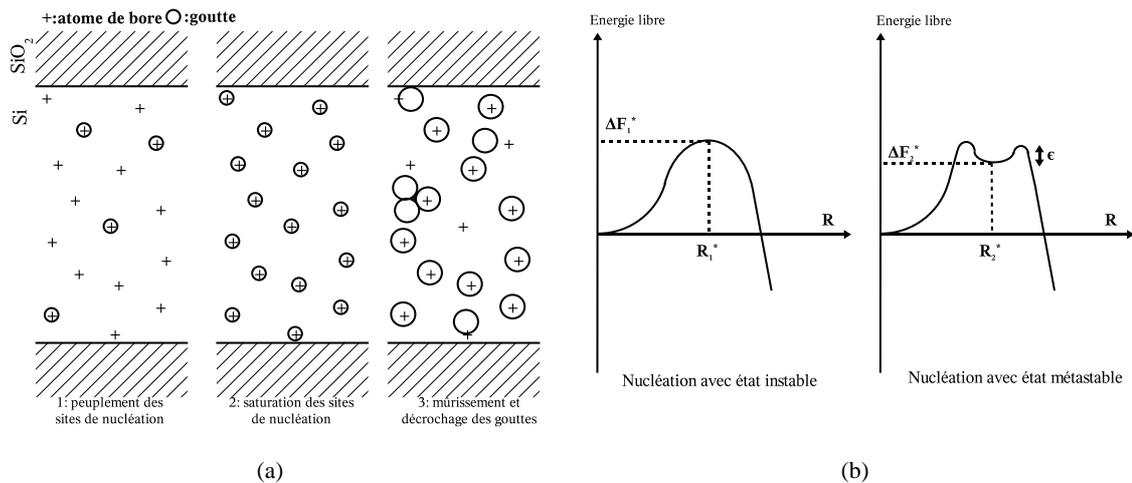


FIG. 3.16: (a) Modèle proposé pour la nucléation en trois étapes : remplissage des sites de nucléation par des gouttes contenant un nombre de porteurs constant, puis saturation des sites de nucléation, et enfin mûrissement, c'est-à-dire augmentation de la taille des gouttelettes pouvant éventuellement se décrocher de l'atome de bore leur ayant donné naissance ; (b) Energie libre d'une goutte de rayon R par rapport au gaz d'excitons trouvant son maximum ΔF^* au rayon de Kelvin R^* . Les deux cas du passage de la goutte en cours de mûrissement par un état d'équilibre instable (gauche) ou métastable (droite) sont envisagés.

Au dessus de $\mathcal{P}=0.2-0.5\text{W cm}^{-2}$, tous les sites de nucléation sont saturés car la raie à basse énergie commence à se développer et on assiste au mûrissement de la goutte qui gagne en densité et en porteurs. Cette densité de puissance correspond à une densité de porteurs injectée dans le puits d'environ $5 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$, sur la base d'une durée de vie pour la paire eh de $5\mu\text{s}$. Si chaque atome de bore est un site de nucléation, le nombre de paires eh par embryon est alors proche de 50. L'énergie de liaison de ce complexe lié au bore relativement à l'exciton lui aussi lié sur ce dernier est de 6meV , valeur cohérente avec le nombre de paires mises en jeu. Le schéma de la figure 3.16(a) reporte le modèle proposé pour la nucléation. On s'attend notamment à ce que les gouttes en cours de mûrissement se détachent de leur site de nucléation sous l'effet de l'agitation thermique et du vent de phonons.

La figure 3.16(b) donne le «chemin» énergétique que doit emprunter une goutte de rayon R variable dans son processus de nucléation et de mûrissement. La courbe donnant l'énergie libre de la goutte en fonction de R ne prend pas ici une forme classique parabolique où le rayon de Kelvin R^* correspond à un état d'équilibre instable. En effet, la raie à 1.087eV sur la figure 3.15 garde une position et une largeur fixes quelle que soit la puissance incidente. Cette raie étant attribuée aux embryons de goutte, nous en déduisons que ceux-ci sont de taille homogène. Par conséquent, le profil d'énergie libre doit ressembler à celui présenté à droite de la figure 3.16(b) et présenter une petite cuvette de potentiel vers le maximum de l'énergie libre, «localisant» les embryons de goutte de rayon proche de R^* dans un état métastable.

Comme il a été vu, le seuil de saturation des sites de nucléation se situe vers $\mathcal{P}=0.5\text{W cm}^{-2}$ et nous permet de calculer celui du puits de 28nm . Ce puits est partiellement transparent car la probabilité

d'absorption d'un photon d'énergie 3.53eV est $A(l_z = 28nm)=92\%$. Son seuil de saturation est alors $0.5 \times 28 / (190 \times 0.92) \approx 0.1 \text{ W cm}^{-2}$. Ceci nous permet de valider à postériori l'hypothèse selon laquelle le décalage énergétique observé sur les spectres de la figure 3.12(a) est attribué à la coalescence de nanogouttelettes qui ont dépassé le stade de la nucléation et sont au tout début du mûrissement pour $\mathcal{P}=0.5 \text{ W cm}^{-2}$.

Pour conclure, il est utile de mentionner ici le modèle proposé par M. Combescot [34] et R. Silver [42] introduit dans la partie 2.6.4 et permettant d'avoir accès au nombre de paires par goutte pour une température donnée. A 6K, d'après la figure 2.14(c), le nombre de paires présentes dans la goutte calculé d'après ce modèle est d'environ 15. Ceci est du même ordre de grandeur que la valeur déduite des grandeurs spectroscopiques.

Cette dernière grandeur semble venir confirmer nos hypothèses sur la nucléation du liquide eh par les atomes de bore. L'utilisation de silicium massif ultra-pur peut dans ce cas être un obstacle à la création de liquide car le nombre d'impuretés y est très faible. Les embryons de goutte, bien moins nombreux que dans le SOI³⁸, sont donc forcés de mûrir beaucoup plus rapidement quand la puissance de pompe augmente, ce qui pourrait expliquer que cette transition n'ait jamais été observée dans le silicium massif. D'autre part, le seuil de nucléation doit être abaissé dans les puits tout comme l'est le seuil de condensation des excitons en liquide. La formation d'embryons dans les puits est donc facilitée par rapport au cas du silicium massif à densité de puissance laser égale.

Le rayon r_e des embryons de gouttes peut s'évaluer grossièrement en considérant que ces agrégats possèdent environ une dizaine de paires pour une densité de l'ordre de 10^{18} cm^{-3} . Nous trouvons donc $r_e \approx 10 \text{ nm}$, ce qui doit grossièrement correspondre à l'épaisseur minimum du puits pour laquelle nous pouvons observer un mûrissement de gouttes tridimensionnelles.

Dans cette partie nous avons observé la photoluminescence de puits cristallins épais de silicium. Le liquide eh est soumis à des contraintes de confinement spatial qui ont pour effet de favoriser l'apparition de la phase condensée au détriment de la phase gazeuse. Il est aussi possible d'observer les différences de compressibilité entre la phase liquide et la phase plasma en jouant sur les épaisseurs des puits sous densité de puissance constante. Nous avons également montré que la transition de Mott entre le gaz d'excitons et le plasma avait lieu dans ces puits et qu'il était également possible de déterminer la densité et la température de la phase condensée grâce à des méthodes d'analyse numérique. Dans le régime des très fortes densités de puissance, le phénomène de confinement spatial à l'oeuvre dans les puits de SOI permet l'observation d'une phase plasma très chaude et très dense, dans un état d'équilibre métastable.

³⁸Le silicium massif FZ utilisé dans nos expériences, tout comme la plupart des échantillons de silicium utilisés dans les expériences des années 70, ont des concentrations en dopant $N_d - N_a \approx 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, soit trois ordres de grandeur en dessous de celle du SOI.

Dans le régime des faibles densités de puissance, des nouvelles raies à haute énergie apparaissent et sont interprétées comme la signature spectrale de la nucléation du liquide eh sous forme d'embryons de gouttes. Des modèles nouveaux ont été proposés pour décrire le décalage énergétique observé sur la raie de recombinaison du liquide eh lorsque la puissance laser change. Ce décalage énergétique, interprété comme provenant de la coalescence de nanogouttelettes de liquide, permet de trouver l'énergie de surface de la gouttelette ou son rayon grâce aux données spectroscopiques. Ce phénomène n'a jamais été mentionné dans la littérature et révèle de manière indirecte la structuration du liquide en gouttelettes.

Dans les parties qui suivent, nous nous attacheront à étudier des systèmes dans lesquels le confinement spatial est exacerbé du fait de la présence de barrières dans les trois directions de l'espace.

Chapitre 4

Confinement à trois dimensions d'un liquide électron-trou

Dans les puits larges de silicium étudiés dans le chapitre 3, les propriétés du liquide sont notablement modifiées par le confinement spatial. Cependant, le liquide reste toujours libre de s'étaler dans le plan du puits. Pour confiner le liquide dans les trois directions de l'espace, nous avons réalisé et étudié en photoluminescence des plots de silicium entourés de SiO_2 et de dimension submicronique. Ceci fait l'objet du chapitre 4.

4.1 Réalisation des échantillons

Les réseaux de plots de silicium de forme et de taille diverses sont fabriqués à partir de substrats SOI par lithographie électronique suivie d'une étape de gravure ionique réactive RIE de l'oxyde superficiel et du puits de silicium. La gravure est arrêtée lorsque tout le SOI est consommé et que l'oxyde enterré commence à être attaqué. Enfin, une oxydation thermique des flancs de Si laissés à nu vient finaliser le processus de fabrication, ceci afin de passiver la surface de Si et éliminer les centres de recombinaison non radiative.

La figure 4.1 donne un schéma des différentes étapes intervenant dans la fabrication de ces assemblées planaires de plots de silicium, que l'on appellera «damiers». La forme de ces damiers est soit circulaire (D), soit carrée (C), soit rectangulaire (R). Les dimensions latérales caractéristiques de ceux-ci prennent comme valeur 400nm ou 200nm, comme on peut le voir en figure 4.1. La hauteur de ces boîtes est ajustée par oxydation thermique de la plaque de SOI avant le dépôt de la résine. Ainsi, chacune des formes présentées en figure 4.1 est-elle reproduite en trois exemplaires différant chacun par l'épaisseur du pavé de silicium fixée à 190, 150, et 50nm. Ces épaisseurs seront respectivement notées «1», «3», et

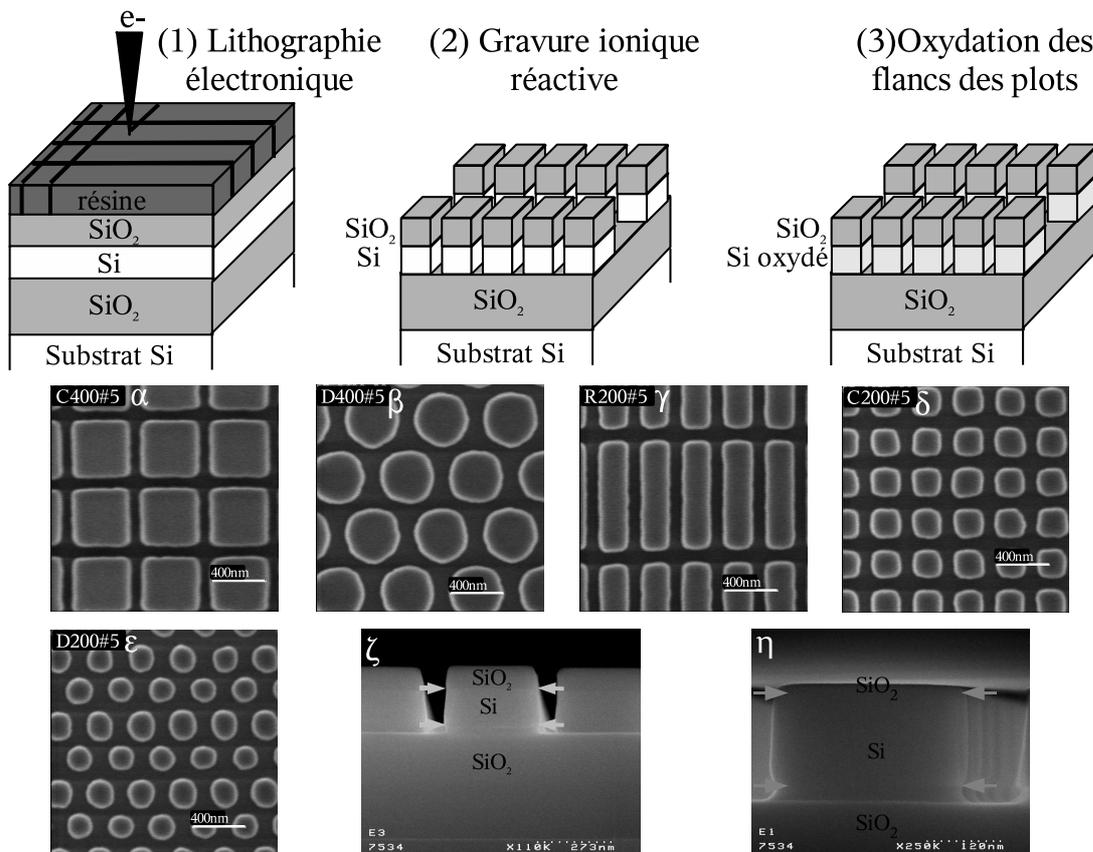


FIG. 4.1: En haut : vue schématique donnant les étapes de la fabrication des damiers par lithographie électronique et RIE suivies d'une légère oxydation thermique des flancs de Si ainsi dégagés. En bas, $\alpha \rightarrow \epsilon$: vue de dessus des damiers acquises au microscope électronique à balayage, ζ et η : vue de face des assemblées des damiers C400#3 et C400#1 montrant l'empilement oxyde superficiel+SOI+BOX ainsi que la perspective de l'alignement des plots (sur η).

«5». Un damier carré de côté 400nm et d'épaisseur de silicium 50nm sera donc appelé C400#5.

Aux vues des résultats obtenus sur les puits fins de silicium en partie 6, aucun phénomène de confinement quantique n'est attendu dans ces échantillons. Le seul confinement envisagé ici est le confinement spatial des porteurs qui a toutes les chances d'être exacerbé dans ces structures confinées dans les trois directions de l'espace, et ce, d'autant plus que le puits initial de SOI à partir duquel sont fabriqués les damiers est mince.

4.2 Photoluminescence des plots nanométriques de silicium à basse température

Tout comme pour les puits épais, nous verrons qu'il est possible de générer une phase électron trou condensée dans ces échantillons. Des phénomènes nouveaux sont alors attendus. Du fait du grand confi-

nement spatial dans les trois directions de l'espace, il ne serait pas étonnant de réussir à comprimer le liquide eh avec des densités de puissance modérées plus facilement que dans les puits de SOI, modifiant par là même l'allure du diagramme de phase. L'existence de l'exciton sous les hautes pressions de porteurs ainsi que l'influence de la forme du plot de silicium sur la photoluminescence du liquide eh sont des exemples de problèmes auxquels nous allons tenter de répondre dans les parties suivantes.

4.2.1 Photoluminescence des damiers en fonction de leur morphologie

La figure 4.2(a) montre les spectres de photoluminescence réalisés à 6K et $\mathcal{P}=3\text{W cm}^{-2}$ sur les damiers ayant une épaisseur de silicium de 50nm.

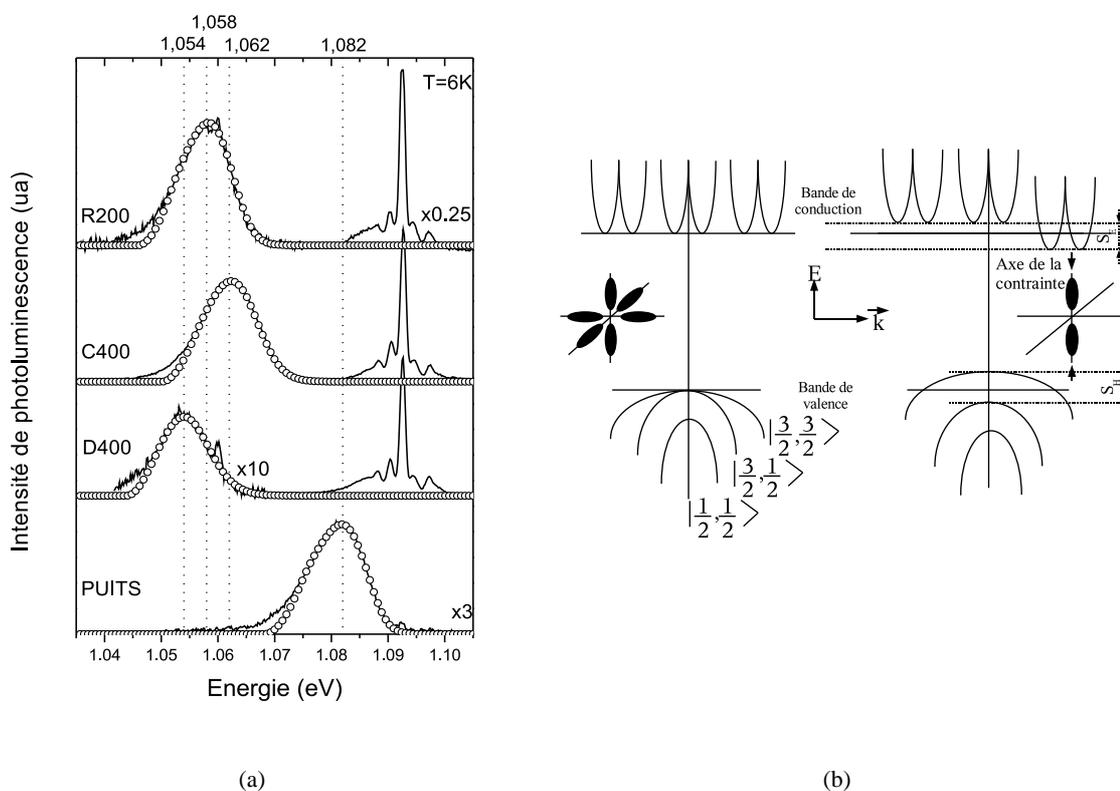


FIG. 4.2: (a) Spectres de PL des damiers D400#5, C400#5 et R200#5 à $T=6\text{K}$ et $\mathcal{P}=3\text{W cm}^{-2}$ ainsi que leur régression (ronds). A titre de comparaison figure la PL du puits de Si de même épaisseur que les plots analysés ici acquise dans les mêmes conditions expérimentales ; (b) Schéma montrant l'effet d'une contrainte mécanique uniaxiale suivant $\langle 100 \rangle$ sur le diagramme de bande du silicium (tiré de [52]).

Ces spectres sont comparés à celui du puits de SOI se trouvant à proximité de la zone ayant subi le process technologique. Ce puits constitue donc l'échantillon étalon émettant la raie caractéristique du liquide à 1.081eV [9]. Les spectres de PL acquis sur les damiers montrent tous deux composantes, l'une attribuée au substrat, avec les raies bien connues de l'exciton lié sur le bore BE^{TO} , l'autre étant nouvelle

et de plus basse énergie que celle observée dans les puits larges. L'observation de la luminescence du substrat n'est pas étonnante puisque une partie non négligeable de celui-ci est excitée par le laser. En effet, si l'on définit le taux de couverture t_c du substrat comme le rapport entre la section d'ombrage du faisceau par les damiers et la section de l'échantillon excitée par ce dernier, on trouve $t_c^{C400\#5} \approx 73\%$, $t_c^{D400\#5} \approx 49\%$ et $t_c^{R200\#5} \approx 51\%$.

Cette nouvelle raie ne peut être attribuée au confinement quantique de par sa position à une plus basse énergie par rapport au cas du silicium massif. Seule une contrainte en compression du silicium peut expliquer ce décalage³⁹. Les différences entre les coefficients de dilatation thermique du pavé de silicium et de la gaine de silice peuvent expliquer ce phénomène. Celui-ci est d'autant plus marqué que l'oxydation des flancs des plots de Si se fait à haute température.

Vue la géométrie des plots qui sont entourés de silice, on peut s'attendre à ce que la contrainte soit quasi-hydrostatique. Une contrainte uniaxiale pourrait aussi expliquer ce décalage, mais dans ce cas la levée de dégénérescence des vallées (voir figure 4.2(b)) modifie la densité d'état et on observe une diminution importante de la largeur de raie qui correspond à un liquide de basse densité⁴⁰ $n_0 \approx 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [52] [64]. Comme la densité du liquide déduite de la raie EHL des damiers (figure 4.2(a)) reste égale à $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, l'hypothèse d'une contrainte isotrope semble correcte⁴¹.

Dans le cas plus probable d'une contrainte hydrostatique, il n'y a aucune levée de dégénérescence et le décalage des bandes est rigide. Les grandeurs d'équilibre du liquide ne sont donc pas affectées et la largeur à mi-hauteur est conservée. Les spectres de la figure 4.2(a) ont été ajustés à l'aide des équations utilisées dans le silicium massif non contraint⁴². Les résultats sont portés dans le tableau 4.1 et l'on peut voir que la densité n_f est proche de celle du silicium non contraint. La variation de la position du maximum du pic de PL ΔE est reliée à la contrainte par l'équation $\Delta E = 1.6\Delta P$ [67], où E est en meV et P est la pression exercée sur le silicium en kbar. Les valeurs trouvées sont acceptables physiquement et se situent dans le domaine d'élasticité du silicium (voir le tableau 4.1).

³⁹Nous ne tiendrons pas compte ici des effets de structuration de la surface. Comme nous le verrons en section C.2, des effets de type cristal photonique peuvent venir perturber la forme de raie de recombinaison et altérer l'évaluation de la densité et de la température du liquide. Cependant, en aucun cas ce phénomène ne peut expliquer le décalage observé de la raie.

⁴⁰La structure de bandes multivallée joue un rôle important dans les processus de stabilisation du liquide. Se référer à la section 2.4.1.

⁴¹Il est à noter que des recombinaisons entre des électrons «chauds» situés sur les bandes de conduction décalées vers les hautes énergies et des trous de la bande de valence peuvent avoir lieu si la différence d'énergie de levée de dégénérescence des deux types de bande de conduction n'est pas trop grande comparée au niveau de Fermi des électrons d'une part, et si les temps de diffusion intervallée sont suffisamment longs d'autre part. Dans ces conditions de contrainte modérée uniaxe <100>, N. Akeev *et al* [65] ont observé deux raies d'excitons «chauds» et «froids», mais pas l'analogue pour le liquide eh. Dans le germanium, ces deux raies ont été observées pour l'exciton *et* le liquide par H. Chou *et al* [66]. La mise en évidence du liquide eh chaud dans le silicium reste donc un sujet d'actualité.

⁴²Les masses effectives de densité d'état ont été choisies égales à $m_e = 1.08$ et $m_h = 0.55$.

4.2. Photoluminescence des plots nanométriques de silicium à basse température

Damier	Position du pic (meV)	FWHM (meV)	ΔE (meV)	Contrainte uniaxe <100> (GPa)	Contrainte hydrostatique (GPa)	n_f ($\times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)	T_f (K)
C400#5	1062	11.5	18.4	0.4	1.17	2.53	15.2
R200#5	1058	10.5	27.7	0.47	1.75	1.85	18.2
D400#5	1054	10.5	22.4	0.53	1.42	2.57	11.4

TAB. 4.1: Position des raies de PL du liquide eh dans les damiers, largeur à mi-hauteur et décalage énergétique des bandes peuplées dû aux contraintes. Les valeurs de contraintes de type <100> tirées de [52], ainsi que celles de type hydrostatique tirées de [67] sont également indiquées. Les densités et températures issues des ajustements sont portées en considérant le silicium soumis à des contraintes hydrostatiques décalant de manière rigide les bandes de porteur.

4.2.2 Photoluminescence d'un damier en fonction de la température et de la puissance laser

La figure 4.3 montre les spectres de photoluminescence acquis sur l'échantillon C400#5 à $\mathcal{P}=6.5\text{W cm}^{-2}$ en fonction de la température. Des spectres pour $\mathcal{P}=3\text{W cm}^{-2}$ et $\mathcal{P}=1.5\text{W cm}^{-2}$ ont également été acquis dans la même gamme de température. Jusqu'à 35K, la coupure basse énergie reste constante, seule la raie s'élargit sur le flanc haute énergie. Au delà, la raie se déplace vers les hautes énergies. L'effet est semblable à celui observé sur les puits et attribué à la transition liquide-plasma, mais avec une température de transition nettement plus élevée.

Le plot de silicium enrobé dans le matériau barrière de silice peut être vu comme une enceinte close dont la pression peut être modifiée soit par la température soit par la densité d'excitation laser. Comme on l'observe par exemple pour l'eau sous pression, le liquide électron-trou sous pression doit voir sa température de transition liquide-plasma augmentée par rapport au système ouvert.

L'analyse de la forme de raie va nous permettre de mesurer les paramètres de chacune des phases.

Nous constatons (tableau 4.1) que l'écart entre la température du cryostat et celle déduite des ajustements est plus important que celui observé pour les puits bidimensionnels. Ceci résulte d'un moins bon écoulement de la chaleur apportée par le laser dû à la présence de silice dans les trois directions de l'espace. Nous avons donc pris en compte ces effets thermiques, en particulier dans l'expression pour le gap renormalisé qui varie avec T comme⁴³

$$E'_{BGR}(n, T) = E'_{BGR}(n, 0K) + BT + CT^2, \quad (4.1)$$

où [68] $B=1.059 \cdot 10^{-5} \text{eV K}^{-1}$ et $C=-6.05 \cdot 10^{-7} \text{eV K}^{-2}$ (l'expression 4.1 est valable de 0 à 190K). Le potentiel chimique des porteurs relativement aux bords de bande renormalisés⁴⁴ a été donné par

⁴³Pour l'expression à température nulle, se référer à la section 2.4.4.

⁴⁴Ce potentiel chimique n'est pas pris à la même origine que celui utilisé pour construire les diagrammes de phase (donné par 2.34). Ce dernier est calculé par rapport aux bords de bande non renormalisés.

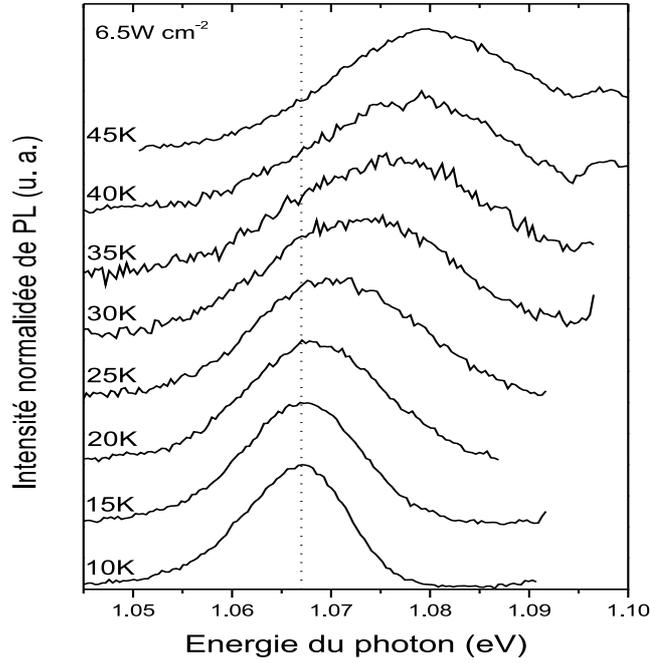


FIG. 4.3: Photoluminescence du damier C400#5 en fonction de la température à $\mathcal{P}=6.5\text{W cm}^{-2}$.

Balslev [38] à la fois pour le régime classique et quantique, ce qui nous est utile car nous ne savons pas à priori dans quel domaine se situe le système eh. Nous utilisons les expressions

$$E_F^{e,h}(n^{e,h}, T) = k_B T \left[\ln r_{e,h} + \frac{r_{e,h}}{2\sqrt{2}} + 0.00996 r_{e,h}^2 \right], \text{ pour } r_{e,h} \leq 1 \text{ et} \quad (4.2)$$

$$E_F^{e,h}(n^{e,h}, T) = k_B T \left[q r_{e,h}^{2/3} - \frac{\pi^2}{12q} r_{e,h}^{-2/3} + \frac{0.24145}{q^2} r_{e,h}^{-4/3} \right], \text{ pour } r_{e,h} \geq 1. \quad (4.3)$$

Dans ces expressions, $r_{e,h} = n_{e,h}/N_{e,h}$, où $N_{e,h} = 2 \left(\frac{m_{e,h} k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}$. Le critère $r_{e,h} \leq 1$ ou $r_{e,h} \geq 1$ sépare les domaines classique et quantique. Les derniers termes des équations 4.2 et 4.3 sont ajustés de façon à établir la continuité des deux expressions en $r_{e,h}=1$.

Dans le cas où $r_{e,h} \ll 1$, $\lim_{r_{e,h} \rightarrow 0} E_F^{e,h} = k_B T \ln r_{e,h}$, expression bien connue [59] du potentiel chimique d'un gaz parfait monoatomique classique (la dégénérescence de spin des porteurs a été prise en compte). La figure 4.4(a) donne l'allure des potentiels chimiques dans la limite quantique et classique.

Connaissant la position du gap renormalisé et l'expression des potentiels chimiques, il est maintenant possible de mener les régressions sur les données expérimentales en utilisant la méthode d'intégration de Gauss-Legendre à l'ordre 16. La densité expérimentale n_f est portée en fonction de la température expérimentale T_f sur la figure 4.4(b). Dans les analyses, les spectres ont été coupés de leur côté basse

énergie à trois hauteurs différentes : 80%, 60% et 45% du maximum. En effet, comme il a déjà été mentionné, l'équation de raie ne décrit pas correctement le profil expérimental à basse énergie. Cet écart apparaît être de plus en plus grand lorsque la température augmente et accompagne la diminution observée de la densité n_f (voir sur la figure 4.4(b)). En vertu des arguments avancés dans l'annexe A, cette augmentation de l'écart expérience-théorie à basse énergie peut être expliquée par une augmentation de la distance d'écrantage de l'interaction coulombienne allant de pair avec la diminution de la densité de la phase eh⁴⁵.

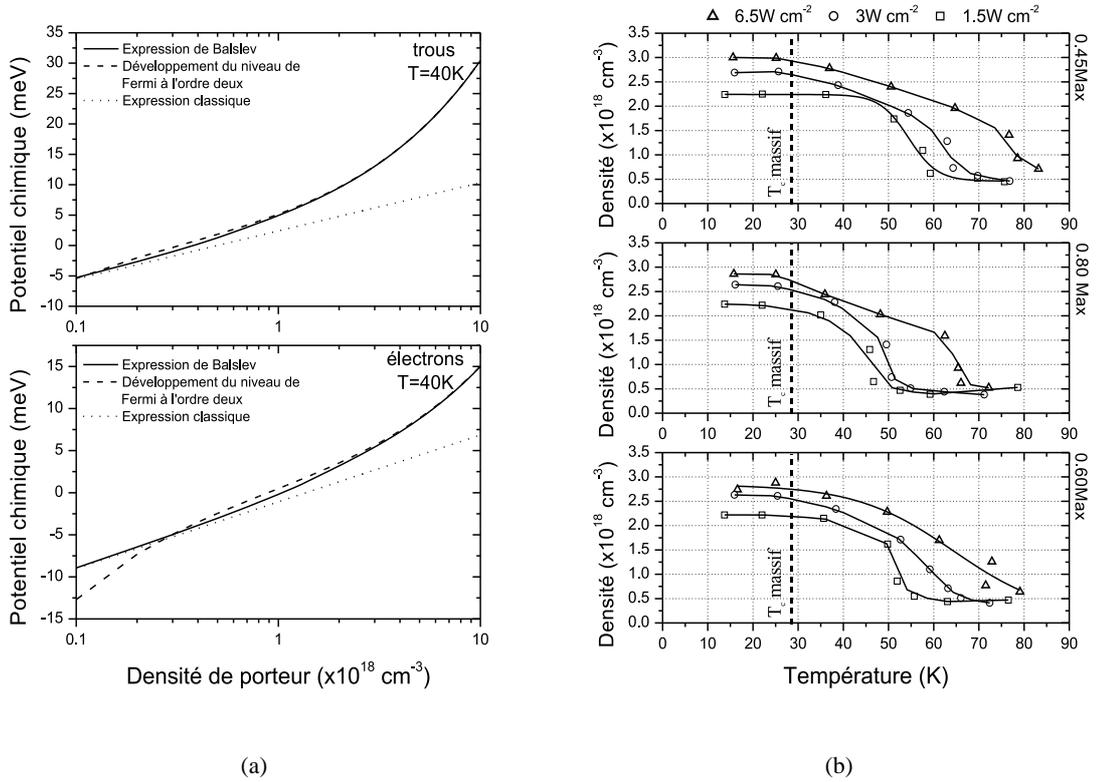


FIG. 4.4: (a) Potentiels chimiques dans l'approche de Balsev (traits pleins), en régime classique (pointillés), et développement à l'ordre deux du niveau de Fermi en fonction de la température en utilisant le développement de Sommerfeld (traits hachés); (b) Résultats des régressions menées sur les spectres de C400#5 acquis en fonction de T et \mathcal{P} donnant la température T_f et la densité n_f du liquide eh. Chaque graphe correspond à une hauteur de coupe des spectres sur le côté basse énergie par rapport à leur maximum qui est indiquée à droite.

L'allure des courbes $n_f(T_f)$ ne varie guère quelle que soit la hauteur de coupe, comme on peut le voir sur la figure 4.4(b). Chacune de ces courbes présente un pallier séparant une zone de haute densité à peu près constante à basse température et une zone de basse densité à haute température. Ce com-

⁴⁵Dans le cadre d'un écrantage de type Debye Huckel [29], la longueur d'écrantage Λ varie comme $\sqrt{k_B T/n}$. On voit donc qu'une diminution de la densité quand la température augmente conduit à une augmentation de Λ et du paramètre d'élargissement à basse énergie $\Gamma^{e,h}$.

portement est tout à fait analogue à celui observé dans le silicium massif quand le système eh subit sa transition liquide-gaz à environ 28K. Ceci nous amène à conclure à l'existence du liquide eh compressible en dessous de T_c et à une transition de phase entre le liquide et le plasma de basse densité. La position du maximum du pic de PL en fonction de T a également été notée et portée sur le graphe en figure 4.5(a) pour $\mathcal{P}=6.5\text{W cm}^{-2}$ (la température en abscisse est la température de fit T_f). Le décalage vers les hautes énergies à partir de la température notée T_c trahit là encore la transition liquide-plasma et vient renforcer l'argumentation précédente.

Un autre point très important concernant les figures précédentes est la position du pallier en fonction de la puissance laser incidente. Celui-ci se situe à une température d'autant plus grande que \mathcal{P} est intense. La supposition faite précédemment sur un éventuel «effet cocotte minute» dans les plots de Si est donc confirmée puisque la température de transition T_c augmente lorsque le nombre de porteurs présents dans le volume fixe du plot, donc la pression, augmentent.

De la même manière que l'on a introduit le taux de remplissage F_{liq} du puits par le liquide eh, nous pouvons également évaluer grâce à la même relation 3.10 la fraction du plot remplie. Nous trouvons que $F_{liq} (\%) \approx 8\mathcal{P}(\text{W cm}^{-2})$, sur la base de $n_0=3.0 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et $\tau_{EHL}=300\text{ns}$, ce qui indique que les plots ne sont pas totalement remplis de liquide. L'augmentation de pression nécessaire à l'élévation de la température critique est donc due à la coexistence supposée de porteurs libres ou d'excitons avec le liquide, tous confinés dans le plot de Si (si ces espèces externes au liquide n'étaient pas présentes, la pression à l'extérieur de celui-ci serait nulle).

Le remplissage partiel du plot de Si est d'ailleurs confirmé par le tracé de l'intensité intégrée I_{int} de la raie de PL du damier en fonction de \mathcal{P} (voir figure 4.5(b)). En effet, la fonction I_{int} varie linéairement avec \mathcal{P} , ce qui ne serait pas le cas si le plot était plein et que \mathcal{P} continuait à augmenter. Dans cette configuration, la durée de vie devrait nécessairement diminuer afin de garder le plot plein de liquide à densité constante, ceci ayant pour conséquence un changement de la pente de la droite $I_{int}(\mathcal{P})$ aux forts \mathcal{P} . En effet, nous ne savons pas de quelle manière évolue le rapport des durées de vie radiative et non radiative lorsque le système eh est soumis à de fortes contraintes de confinement spatial consécutives au remplissage du plot. Une diminution plus rapide de la durée de vie non radiative par rapport à la durée de vie radiative lorsque \mathcal{P} augmente aurait pour effet de saturer puis de diminuer $I_{int}(\mathcal{P})$ aux forts \mathcal{P} . La situation inverse aurait pour effet d'exalter les propriétés de luminescence du plot et d'entraîner une surlinéarité de $I_{int}(\mathcal{P})$ aux forts \mathcal{P} .

Cette observation de l'augmentation de la température de transition liquide-plasma correspond au comportement classique d'un liquide sous pression donné par la relation de Clausius-Clapeyron reliant la pression de vapeur et la température. Dans notre cas, l'augmentation de la pression de vapeur est reliée à celle de la densité de puissance laser tendant à confiner de manière de plus en plus forte les porteurs

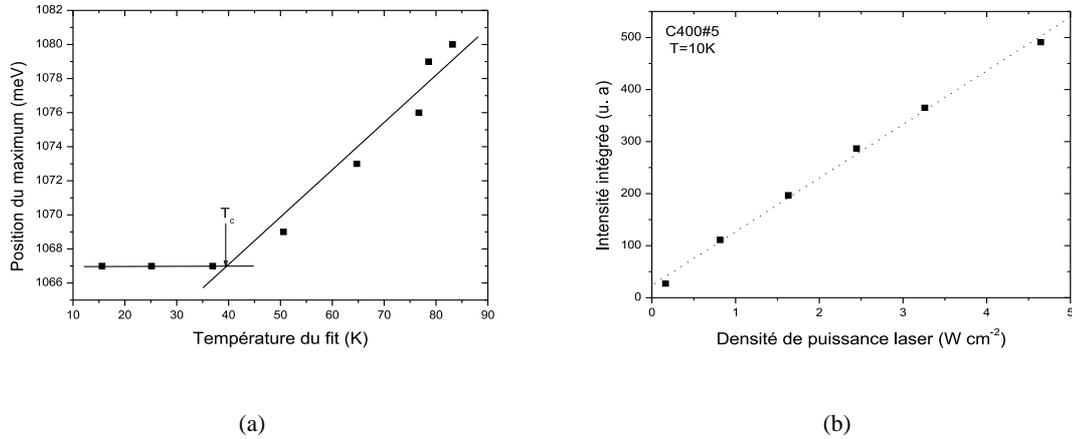


FIG. 4.5: (a) Variation du maximum de la raie de PL de C400#5 en fonction de la température de fit T_f pour $\mathcal{P}=6.5W\ cm^{-2}$; (b) Intensité intégrée de la raie de PL de C400#5 en fonction de la densité de puissance laser \mathcal{P} à $T=10K$.

dans le volume restreint du plot.

Ces observations du liquide eh dans ce type de nanostructures sont nouvelles et ouvrent la voie à de plus amples études. La détermination du diagramme de phase du liquide eh comprimé ou encore l'étude du facteur de magnification $g_{eh}(0)$ en fonction des conditions de pompage laser et de la température sont des sujets qui mériteraient une attention toute particulière.

Les propriétés très intéressantes de photoluminescence à température ambiante de ces plots de silicium ne sont pas abordées ici mais font l'objet de l'annexe C.3.

Cette partie a traité de la photoluminescence d'un réseau de plots de silicium en fonction de leur forme, de la puissance et de la température. Ces échantillons dans lesquels des contraintes mécaniques ont été mises en évidence aux basses températures offrent la possibilité d'étudier l'influence du confinement spatial sur le liquide eh, bien plus important ici que dans les puits de SOI. L'effet «cocotte-minute» qui semble se manifester au travers de l'élévation de la température de transition liquide-plasma, est original et mériterait d'être étudié plus en détail, notamment par la détermination du diagramme de phase du liquide eh sous pression dans un milieu de volume constant.

Chapitre 5

Influence du champ électrique sur le liquide électron-trou dans les puits de silicium

Les hétérostructures composées de puits quantiques de silicium dans des barrières isolantes de silice se prêtent tout particulièrement à l'étude de l'influence d'un champ électrique sur les propriétés des phases gazeuse ou condensée d'une assemblée de paire eh. Dans ce chapitre nous reportons les premiers résultats sur l'étude en photoluminescence d'un liquide confiné spatialement et soumis à un champ électrique transversal. Il s'agit de résultats préliminaires qui restent qualitatifs mais qui ouvrent la voie à des études plus approfondies. En particulier la séparation spatiale du liquide en deux nappes d'électrons et de trous doit donner lieu à des effets nouveaux (suprafluidité) qui ont été prédits par les théoriciens [69] [70] mais dont la démonstration expérimentale reste à faire. Nous décrirons dans un premier temps la fabrication des membranes $\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{SiO}_2$ qui permettent de déposer des électrodes de part et d'autre du puits. Nous montrerons ensuite l'influence du champ interne de la jonction Schottky puis celui du champ appliqué sur le liquide eh. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à la localisation spatiale des gouttes par un réseau d'électrodes interdigitées.

5.1 Effet du champ de la jonction MIS

5.1.1 Fabrication des membranes sur verre $\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{SiO}_2$

L'application d'un champ électrique perpendiculairement à la surface d'un puits $\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{SiO}_2$ peut être effectuée de deux façons. La première est d'imposer entre l'oxyde superficiel et le dos de la plaque de SOI une tension très élevée. En effet, la chute de potentiel électrique qui a lieu dans le substrat est

bien plus importante que celle qui a lieu dans le puits de silicium, l'épaisseur du substrat étant de $730\mu m$ (plaques 8 pouces) ou de $530\mu m$ (plaques 4 pouces). L'utilisation de fortes tensions est à proscrire car des phénomènes de claquage peuvent intervenir dans le cryostat au niveau des électrodes [71]. La deuxième solution est de procéder à l'ablation du substrat de silicium et de disposer des électrodes entre l'oxyde superficiel et l'oxyde enterré.

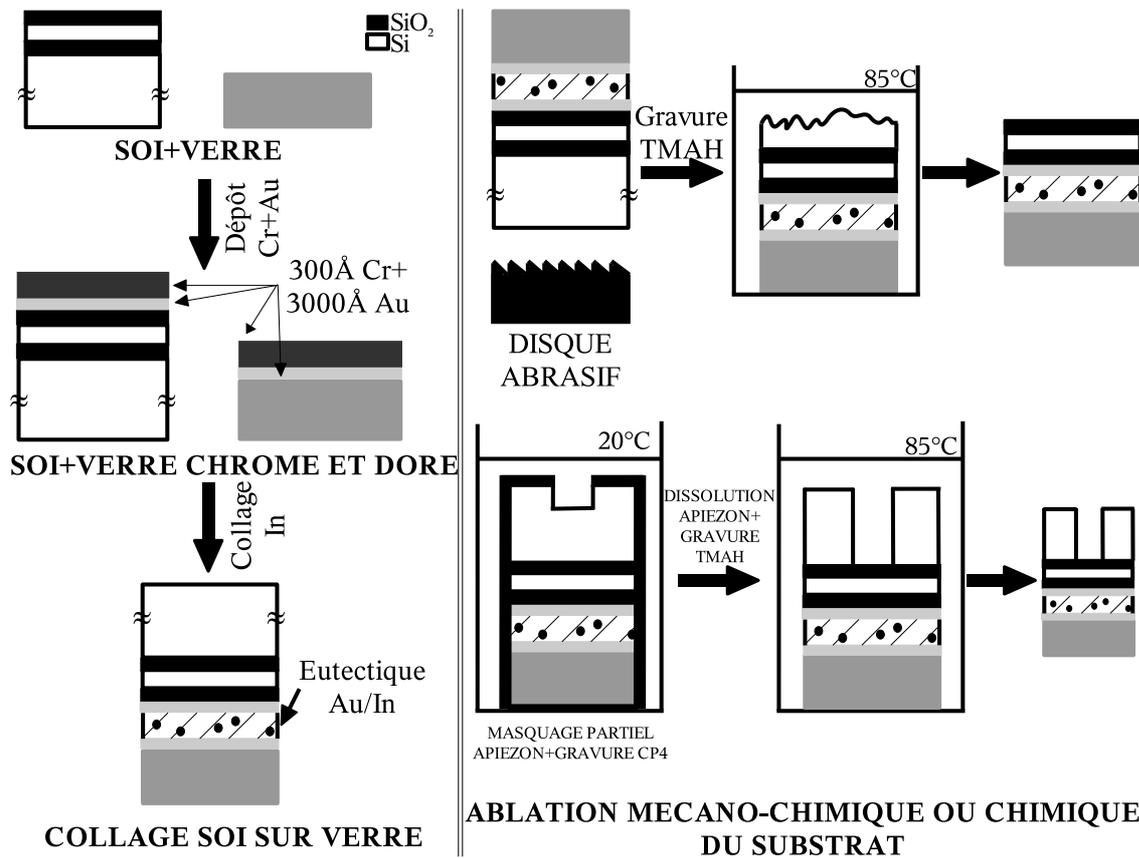


FIG. 5.1: Etapes de la réalisation des membranes sur verre. Après le collage indium, l'ablation du substrat peut être effectuée par polissage suivi d'une gravure chimique, ou alors par une série de deux gravures chimiques.

La figure 5.1 montre les différentes étapes conduisant à la réalisation d'une membrane sur verre SiO₂/Si/SiO₂. L'oxyde superficiel du SOI ainsi qu'une face de la lame de verre sont métallisés par un dépôt de 300Å de chrome (couche d'accroche) et de 3000Å d'or. L'échantillon est ensuite collé avec de l'indium sur le verre métallisé. Puis intervient l'étape de soudure des deux surfaces métallisées (température supérieure à 160°C [72]).

Une goutte de flux consolidant la brasure peut être ajoutée à cette étape sur la surface du SOI. Un eutectique composé de AuIn et de AuIn₂ [72] compose alors la zone de brasure.

L'ablation du substrat, consécutive à cette étape, peut être effectuée de deux manières. La première,

de type «mécano-chimique», consiste à polir le substrat en terminant le procédé par une gravure chimique dans une solution aqueuse de TMAH à 85°C.

La deuxième utilise une voie entièrement chimique se déroulant en deux étapes. Un masque de résine apiézon est déposé au pinceau sur toute la surface de l'échantillon, sauf sur la zone du substrat située à la verticale de la zone que l'on veut dégager (voir la figure 5.1). L'échantillon est immergé à température ambiante dans une solution dite CP4, mélange d'acide fluorhydrique, d'acide nitrique et d'acide acétique. Dans ce mélange, l'oxydation du silicium est assurée par l'acide nitrique et la dissolution de l'oxyde, par l'acide fluorhydrique. L'acide acétique a essentiellement un effet diluant et joue un rôle très important sur l'état de surface du silicium. La réaction est arrêtée lorsque plusieurs centaines de microns sont consommés. La dissolution de l'apiézon dans le trichloroéthylène laisse apparaître le trou issu de la gravure précédente dans le substrat. La gravure du silicium restant au fond du trou créé à la première étape est alors assurée par une solution de TMAH portée à 85°C. Lorsque le front de gravure arrive au niveau de l'interface entre l'oxyde enterré et le substrat, la réaction est stoppée du fait de la très grande sélectivité du TMAH. L'échantillon obtenu consiste en une membrane collée sur verre et maintenue sur ses côtés par une collerette de silicium épais.

Cette configuration obtenue par cette deuxième méthode offre un meilleur maintien que dans le cas de la première. Les membranes obtenues dans le cadre d'une ablation du substrat par voie mécano-chimique ne possèdent pas ce cadre de silicium massif et ont tendance à se gondoler.

5.1.2 Photoluminescence des membranes sur verre $\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{SiO}_2$: effet du champ électrique interne de la jonction

Les spectres portés en figure 5.2(a) représentent la photoluminescence de deux membranes sur verre à basse température. L'oxyde superficiel de 20nm du SOI est recouvert du dépôt chrome-or assurant la soudure avec la lame de verre. Les raies sont décalées vers les basses énergies.

La relaxation des contraintes mécaniques lorsque le substrat est entièrement gravé pourrait modifier le diagramme de bande et par conséquent entraîner un décalage énergétique de la raie de PL. Cependant nous observons le même décalage énergétique lorsque le chrome-or est déposé sur un échantillon dont le substrat n'a pas été retiré. Ceci indique que les contraintes ne sont pas à l'origine de cet effet. L'autre possibilité est de considérer l'effet de la jonction métal-isolant-semiconducteur (MIS) sur la luminescence du puits.

La mise en contact d'un métal et d'un semiconducteur est connue pour courber les bandes de celui-ci. Cet effet Schottky provient de la différence des travaux de sortie Φ des électrons du métal ou du semiconducteur⁴⁶. A l'équilibre thermodynamique, par relation de continuité, le niveau de Fermi du

⁴⁶On définit le travail de sortie Φ d'un électron dans un métal comme étant l'énergie à fournir afin que celui-ci considéré

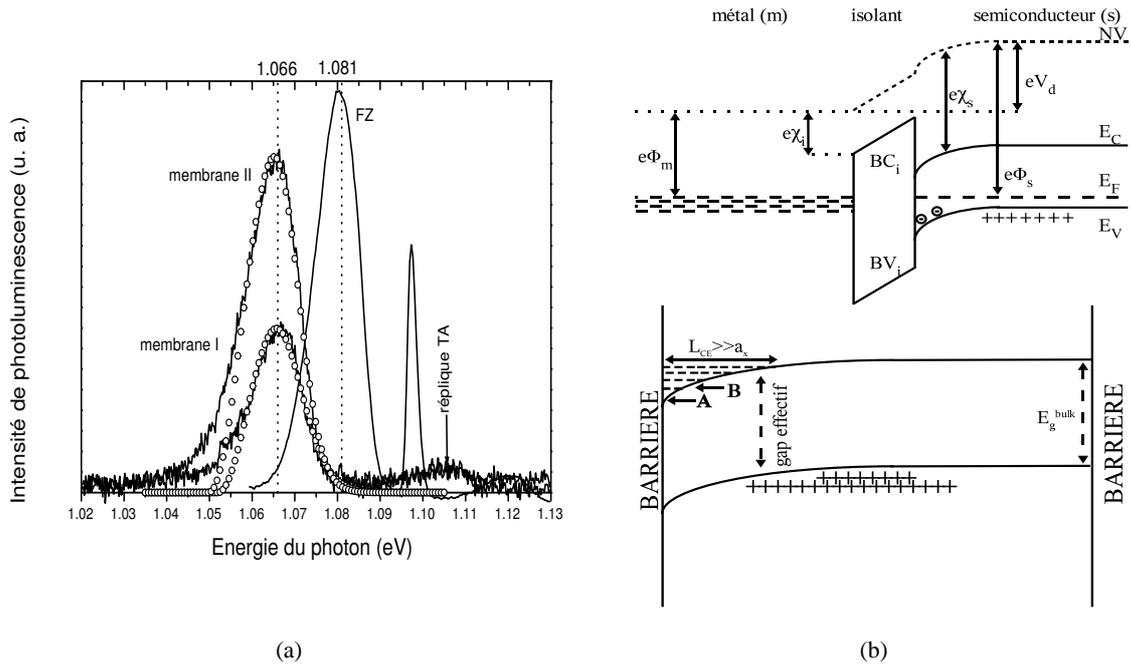


FIG. 5.2: (a) Spectres de photoluminescence de membranes sur verre à $T=10K$ et $\mathcal{P}=2.5W\text{ cm}^{-2}$ et régressions faites en utilisant des grandeurs tridimensionnelles. Pour comparaison figure un spectre de photoluminescence du liquide eh dans le silicium massif (l'intensité relative entre ce spectre et les deux précédents a été modifiée); (b) En haut : diagramme de bande de la structure MOS que constitue la membrane collée dans le cas où le silicium du puits est faiblement dopé p au bore et où $\Phi_s > \Phi_m$. En bas : Configuration supposée des électrons et des trous dans les membranes sur verre sous pompage laser (cas $\Phi_s > \Phi_m$). L'extension de la zone de charge d'espace L_{CD} pour les électrons est supposée bien supérieure au rayon de Bohr de l'exciton.

semiconducteur doit s'ajuster à celui du métal de façon à ce qu'aucun courant ne circule entre eux. Les bandes de valence et de conduction sont alors décalées énergétiquement et se courbent au voisinage de l'interface sous l'effet du champ électrique apparaissant lors de la mise en concordance des niveaux de Fermi. La figure 5.2(b) illustre ce phénomène dans la structure MOS qu'est la membrane sur verre (partie haute du schéma). Le silicium de la membrane étant dopé p et considérant que $\Phi_s > \Phi_m$, la courbure de bande observée ici entraîne alors le départ des porteurs positifs de l'interface vers la partie massive entraînant l'apparition d'une zone de charge d'espace.

Sous pompage laser et à basse température, le niveau de Fermi du semiconducteur se trouve au milieu de la bande interdite, les trous étant gelés sur les atomes accepteurs de Bore. Le travail de sortie comme initialement sur le niveau de Fermi quitte le matériau. Pour un semiconducteur, ce travail n'a pas la même valeur suivant le taux de dopage car le niveau de Fermi en dépend. Par voie de conséquence une autre grandeur est introduite, indépendante du taux de dopage du semiconducteur : l'affinité électronique. Celle-ci est définie comme étant l'énergie à fournir à un électron situé en bas de la bande de conduction pour le placer dans le vide avec une vitesse nulle. La littérature [73] donne les valeurs suivantes : $\Phi_{Cr}=4.6V$, $\Phi_{Au}=4.8V$, $\Phi_{Si}^{MAX}=5.13V$, $\chi_{Si}=4.01V$ et $\chi_{SiO_2}=1.1V$. Le niveau du vide (NV sur la figure 5.2(b)) correspond à l'énergie potentielle de l'électron au voisinage du métal.

est donc proche de 4.6V, alors que celui du contact métallique est défini par la couche de chrome de 30nm d'épaisseur. Les travaux de sortie des différents métaux que nous avons utilisés sont : $\Phi_{Au}=4.8V$, $\Phi_{Cr}=4.6V$ [73] et $\Phi_{In}=4.6V$ [74]. Aussi considèrerons-nous que le travail de sortie d'un électron de la multicouche métallique dans le vide ne s'éloigne pas trop de 4.6V, ce qui est la valeur admise pour Φ_{Si} dans le silicium de la membrane. La structure de bande du semiconducteur est alors assez proche de la configuration des bandes plates avec toutefois, un léger désaccord entre les travaux de sortie du métal et du semiconducteur. Il existe alors un champ électrique interne conduisant à la séparation spatiale des porteurs de signe opposé générés dans le puits.

La figure 5.2(b) (partie basse du schéma) donne la distribution spatiale des porteurs photogénérés dans le puits de silicium dans le cas où $\Phi_s > \Phi_m$. Les électrons sont confinés à l'interface Si/SiO₂ en contact avec le métal alors que les trous se localisent au bord de la zone de charge d'espace sous l'effet d'une force de rappel électrostatique entre électrons et trous. Il est à noter que si $\Phi_s < \Phi_m$, alors la courbure de bande avantage l'accumulation de trous près du métal et celle d'électrons en bord de zone de charge d'espace.

Le décalage spectral observé vers les basses énergies de la raie de PL des membranes peut donc provenir de la courbure de bandes due à l'effet Schottky. Celle-ci serait la signature de l'existence d'un plasma dont les électrons et les trous sont séparés spatialement mais tout de même en interaction les uns avec les autres. La force d'oscillateur des transitions eh est donc amoindrie si on la compare à celle du liquide eh dans les milieux massifs. En effet, le recouvrement entre les fonctions d'onde des électrons et des trous est moins important dans le cas présent. Le rendement de photoluminescence dans les membranes est effectivement inférieur à celui mesuré dans les puits de SOI étudiés dans la partie 3 et vient appuyer l'hypothèse d'un plasma eh séparé.

Dans ce modèle, le décalage énergétique de 15meV de la raie de PL correspond à la courbure que prennent chacune des bandes de valence et de conduction et est donc un indicateur de la différence entre les travaux de sortie du chrome et du semiconducteur.

La forme de la raie de recombinaison eh de ce type de système est complexe. Cependant, dans le cas où celle-ci n'est pas fortement décalée vers les basses énergies, le champ électrique est faible si bien que l'on peut raisonnablement supposer que le confinement quantique des électrons à l'interface proche du métal est alors négligeable. L'extension L_{CE} de la zone de charge d'espace est ici très supérieure au rayon de Bohr de l'exciton. C'est la raison pour laquelle les électrons et les trous peuvent être traités comme dans le cas tridimensionnel.

Le nombre d'états électroniques permis pour une énergie ϵ donnée dépend de ϵ mais également de la position dans l'espace direct du porteur. En effet, nous pouvons voir en bas de la figure 5.2(b) qu'un porteur peu énergétique situé en A occupe un niveau dont l'extension spatiale est faible. Il en résulte

qu'un porteur plus énergétique, situé en B, évoluera dans un milieu de plus grande étendue spatiale. La densité d'état étant proportionnelle au volume dans lequel se trouvent les particules, nous voyons que celle-ci sera fonction de l'énergie ϵ et du volume correspondant au niveau énergétique.

Enfin, la force d'oscillateur des transitions eh varie suivant les niveaux considérés et est d'autant plus faible que le niveau occupé par l'électron est profond. On peut s'attendre à ce que l'étalement du spectre énergétique des électrons conduise à un élargissement de la raie de PL vers les basses énergies mais la variation de la densité d'état et de la force d'oscillateur suivant le niveau énergétique de l'électron ont des effets additifs contrant cet étalement. Il n'est donc pas surprenant que le spectre obtenu pour la photoluminescence du plasma eh ressemble beaucoup à celui observé dans le silicium massif.

Les régressions menées avec le modèle tridimensionnel utilisé pour traiter le liquide eh dans les SOI massifs sont donc applicables ici et donnent comme densité et température de la phase eh $n_0=2.89 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $T=25\text{K}$, (membrane I) et $n_0=3.52 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $T=19\text{K}$, (membrane II).

Il est à noter que la courbe de régression reportée sur le spectre de la membrane II en figure 5.2(a) ne s'ajuste pas bien du côté des basses énergies car le spectre expérimental s'étale de façon notable dans cette zone comme l'on pouvait s'y attendre.

La valeur relative des travaux de sortie entre le métal et le semiconducteur est dans notre approche d'une grande importance car celle-ci détermine la courbure de bande dans le silicium. Il est possible de modifier la hauteur de la barrière, (donc l'intensité du champ électrique interne) par l'application sur la surface de la membrane d'un métal au travail de sortie différent.

Nous avons choisi de déposer une couche d'or semi-transparent de 10nm d'épaisseur sans couche d'accroche⁴⁷ permettant au rayonnement pompe d'exciter le puits de silicium. L'empilement de diélectriques et de métaux constituant la membrane est reporté en figure 5.3.

Les spectres de photoluminescence sur la membrane avec dépôt d'or semi-transparent sont reportés sur la figure 5.4 pour une densité de puissance laser constante $\mathcal{P}=4\text{kW cm}^{-1}$.

Plusieurs raies décalées de plusieurs dizaines de meV apparaissent sur le côté basse énergie au dessous de la raie de recombinaison du liquide eh usuellement observée dans les milieux massifs. Le travail de sortie de l'or ($\Phi_{Au}=4.8\text{V}$) étant supérieur à celui du silicium (4.6 eV), la courbure de bande à l'interface doit être beaucoup plus importante que celle obtenue avec le chrome. L'effet Starck doit donc être plus important que celui observé pour la jonction chrome-or.

⁴⁷La densité d'états électroniques d'un métal est environ trois ordres de grandeur supérieure à celle des bandes de valence et de conduction d'un semiconducteur. L'accumulation de charges à la surface du métal observée dans une structure MOS en état d'accumulation par exemple est «absorbée» sur quelques couches atomiques, alors que la zone de charge d'espace (qui représente en quelque sorte les charges images développées dans le cristal semiconducteur) s'étend sur des épaisseurs bien plus grandes. Par conséquent, même très fin, le film de métal crée un effet Schottky sur le semiconducteur d'une même intensité que celui créé par une couche très épaisse.

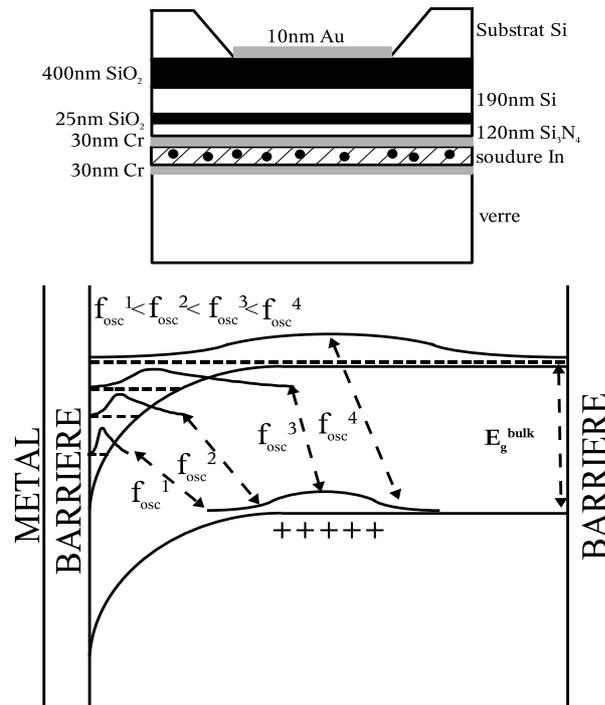


FIG. 5.3: Empilement des couches de diélectrique et de métal constituant la membrane avec dépôt d'or semi-transparent (en haut) et diagramme des bandes d'énergie supposé dans le puits de silicium (en bas).

Lorsque l'on augmente la température, les raies haute énergie C et D gagnent en intensité en raison de l'excitation thermique des électrons vers les états excités du puits quantique triangulaire formé à l'interface Si/SiO₂ par le champ interne de la jonction MIS. La raie D vers 1.081eV, visible à plus haute température correspond à des transitions entre les électrons du continuum et les trous. Son énergie est alors égale à celle observé pour un plasma eh dans un puits sans champ électrique.

Si l'extension de la zone de charge d'espace L_{CE} est de l'ordre de grandeur du rayon de Bohr excitonique, alors le spectre des états électroniques des porteurs sera discret. Le schéma des bandes d'énergie du puits de silicium dans cette hypothèse est reporté en figure 5.3 (en bas). Dès lors, les raies à basse énergie observées sur la figure 5.4 correspondent aux recombinaisons radiatives entre un gaz d'électrons bidimensionnels en régime de confinement quantique et un gaz de trous tridimensionnel proche de l'interface. La faiblesse de la transition A de plus basse énergie à 1.001eV est alors bien cohérente avec les arguments donnés précédemment sur la force d'oscillateur des transitions eh et la densité d'états du gaz de porteurs dans la zone de charge d'espace. Le peuplement des bandes de plus haute énergie est dans ce cas thermiquement activé et conduit bien au développement des raies de plus haute énergie quand la

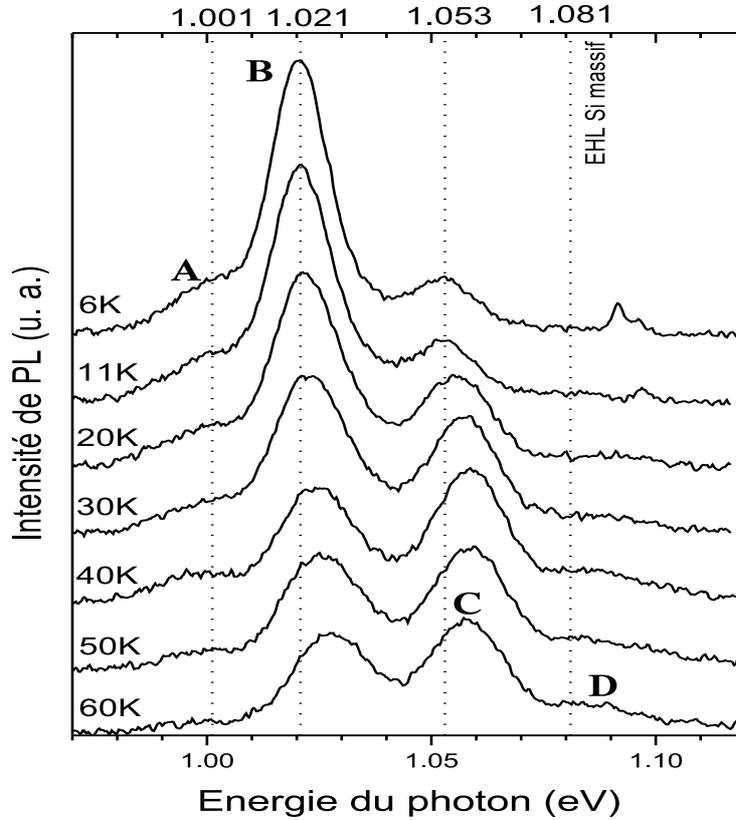


FIG. 5.4: Spectres de photoluminescence de la membrane avec dépôt d'or semi-transparent en fonction de la température avec $\mathcal{P}=4\text{kW cm}^{-2}$ (les spectres ne sont pas normalisés).

température augmente⁴⁸.

La profondeur de la cuvette de potentiel est ici donnée approximativement par l'écart entre la raie à 1.081 eV et la raie de plus basse énergie à 1.001 eV, donnant une énergie de barrière de 80 meV, bien plus grande que celle retrouvée dans le cas de la membrane recouverte de chrome (d'environ 15 meV). Les porteurs sont donc mieux confinés ici dans une zone de moins grande extension spatiale que dans le cas précédent, ce qui est cohérent avec nos hypothèses.

La largeur de la zone dans laquelle se sont accumulés les électrons peut être estimée par un modèle

⁴⁸Cet effet est tout-à-fait similaire à l'évaporation des excitons de la goutte, constituant une cuvette de potentiel pour ces quasiparticules. Le potentiel à franchir dans ce cas-là correspond au travail de sortie $\Phi \approx 6\text{meV}$. Dans le silicium massif, nous avons observé une disparition presque complète de la raie du liquide au profit de celle de l'exciton entre 10 et 20K, traduisant l'évaporation de ceux-ci hors de la goutte. Nous voyons donc dans le cas présent que les différences d'énergie entre deux niveaux consécutifs, de l'ordre de 20 meV, concordent avec les variations notables dans l'intensité intégrée des raies correspondantes de PL pour des variations de températures de quelques dizaines de Kelvin.

simple sur la forme du puits de potentiel dans lequel évoluent les électrons. En faisant l'approximation que ce puits de potentiel est de forme triangulaire [75], il est possible de calculer analytiquement les niveaux électroniques correspondant aux premiers états excités des porteurs.

Si z désigne la direction de l'espace normale à la surface du puits, la forme du potentiel triangulaire V est posée égale à

$$V(z) = eFz, \quad (5.1)$$

où e est la charge de l'électron et F le champ électrique dans la structure. Dans ce modèle, $V(z < 0) = \infty$.

Les états propres sont donnés par des fonctions d'Airy et les énergies E_i des états électroniques discrets sont exprimés de façon approchés par l'équation [75]

$$E_i \approx \left(\frac{\hbar^2}{2m_z} \right)^{1/3} \left[\frac{3\pi eF}{2} \left(i + \frac{3}{4} \right) \right]^{2/3}, \quad \text{où } i = 0, 1, 2, 3 \dots \quad (5.2)$$

La valeur de m_z relative au mouvement de la particule perpendiculairement au plan (xy) est prise égale à $0.2m_0$ (on se référera à la section 6.2.1).

A partir de l'écart entre les raies A, B, C et D, nous pouvons déterminer l'intensité du champ électrique dans la structure. En effet, si l'on néglige tout effet d'une variation du niveau de Fermi E_{Fi}^e sur la position du pic de luminescence associé au niveau i , alors $P_i^e - P_j^e = E_i^e - E_j^e$ (voir la figure 5.5), où $P_{i,j}$ désigne la position énergétique des raies de recombinaison. Nous déduisons à partir de $P_2^e - P_0^e \approx 52\text{meV}$ que $F \approx 4.8 \cdot 10^4 \text{V cm}^{-1}$ (pour comparaison le champ de claquage dans le silicium est $F_{claq} \approx 3 \cdot 10^5 \text{V cm}^{-1}$ [76]).

Enfin, la profondeur du puits de potentiel prise relativement au bord de bande de conduction loin de l'interface SiO_2/Si est donnée approximativement par $P_{cont}^e - P_0^e + E_0^e$, où P_{cont}^e dénote la position de la raie de recombinaison correspondant à la situation où les électrons sont dépiégés du puits de potentiel ($P_{cont}^e - P_0^e$ donne approximativement l'écart énergétique séparant le niveau E_0^e du bord de la bande de conduction loin de l'interface, voir figure 5.5). En calculant $E_0^e \approx 38\text{meV}$, nous trouvons comme profondeur $\Delta eV \approx 118\text{meV}$. L'évaluation de la largeur L_{CE} de la zone d'accumulation des électrons est immédiate en considérant que $eFL_{CE} = \Delta eV$ et donne $L_{CE} \approx 80\text{\AA}$.

Cette dernière grandeur est très voisine du rayon de Bohr excitonique et indique un fort confinement quantique des électrons dans un puits de potentiel.

La séparation spatiale des porteurs a un coût énergétique car le terme direct ee et hh dans le calcul de l'énergie de Hartree-Fock n'est plus tout-à-fait compensé par les interactions stabilisantes eh entre porteurs de signe opposé. Dans la partie 2, il a été remarqué qu'en vertu de la neutralité électrique, la composante moyenne du potentiel des trous est exactement compensée par celle des électrons, rendant les composantes de fréquence non nulle du potentiel coulombien seules responsables de l'énergie

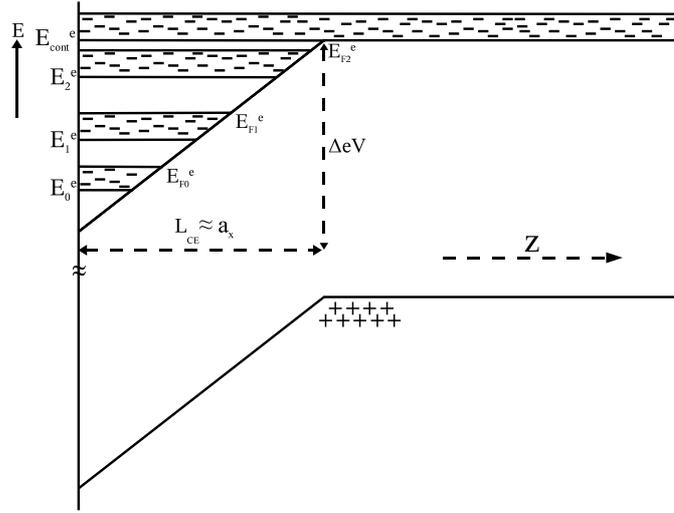


FIG. 5.5: Diagramme des bandes d'énergie dans l'hypothèse d'un puits de potentiel triangulaire pour les électrons. E_i^e dénote la position du niveau électronique et $E_{F_i}^e$ le niveau de Fermi correspondant. La position du bord de bande de conduction loin de l'interface isolant semiconducteur est appelée E_{cont}^e .

d'échange et de corrélation de nature alors stabilisante. Dans notre cas, le calcul de l'énergie positive (i. e. déstabilisante) d'un plasma eh spatialement séparé par une distance L_{CE} et couvrant une surface S peut être effectué en prenant l'énergie d'un condensateur plan de capacité

$$C = \frac{\kappa S}{L_{CE}}, \quad (5.3)$$

où κ est la constante diélectrique du silicium (considérée comme non affectée par la présence de charges image dans la barrière).

Nous pouvons raisonnablement supposer que la distance interparticulaire d'équilibre est approximativement égale au rayon de Bohr de l'exciton, ce qui nous permet d'évaluer la densité bidimensionnelle n^{2D} de paires eh à l'équilibre comme $n^{2D} = (\pi a_x^2)^{-1} \approx 1.3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. L'énergie déstabilisante E issue de la séparation des porteurs s'écrira donc pour une paire eh

$$E = \frac{1}{2} \frac{Q^2 L_{CE}}{n^{2D} \kappa} = \frac{1}{2} \frac{e^2 L_{CE} n^{2D}}{\kappa}, \quad (5.4)$$

où $Q = |en^{2D}|$ est la charge par unité de surface dans le condensateur. L'application numérique donne $E = 84 \text{ meV}$, valeur vraisemblablement supérieure à la réalité du fait de l'étalement spatial des nappes de porteurs (la distance entre les nappes est alors inférieure à L_{CE}). L'existence du liquide bidimensionnel ne sera alors possible que si le gain d'énergie d'échange-corrélation issu de la mise en forme bidimensionnelle des porteurs compense E .

La détermination de la nature (liquide ou plasma) de la phase condensée peut être faite à partir des arguments donnés dans la partie 3.

En effet, les raies à 1.021eV (B) et 1.053eV (C), de position fixe entre 6K et 11K, se décalent vers les hautes énergies pour les températures supérieures (la faible intensité des deux autres raies A et D ne permet pas une analyse fine de leur position). Ce décalage, d'environ 5meV dans les deux cas, est voisin de celui observé dans les milieux tridimensionnels lors de la transition entre un liquide et un plasma eh à la température critique (se référer par exemple à la figure 3.4). Ceci pourrait indiquer une transition entre une phase «condensée» mettant en jeu les nappes d'électrons et de trous corrélées et une phase «gazeuse» au delà de 20K.

P. D. Altukhov [77] *et al* ont reporté l'observation d'une raie de recombinaison eh dans une structure MOS sous polarisation. Cette raie est associée à la présence d'un gaz de trous bidimensionnels à l'interface avec l'oxyde situés dans une cuvette de potentiel induite par la tension de polarisation et d'un gaz tridimensionnel d'électrons maintenus près de l'interface par une force de rappel électrostatique. Un changement dans la tension de polarisation induit une variation de la densité du gaz de trous et par suite une plus grande énergie de renormalisation du gap entraînant un décalage de la raie de recombinaison vers les basses énergies. Les trous sont considérés dans ce cas-là sur leur état fondamental, ce qui est bien cohérent avec l'observation d'une unique raie. Le décalage observé pour la raie de PL est d'environ 10meV, valeur très proche de celle mesurée dans le premier exemple de membrane (d'environ 15meV). L'observation de P. D. Altukhov *et al* vient conforter notre hypothèse concernant le mécanisme de courbure de bandes décrit dans les figures 5.2(b) et 5.5 à l'origine du faible et du fort décalage de la raie de PL du liquide eh dans les structures MOS, les différences entre ces régimes étant interprétées en terme de profondeur et de largeur de cuvette pour les électrons.

Des expériences complémentaires en fonction de la puissance laser incidente et à température sont nécessaires afin de valider le modèle précédent. En effet, les niveaux discrets peuvent être remplis ou vidés en faisant varier \mathcal{P} , ce qui se traduirait dans les spectres de photoluminescence par une disparition des raies à haute énergie en cas de diminution de la puissance de pompe.

5.1.3 Membranes sur verre $\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{SiO}_2$ avec champ électrique transversal extérieur

L'étude du liquide eh dans des membranes sous polarisation transverse peut être effectuée simplement par l'application d'une tension entre la couche métallique semi-transparente et la couche métallique déposée sur le verre, constituant la masse du dispositif (voir la figure 5.6(a)).

Les spectres de photoluminescence réalisés à une température $T=6\text{K}$ et à densité de puissance constante $\mathcal{P}=4\text{kW cm}^{-2}$ sont reportés en figure 5.6(b) pour différentes tensions de polarisation V_G . Nous retrouvons une raie décalée de 10meV vers les basses énergies en raison de la barrière Schottky résultant du dépôt de chrome sur les deux barrières isolantes de silice. Lorsque l'on applique le champ électrique on observe un déplacement de la raie vers les basses énergies correspondant à un effet Stark qui vient s'ajou-

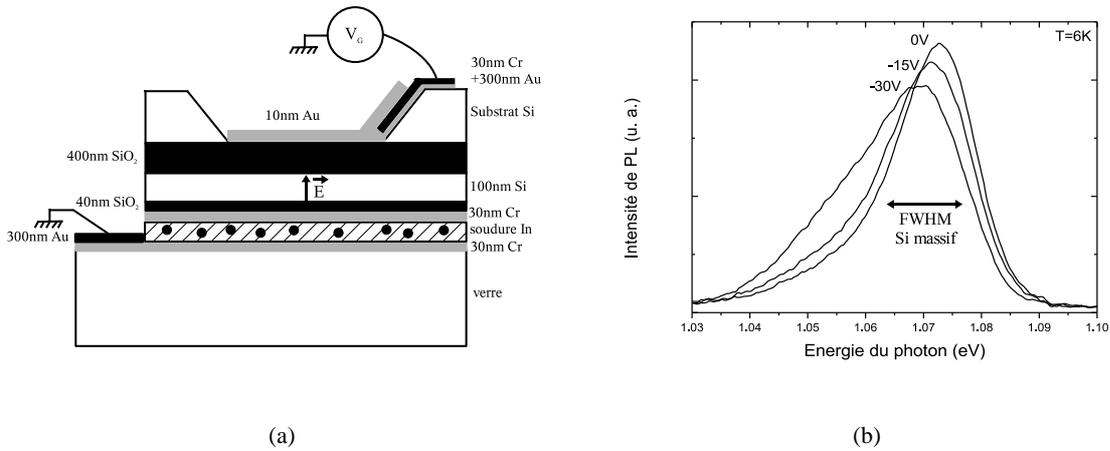


FIG. 5.6: (a) Schéma donnant l'empilement des couches de matériaux dans le dispositif utilisé pour la photoluminescence sous champ transverse ; (b) Spectres de photoluminescence de la membrane S12D à $T=6K$ et $\mathcal{P}=4kW\text{ cm}^{-2}$ en fonction de la tension V_G .

ter à celui généré par le champ interne de la jonction MIS. Malgré la séparation spatiale des porteurs, l'assemblée de paires eh se comporte comme un liquide car la forme de raie n'est pas modifiée par des tensions appliquées inférieures à 15V. Le déplacement Stark reste faible car le champ est notablement écranté si le liquide conserve sa nature métallique (voir figure 5.7). En effet dans le cas où le silicium est

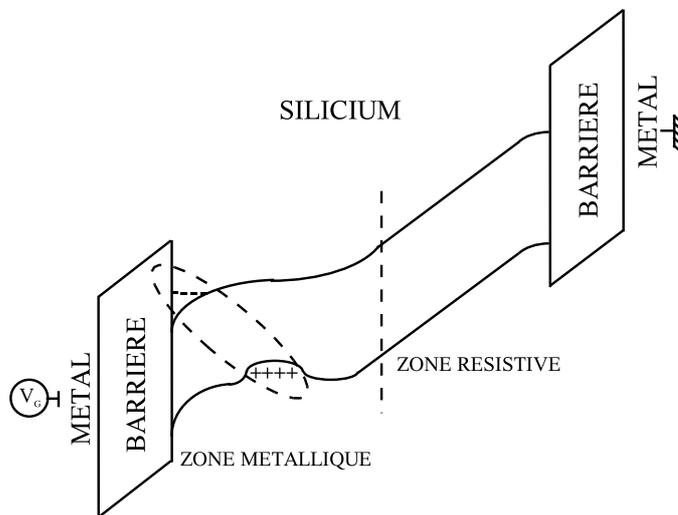


FIG. 5.7: Diagramme des bandes d'énergie supposé pour la membrane S12D sous polarisation et pompage laser.

isolant, on calcule que le champ généré dans le puits pour une tension de 30V est de $2.2 \cdot 10^5\text{ V cm}^{-1}$ en prenant en compte les différences de constante diélectrique entre Si et SiO_2 . Pour poursuivre ces études, il faudra travailler sur des puits minces ($l_z < 10\text{nm}$) et à très faible puissance d'excitation pour diminuer

le volume occupé par le liquide qui écrante le champ appliqué.

Pour des tensions proches de 30V, on observe en plus du déplacement Stark, un élargissement de la raie sur le flanc basse énergie. Cet effet pourrait résulter de la modification de la densité d'état provenant de l'apparition de niveaux bidimensionnels discrets dans le puits triangulaire. Lorsque la profondeur du puits augmente encore (par exemple lorsque l'on dépose de l'or sans la couche de chrome), l'écart entre niveaux devient suffisant pour observer des raies discrètes (raies A,B,C de la figure 5.4).

5.2 Localisation latérale d'un liquide eh

En présence d'un champ électrique interne d'une jonction MIS, nous venons de voir qu'il était possible d'abaisser l'énergie du liquide eh. En déposant une électrode structurée par lithographie, il doit alors être possible de localiser latéralement des gouttes. Cette expérience doit mettre en évidence le déplacement des gouttes ainsi que leur ancrage sur le site qui a servi à la nucléation.

5.2.1 Fabrication des échantillons

Des électrodes interdigitées d'écartement $d=50\mu m$ ont été réalisées par lithographie optique (voir figure 5.8). La zone «active» couvre un carré de 1mm de côté délimité par le dépôt de métal. Il est de

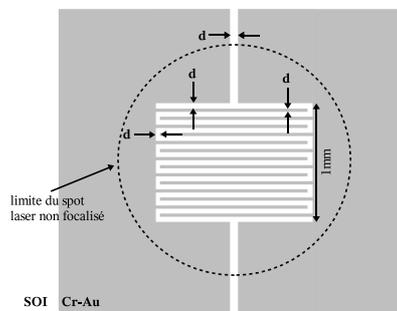


FIG. 5.8: Contacts interdigités (30nm chrome et 300nm or) en surface d'un puits de SOI pour l'application d'un champ électrique longitudinal.

la sorte possible d'exciter avec un faisceau laser non focalisé toute la zone pourvue d'électrodes sans pour autant intercepter une zone périphérique qui en est dépourvue. Le champ maximum accessible en lithographie électronique (de l'ordre de 1 mm^2) ne permet pas la réalisation d'électrodes suffisamment étendues pour masquer les bords du faisceau non focalisé. Bien qu'inférieure en résolution, la lithographie optique offre donc l'avantage de permettre la réalisation d'échantillons permettant de travailler à basse densité d'excitation.

5.2.2 Résultats des expériences de photoluminescence

La figure 5.9(a) montre les spectres de photoluminescence en fonction de la température et à basse excitation d'un puits de Si/SiO₂ de 100nm de silicium et 40nm d'oxyde superficiel doté d'un peigne chrome-or de $d=50\mu m$.

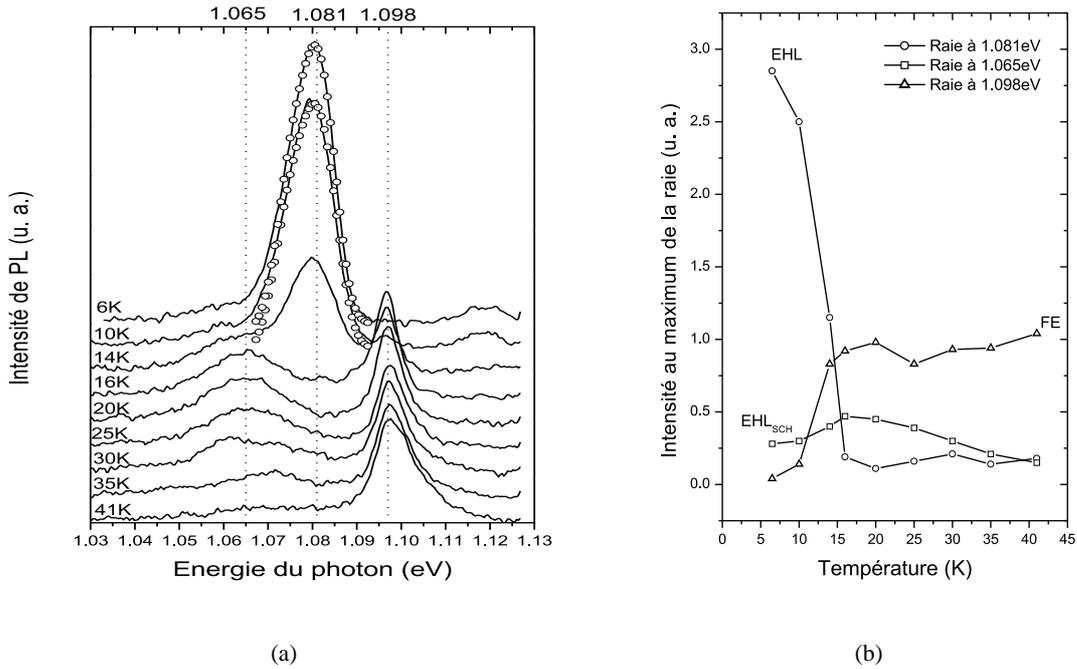


FIG. 5.9: (a) Photoluminescence d'un puits de SOI pourvu d'électrodes interdigitées distantes de $50\mu m$ en fonction de la température avec $\mathcal{P}=5.5W\text{ cm}^{-2}$ (les courbes en rond sont des régressions utilisant le modèle à trois dimensions); (b) Maxima des raies de PL indexées en (a) en fonction de la température de consigne.

Trois types de raie apparaissent sur ces spectres, dont l'intensité relative varie fortement avec la température comme indiqué sur la figure 5.9(b). Nous voyons que pour les plus basses températures n'émerge que la raie à 1.081eV relative à la PL du liquide eh dans les puits non perturbés et les milieux massifs, alors que lorsque T augmente apparaissent la raie de l'exciton libre à 1.098eV et une raie de plus basse énergie à 1.065eV. Une nouvelle fois nous retrouvons la raie observée sur les membranes recouvertes de chrome-or et associée au champ interne de la jonction MIS (cette raie est noté EHL_{SCH}). Comme le dépôt métallique n'est pas transparent, une partie importante de l'émission à 1.065 eV est réfléchié dans le substrat et n'est pas collectée. Lorsque T augmente, on constate une forte diminution de la raie à 1.081eV associée à la recombinaison de gouttes de liquide eh situées entre les électrodes. La raie à 1.065eV gagne en intensité avec un maximum vers 20K alors que la contribution du liquide situé entre les électrodes a totalement disparu. Dans un puits «standard» la raie du liquide ne disparaît

pas mais se transforme progressivement en une raie se décalant vers les hautes énergies et attribué à la formation d'un plasma . Pour les puissances d'excitation utilisées, le taux de remplissage du puits est très inférieur à l'unité, donc des gouttelettes se forment probablement par nucléation sur les atomes de bore. Lorsque l'énergie thermique est suffisante pour dépiéger les gouttelettes, celles ci vont migrer vers le puits de potentiel situé sous les électrodes (voir figure 5.10(a)). L'énergie d'activation de ce mécanisme (de l'ordre de 2 à 3meV) donne une estimation de l'énergie d'ancrage des gouttes.

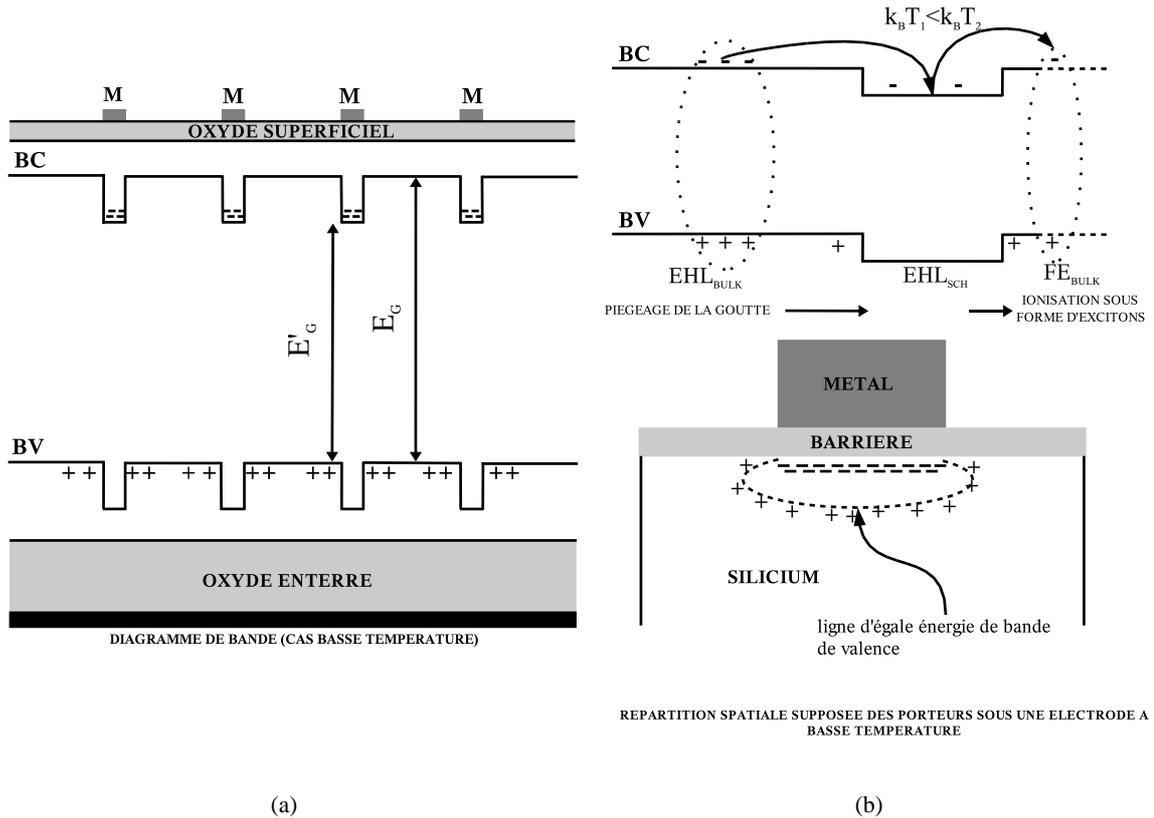


FIG. 5.10: (a) Schéma des bandes d'énergie obtenu lors du dépôt des électrodes interdigitées sur le puits de SOI ; (b) En haut : processus de piégeage des gouttes de liquide eh sous les électrodes et ionisation des paires eh sous forme d'excitons pour les hautes températures ; en bas : distribution supposée des porteurs sous une électrode.

L'apparition de la raie à 1.065eV quand la température augmente peut être interprétée également comme une augmentation du parcours des gouttes «libres» ayant pour effet de faciliter leur piégeage par le potentiel des électrodes. Cet effet d'inertie doit permettre de calculer la masse de ces complexes.

En effet, en considérant que la goutte eh de masse M est en équilibre thermique avec son environnement, il est possible de calculer la distance moyenne $\langle L \rangle$ que celle-ci parcourt dans le film de SOI à la température T au cours de sa vie de durée τ . Nous avons

$$\langle L \rangle = \sqrt{\frac{nk_B T}{M}} \tau \quad (5.5)$$

où n est le nombre de degrés de liberté de la goutte ($n=2$ pour un mouvement bidimensionnel). Les mesures de durée de vie menées dans le puits de 100nm à $T=20\text{K}$ nous donnent $\tau=890\text{ns}$. La courbe donnant le maximum de la raie à 1.065eV en fonction de la température (voir figure 5.9(b)) nous permet de déterminer, par la position de son extremum, la température à laquelle le piégeage est maximum ($T\approx 20\text{K}$). Nous pouvons considérer que cet extremum est atteint lorsque toutes les gouttes présentes entre deux électrodes sont piégées, c'est-à-dire lorsque $\langle L \rangle \approx d = 50\mu\text{m}$. Si l'on pose $M = N(m_e + m_h)$, où $m_e = 1.08m_0$ et $m_h = 0.55m_0$ et N est le nombre de paires eh dans la goutte de rayon R , alors l'application numérique donne $N \approx 1.2 \cdot 10^5$ paires et $R \approx 200\text{nm}$ (sur la base d'une densité du liquide $n_0 \approx 3.1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ trouvée par régression des spectres en figure 5.9(a)).

Cette valeur de rayon est dans les gammes attendues [9] pour les gouttes ayant mûri et demeure bien supérieure à celle retrouvée à basse température au seuil de nucléation. Il est à noter que le transport de gouttes dans des zones de moindre potentiel sur des distances de l'ordre du millimètre a été observé par J. P. Wolfe *et al* [78] dans le germanium sous contrainte. Ceci vient renforcer notre hypothèse sur le piégeage des gouttelettes par le potentiel des électrodes.

La raie excitonique n'est pas décalée vers les basses énergies contrairement à celle du liquide EHL_{SCH} . Ceci nous amène à supposer que les excitons ne sont stables qu'entre les électrodes, ce qui finalement n'est pas surprenant compte tenu des densités d'électrons piégés sous les électrodes, vraisemblablement supérieures à la densité de paires à la transition de Mott. Pour $T > 20\text{K}$, la raie à 1.065eV décroît en intensité alors que la raie à 1.098eV est quasi-constante : les électrons présents sous les électrodes sont alors dépiégés et s'apparient avec les trous pour former des excitons.

La luminescence de ce système est donc dominée par un mécanisme élémentaire de piégeage-dépiégeage défini par l'inertie et l'ancrage des gouttes. La formation de complexes possédant un grand nombre de porteurs a pour effet d'introduire une énergie d'activation non négligeable pour le piégeage, à la différence du cas d'un électron ou d'un trou possédant des vitesses bien supérieures, même aux basses températures.

Ces résultats confortent le modèle de nucléation présenté au chapitre 3 où nous avons suspecté une nucléation hétérogène des gouttes sur les dopants.

Chapitre 6

Confinement quantique du liquide électron-trou

Les chapitres précédents ont traité du liquide ou du plasma eh dans des puits de silicium «larges» d'épaisseur comprise entre 28nm et 190nm. Bien que les dimensions latérales du puits soient bien supérieures à son épaisseur, on ne peut pas parler de milieu bidimensionnel, car du point de vue électronique, l'étendue de la fonction d'onde de l'exciton, donnée par son rayon de Bohr ($a_x \approx 4.9\text{nm}$), est bien inférieure à la plus petite épaisseur étudiée jusqu'à présent, en l'occurrence 28nm.

Il est donc très tentant de mener des expériences de photoluminescence sur des puits de moindre épaisseur. Nous avons vu dans le chapitre 2 que la structure de bande joue un très grand rôle sur la stabilité du liquide eh. Or, il est connu que celle-ci subit des modifications majeures lorsque les dimensions du cristal deviennent de l'ordre de grandeur du rayon de Bohr. Dans la partie qui va suivre, nous nous attacherons à étudier les propriétés de PL de puits de faible épaisseur ($l_z \approx a_x$) et comparerons les données acquises à un modèle permettant le calcul des énergies du liquide eh dans ces milieux. Nous avons aussi pris en compte les charges image résultant du saut de constante diélectrique entre Si et SiO₂. La nature de la phase photogénérée dans ces puits (liquide ou plasma) sera aussi déterminée. Le cas des très faibles épaisseurs ($l_z \ll a_x$) sera abordé en deuxième partie. Un très fort confinement quantique y est observé. Le spectre de photoluminescence est grandement modifié et se discretise. Ce phénomène sera interprété en terme de fluctuations d'épaisseurs dans les puits très fins conduisant à de grandes différences de l'énergie de confinement quantique. Enfin, nous interpréterons comme Wolkin *et al* [79] le phénomène de «gel» des transitions à 1.60eV par la présence de niveaux associés à la liaison Si=O.

6.1 Réalisation des échantillons

Il est technologiquement très facile de diminuer l'épaisseur du puits de silicium jusqu'à des valeurs de l'ordre du rayon de Bohr de l'exciton, et même encore en dessous, par des cycles d'oxydation-désoxydation sacrificielles. Pour observer la photoluminescence de puits d'épaisseur nanométrique, nous avons procédé à l'amincissement thermique d'une plaque de SOI de l'épaisseur standard (200nm) à une épaisseur visée de silicium de 10nm⁴⁹. Les variations d'épaisseur sur toute la surface de la plaque sont telles que $\Delta l_z = \pm 5nm$, aussi est-il possible de disposer de tout un jeu d'échantillons, d'une surface de l'ordre du centimètre carré, et d'épaisseur bien homogène située dans l'intervalle 5nm-15nm. En bord de plaque, le gradient est plus fort et permet d'atteindre des épaisseurs de l'ordre de 1nm sur des surfaces de $100\mu m^2$.

La mesure des épaisseurs des puits de SOI a été faite par ellipsométrie spectroscopique. Dans cette technique, le rapport des réflectivités complexes des ondes TE et TM sur l'échantillon est mesuré pour un angle d'incidence donné, en fonction de la longueur d'onde. Par la connaissance de la variation des indices des matériaux avec la longueur d'onde, il est possible de mener une régression sur les données acquises et de déduire les épaisseurs des trois couches d'oxyde enterré, de SOI, et d'oxyde superficiel. La précision de la mesure est de $\pm 0.5nm$, ce qui a été vérifié ultérieurement par comparaison des résultats ellipsométriques avec les épaisseurs mesurées par réflectivité aux rayons X.

6.2 Photoluminescence de puits de SOI d'épaisseur comprise entre 4.7nm et 190nm

La figure 6.1 donne les spectres de photoluminescence de puits de silicium d'épaisseur variable, à basse température et à puissance laser constante. Une première conclusion s'impose : les puits de faible épaisseur peuvent luminescer, ce qui, compte tenu de l'épaisseur de silicium consommée pour arriver à l'épaisseur désirée, montre que la structure reste de très bonne qualité.

La raie de photoluminescence du liquide eh se décale progressivement de sa position référence dans le matériau massif (1.082eV) vers les hautes énergies quand l_z diminue. Cette raie de position variable en fonction de l'épaisseur coexiste avec deux autres raies fixes à 1.098 et 1.093eV associées respectivement à la recombinaison dans le substrat de l'exciton libre (à 15K) et de l'exciton lié sur le bore (à 7K). Comme on peut le voir sur la figure 3.2(a), le puits de silicium commence à devenir transparent au faisceau incident en dessous d'épaisseurs de l'ordre de 30nm.

⁴⁹Il est en effet possible de connaître, à une température et une pression d'oxygène donnée, le temps d'oxydation nécessaire à la transformation d'une épaisseur de silicium donnée en silice. En pratique 1nm de silicium s'oxyde en 2.2nm de silice.

L'acquisition des spectres à deux températures différentes (7K, 15K) permet d'éviter les recouvrements entre les contributions du puits et celle du substrat.

Le décalage vers les hautes énergies de la raie du liquide eh est observé en dessous de $l_z \approx 13\text{nm}$, soit environ trois fois le rayon de Bohr de l'exciton. Cette valeur de l'épaisseur pour laquelle est observé ce décalage montre de manière claire que les porteurs appartenant au liquide électron-trou sont dans un régime de confinement quantique. Dans ce cas là, la structure de bande du silicium commence à se modifier. En effet, la courbure, la position relative et la dégénérescence de bande changent sous l'effet de l'abaissement progressif de la dimensionalité du matériau. Nous avons vu au chapitre 2 que la structure de bande du semiconducteur a un rôle déterminant dans la stabilisation du liquide eh, notamment en ce qui concerne l'anisotropie et la dégénérescence de bandes. Une question très importante résultant des considérations précédentes est donc posée. Un liquide électron-trou peut-il être stable dans le silicium, lorsque les porteurs qui le composent sont dans un régime de confinement quantique ? Pour que cette phase soit stable il faut, rappelons-le, que l'énergie libre par porteur ait un minimum pour une densité n_0 d'équilibre, et que l'énergie correspondante, autrement dit l'énergie de liaison du liquide, soit plus grande que l'énergie de liaison de l'exciton.

Dans la partie qui va suivre, nous nous attacherons à répondre à cette question en calculant l'énergie de l'état fondamental d'un système eh dans des puits de silicium d'épaisseur variable. Par abus de langage, nous serons amenés à nommer la phase eh phase EHP (electron-hole plasma), terme englobant le liquide eh.

6.2.1 Calcul de l'énergie de liaison du liquide électron-trou dans des puits bidimensionnels de silicium d'épaisseur variable

La méthode de calcul des énergies d'échange et de corrélation présentée ici a été proposée par D. Kleinman [80] dans le cas de Ge et de GaAs. Nous adaptons ici ses calculs au cas du silicium. Cette approche a la particularité de calculer l'énergie de liaison d'un liquide eh dans des puits d'épaisseur *variable* et de pouvoir être confrontée aux données expérimentales, ce que ne permettent pas les méthodes de Y. Kuramoto [81] et P. Isihara [82] valables uniquement dans les milieux parfaitement bidimensionnels.

Diagramme de bande et masses des porteurs dans les puits de SOI dans l'approximation de la masse effective

Il est nécessaire, avant de débiter les calculs, de décrire le diagramme de bande des puits de silicium afin d'avoir la valeur précise des masses des porteurs du système eh. L'approximation de la masse effective permet de décrire de manière simple et efficace les porteurs en bord de bande par l'inclusion dans la masse de ces porteurs des effets des interactions coulombiennes complexes entre le réseau ionique et

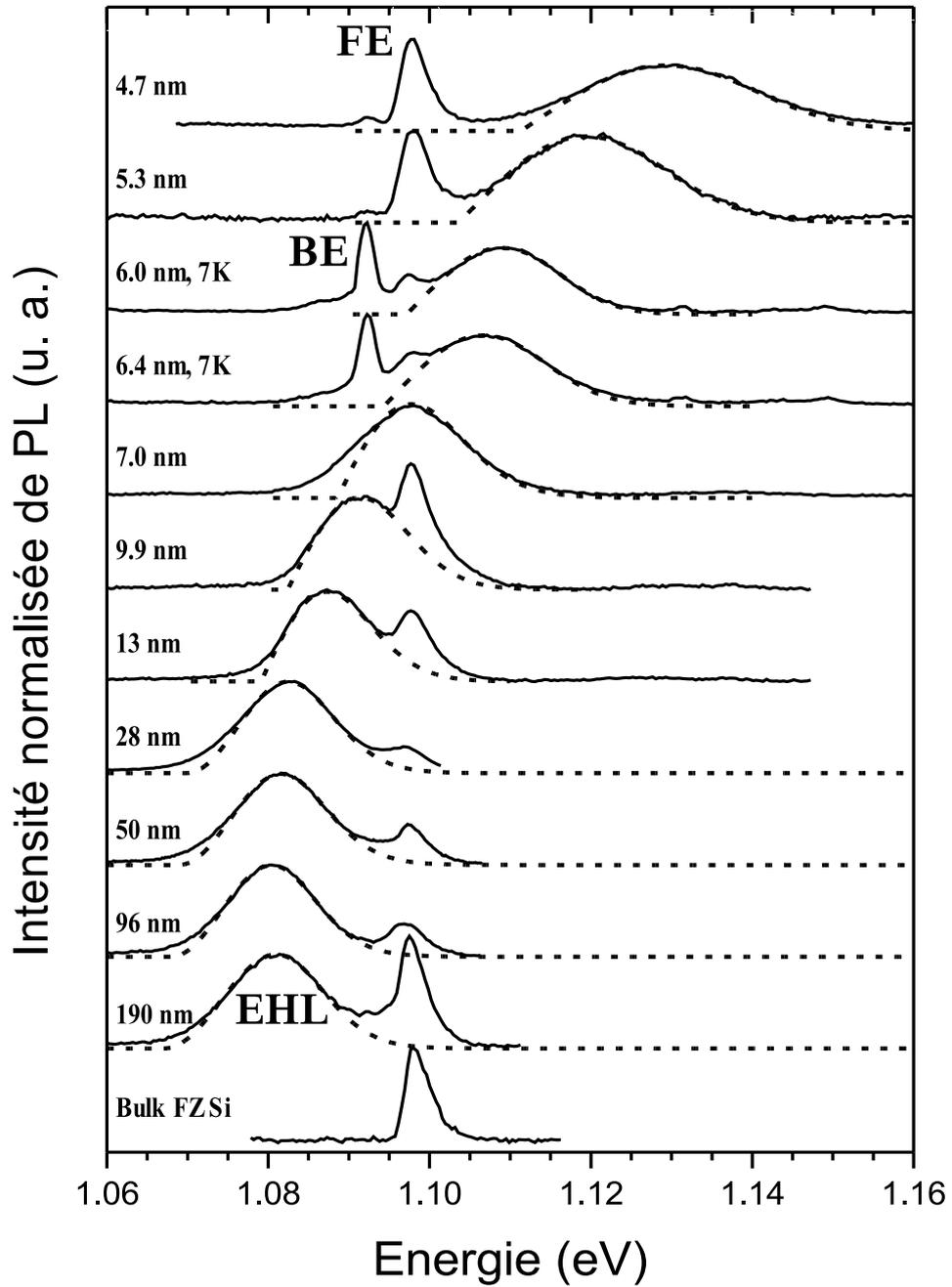


FIG. 6.1: Photoluminescence de puits de silicium en fonction de l'épaisseur à $\mathcal{P}=6.5\text{W cm}^{-2}$ et $T=15\text{K}$ (sauf indication contraire en insert). Les courbes en pointillés sont des régressions utilisant l'équation 3D de la raie de PL pour $l_z \geq 28\text{nm}$ et l'équation 2D pour $l_z \leq 13\text{nm}$.

les électrons. Dans le cas tridimensionnel, la fonction d'onde d'un électron dans le réseau cristallin sera décrite par le produit d'une onde de Bloch provenant des interactions avec le réseau ionique et d'une onde plane décrivant le mouvement du porteur. Dans le cas précis d'un puits où l'électron est plongé dans un potentiel V le confinant suivant une direction z de l'espace et le laissant libre de se déplacer suivant les deux autres directions x et y , alors la fonction d'onde Ψ sera le produit d'une onde de Bloch u_α , d'une onde plane progressive dans le plan (x,y) et d'une fonction réelle $\xi_i(z)$ dont le carré donne la probabilité de présence de la particule suivant la cote du puits. Nous avons [75]

$$\Psi(x, y, z) = \xi_i(z) \exp[-i\phi z] \exp[ik_1 x + ik_2 y] u_\alpha(\mathbf{R}), \quad (6.1)$$

où ϕ est un terme de phase et $\xi_i(z)$ est solution de

$$\frac{\hbar^2}{2m_z} \frac{d^2 \xi_i}{dz^2} + [E_i - V(z)] \xi_i(z) = 0, \quad (6.2)$$

avec k_1 et k_2 respectivement les projections de \mathbf{k}_α , vecteur d'onde de la particule, sur les axes x et y . La projection de k_α sur l'axe des z ne pourra prendre que des valeurs discrètes correspondant à des énergies elles aussi discrètes, obtenues à partir de 6.2. Dans le cas bien connu d'un électron plongé dans un puits avec des barrières de hauteur infinie, ce qui est le cas pour notre puits de SOI, l'énergie E_i de l'état fondamental solution de 6.2 s'écrit

$$E_i = \frac{\hbar^2}{2m_z} \left(\frac{\pi}{l_z} \right)^2. \quad (6.3)$$

La masse m_z est la masse effective associée au mouvement d'une particule perpendiculairement à la surface du puits. Comme il est montré sur la figure 6.2, cette masse n'est pas la même pour toutes les bandes de conduction. En effet, si la direction d'amincissement du puits est la direction $\langle 100 \rangle$, alors pour les deux ellipsoïdes dont le grand axe est aligné avec la direction (Oz) , m_z sera égale à la masse longitudinale m_{el} associée à ce même grand axe. En revanche, pour les quatre autres ellipsoïdes situés dans le plan du puits, la masse correspondant au mouvement perpendiculairement à la surface du puits sera la masse transverse m_{et} . On voit d'après 6.3 que les vallées ayant la plus grande masse m_z auront donc la plus petite énergie de confinement, ce qui est le cas des deux ellipsoïdes dont le grand axe est parallèle à la direction (Oz) . Il y a donc levée de dégénérescence pour les bandes de conduction dans les puits fins de silicium et dans notre cas, seules deux bandes seront peuplées.

Les niveaux d'énergie E d'un électron d'une bande de conduction sont donnés par

$$E(k_1, k_2) = E_i + \alpha k_1^2 + \beta k_1 k_2 + \gamma k_2^2, \quad (6.4)$$

si bien que les surfaces d'isoénergie sont représentées dans l'espace des \mathbf{k} par des ellipses dont les axes principaux dépendent de deux masses effectives m_x et m_y . Par exemple les deux ellipses correspondant

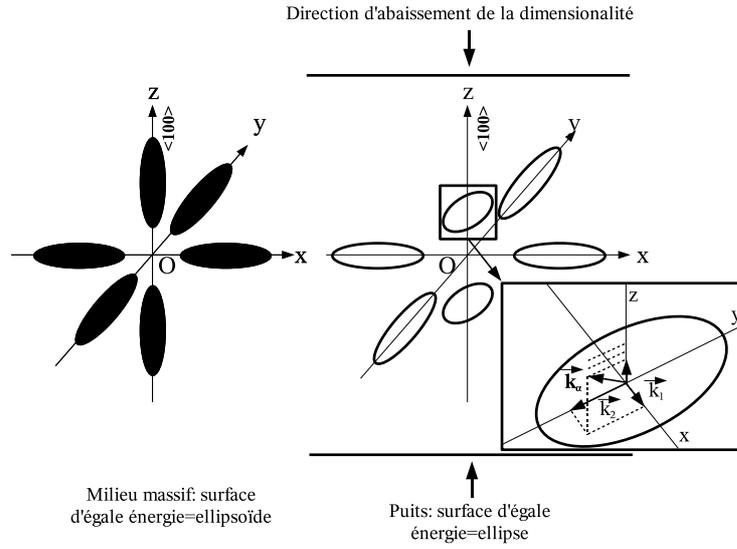


FIG. 6.2: Schéma montrant la disposition dans l'espace des ellipsoïdes et des ellipses d'isoénergie dans le silicium massif et les puits de silicium. Suivant l'orientation de l'ellipsoïde dans le silicium massif, l'énergie de confinement E_i ne sera pas la même et causera une levée de dégénérescence. De même, l'intersection entre le plan horizontal et un ellipsoïde donne l'ellipse correspondante pour le puits et donc les masses m_x et m_y .

aux deux ellipsoïdes dont le grand axe est aligné avec (Oz) auront des masses $m_x = m_y = m_{et}$, comme on peut le voir sur la figure 6.2.

Le tableau 6.1 donne les masses effectives m_x et m_y à prendre pour des puits selon l'orientation de leur surface.

Orientation de la surface	m_x	m_y	m_z	g
{100}	m_{et}	m_{et}	m_{el}	2
	m_{et}	m_{el}	m_{et}	4
{110}	m_{et}	$(m_{et} + m_{el})/2$	$2m_{et}m_{el}/(m_{et} + m_{el})$	4
	m_{et}	m_{el}	$2m_{et}$	2
{111}	m_{et}	$(m_{et} + 2m_{el})/3$	$3m_{et}m_{el}/(m_{et} + 2m_{el})$	6

TAB. 6.1: Masses effectives m_x et m_y des ellipses d'isoénergie dans le plan du mouvement d'un électron et masse effective m_z perpendiculaire à la surface en fonction de l'orientation cristallographique de celle-ci. La dégénérescence orbitale est notée g (tiré de T. Ando *et al* [75]).

La masse effective de densité d'état m_e d'un électron dans une vallée s'écrit, par analogie avec le cas tridimensionnel $m_e = \sqrt{m_x m_y}$, et sa masse optique m_{oe} devient $m_{oe}^{-1} = \frac{1}{2} (m_x^{-1} + m_y^{-1})$.

Les bandes de trous ne sont plus dégénérées dans le puits de silicium et en vertu des argument donnés sur le peuplement des bandes de conduction, seule la bande de trous lourds sera peuplée. Si m_{hH} et m_{hL}

dénotent respectivement les masses isotropes de trou lourd et léger dans le silicium massif, alors les masses bidimensionnelles des trous lourds (+) et légers (-) dans le plan données par D. Kleinman [83] sont $m_{\pm}^{-1} = (1 \mp \frac{1}{2})(2m_{hH})^{-1} + (1 \pm \frac{1}{2})(2m_{hL})^{-1}$. Le trou lourd devient léger et réciproquement le trou léger devient lourd pour le mouvement dans le plan.

Nos puits de SOI ont leur surface orientée $\{100\}$, ce qui nous permet de calculer les masses des porteurs dans le plan et d'obtenir $m_x = m_y = m_{et}$, $m_z = m_{el}$ et donc $m_e = m_{et} = 0.19$ (la dégénérescence orbitale des bandes de conduction g est de deux). L'application numérique pour le calcul de la masse des trous donne $m_h = m_+ = 0.21$. Le rapport des masses électron-trou σ et le paramètre d'anisotropie des électrons κ sont $\sigma = m_e/m_h = 0.90$ et $\kappa = m_x/m_y = 1^{50}$. Le rayon de Bohr a_x^{2D} associé à cette structure de bande est $a_x^{2D} = (\kappa\hbar^2/e^2) [m_h^{-1} + (m_x^{-1} + m_y^{-1})/2] \approx 60\text{\AA}$ et le rydberg Ry^{2D} vaut $Ry^{2D} = e^2/2\kappa a_x^{2D} \approx 10.54\text{meV}$ (on aura identifié dans l'expression du rayon de Bohr la valeur moyenne μ_0 de la masse optique eh définie par $\mu_0^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$). Ces deux dernières grandeurs permettent d'exprimer les distances et les énergies dans les systèmes quasi bidimensionnels comme nous l'avons fait avec a_x et Ry dans les systèmes tridimensionnels. Ainsi, la distance moyenne interparticulaire réduite r_s est-elle liée à la densité de paires par unité de surface par

$$n = \frac{1}{\pi (a_x^{2D} r_s)^2}. \quad (6.5)$$

Forme du potentiel coulombien écranté dans les puits de SOI

Pour prendre en compte les interactions avec l'ensemble des charges, nous faisons la même hypothèse que Kleinman [80], à savoir que l'énergie d'interaction coulombienne $v(r_s)$ entre deux porteurs dans un puits d'épaisseur l_z s'écrit

$$v(r_s) = \pm 2(1 - \exp[-\gamma(l_z)r_s])/r_s, \quad (6.6)$$

où $\gamma(l_z)$ est une fonction introduisant les effets de l'épaisseur dans le potentiel coulombien écranté⁵¹. Cette fonction intervient également dans le calcul de l'énergie de liaison de l'exciton $E_x(l_z)$ dans les puits quantiques [83] et a été calibrée à partir de la mesure expérimentale de E_x pour diverses épaisseurs l_z de puits de GaAs [84].

La valeur de l_z associée à une certaine valeur de γ pour un matériau autre que GaAs (ici le silicium) est obtenue par la relation d'échelle $l_z^{Si} = \frac{a_x^{2D}(Si)}{a_x^{2D}(GaAs)} l_z^{GaAs}(\gamma)$. La figure 6.3(a) donne la variation de

⁵⁰Il est en effet utile d'introduire ces deux paramètres car comme on le verra en annexe D les énergies du liquide eh dépendent non pas des masses individuelles des porteurs, mais des rapports existant entre elles.

⁵¹Cette énergie potentielle $v(r_s)$ ne vient pas du véritable potentiel V engendré par une charge électrique ponctuelle en $e/\kappa r$, mais résulte de la moyenne des interactions coulombiennes ressenties par un porteur plongé dans le champ d'une assemblée de charges. Cette forme présente l'immense avantage de permettre le calcul analytique et numérique des énergies du liquide.

γ_{Si} en fonction de l_z et montre que γ_{Si} tend vers l'infini quand le puits est parfaitement bidimensionnel, faisant tendre $v(r_s)$ vers l'expression d'un potentiel non écranté⁵².

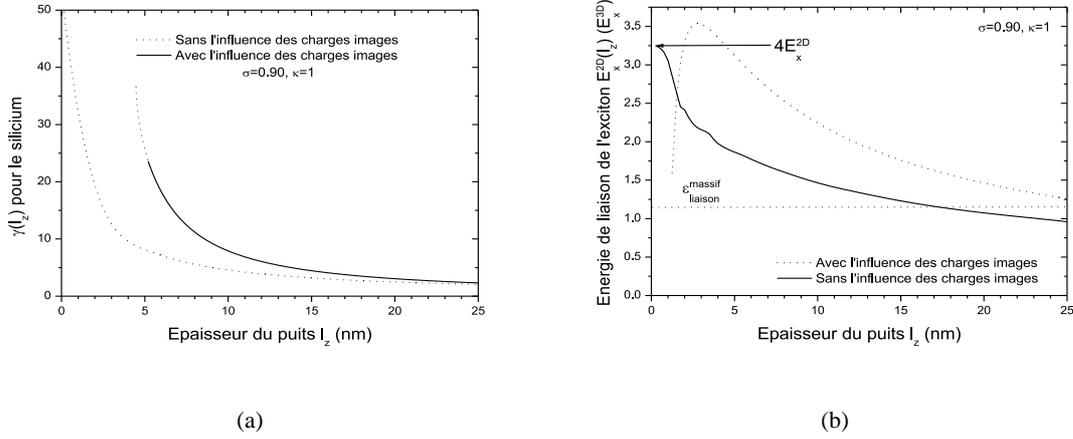


FIG. 6.3: (a) Fonction $\gamma(l_z)$ obtenue par relation d'échelle avec le matériau référence GaAs (les charges images sont ignorées dans la barrière), courbe en pointillés, et obtenue par la connaissance de l'énergie de liaison de l'exciton dans le puits (les charges images sont incluses), courbe en trait plein ; (b) Energies de liaison de l'exciton dans les puits de SOI en fonction de l_z calculées sans l'effet des charges images (approche de Kleinman, courbe en trait plein) et avec (approche de Keldysh, courbe en pointillés). Les oscillations sur la courbe en trait plein proviennent de l'extrapolation de la fonction $\gamma(l_z)$ du silicium de sorte que $\gamma(0) = \infty$. La grandeur $\epsilon_{liaison}^{massif}$ désigne l'énergie de liaison de l'exciton dans le silicium massif, légèrement supérieure au Rydberg dans le même milieu E_x^{3D} .

Pour une épaisseur donnée, l'énergie totale E à $T=0K$ d'une paire eh est la somme de son énergie cinétique, de son énergie d'échange et de son énergie de corrélation suivant :

$$E(r_s) = E_{cin}(r_s) + E_{ECH}(r_s) + E_{COR}(r_s), \quad (6.7)$$

avec $E_{cin} = (E_{Fe} + E_{Fh})/2$, énergie cinétique moyenne par paire dans un milieu parfaitement bidimensionnel, et E_{ECH} et E_{COR} respectivement somme des énergies d'échange et de corrélation individuelles électron et trou. Les expressions et le calcul de ces énergies sont portés dans l'annexe D.

Connaissant les énergies du liquide, le calcul de l'énergie de renormalisation du gap ΔE_{BGR}^{2D} est immédiat

$$\Delta E_{BGR}^{2D}(r_s) = (E_{ECH} + E_{COR}) - (r_s/2) d[E_{ECH} + E_{COR}]/dr_s. \quad (6.8)$$

L'énergie de liaison $|E_G|$ du système eh est donnée par le minimum E_G de E en fonction de r_s et est atteinte pour $r_s = r_0$, mais, comme il a déjà été dit, cette condition nécessaire du minimum de E n'est

⁵²A ce stade, nous pouvons déjà sentir, grâce à l'allure de $\gamma(l_z)$, que le liquide gagne en stabilité quand l_z diminue. En effet, pour un r_s donné, l'énergie potentielle (négative) par paire eh est une fonction décroissante de l_z .

pas suffisante pour que le système eh forme un liquide. Nous devons en effet avoir $|E_G(l_z)| \leq E_x^{2D}(l_z)$, où $E_x^{2D}(l_z)$ est l'énergie de liaison de l'exciton dans le puits d'épaisseur l_z dont le calcul est donné en annexe D. Un tracé de $E_x^{2D}(l_z)$ en fonction de l_z dans le silicium est reporté sur la figure 6.3(b). Par la suite, le Rydberg relatif aux puits bidimensionnels sera noté E_x^{2D} et l'énergie de liaison de l'exciton dans un puits d'épaisseur l_z $E_x^{2D}(l_z)$.

Nous pouvons notamment voir sur cette figure que l'énergie de liaison de l'exciton calculée dans l'approche de Kleinman tend vers une valeur limite de $3.25E_x^{3D}$, valant également $4E_x^{2D}$. Nous retrouvons là un résultat bien connu qui stipule que l'énergie de liaison d'un exciton bidimensionnel est égale à quatre Rydberg [85]. Le Rydberg en question n'est pas le Rydberg du silicium massif mais celui du puits dans lequel sont générés les excitons car les masses des porteurs dans ces deux milieux ne sont pas les mêmes du fait de la levée de dégénérescence des bandes.

Le modèle de Kleinman peut être modifié afin de prendre en compte l'influence des charges images créées dans la barrière de SiO₂. En effet, les porteurs photogénérés présents à l'interface silice/silicium vont entraîner la polarisation de liaisons dans la barrière diélectrique qui elles-mêmes induiront un champ électrique au sein du puits, modifiant par la même occasion les interactions coulombiennes entre les porteurs. Ce phénomène est d'autant plus marqué que les porteurs se trouvent près de la barrière et que la différence de constante diélectrique entre les deux matériaux est grande. En effet, on peut montrer qu'une charge située à une distance z dans le puits sera plongée dans le potentiel Φ_{im} de sa charge image située dans la barrière à une distance $-z$ de l'interface [73]

$$\Phi_{im}(z) = \frac{1}{\kappa_{Si}} \frac{\kappa_{Si} - \kappa_{SiO_2}}{\kappa_{Si} + \kappa_{SiO_2}} \frac{e}{2z}. \quad (6.9)$$

Dans notre cas, les effets liés aux charges images seront donc d'une grande importance dans les puits fins de silicium puisque $\kappa_{Si} = 11.4$ et $\kappa_{SiO_2} = 3.9$, ce qui est un fait assez nouveau car les puits quantiques réalisés jusqu'ici ont un désaccord de constante diélectrique avec la barrière très faible (on peut citer l'exemple des puits de AlGaAs/GaAs/AlGaAs). L'énergie potentielle entre deux porteurs 6.6 n'est donc pas correctement décrite par la distance caractéristique d'écrantage $\gamma(l_z)^{-1}$ obtenue par relation d'échelle car il faut ajouter à la composante déjà connue du champ électrique la composante provenant des charges image.

Pour ce faire, nous nous aidons de la théorie de L. V. Keldysh [86] [87] donnant l'énergie de liaison des excitons $E_x^{2D}(l_z)$ dans des nanostructures planaires de type diélectrique-semiconducteur

$$E_x^{2D}(l_z) = \frac{e^2}{\kappa_{Si} l_z} \left[\ln \left(\frac{\kappa_{Si}^2 l_z}{\kappa_{SiO_2}^2 a_x^{3D}} \right) - C \right] \text{ pour } \frac{\kappa_{SiO_2}^2}{\kappa_{Si}^2} a_x^{3D} < l_z < a_x^{3D} \quad (6.10)$$

$$E_x^{2D}(l_z) = \frac{e^2}{\kappa_{Si} l_z} \left[\ln \left(\frac{\kappa_{Si}^2}{\kappa_{SiO_2}^2} \sqrt{\left(\frac{l_z}{a_x^{3D}} \right)^2 + 4\pi^2 \frac{E_x^{3D}}{E_g}} \right) - C \right] \text{ pour } l_z < \frac{\kappa_{SiO_2}^2}{\kappa_{Si}^2} a_x^{3D}, \quad (6.11)$$

où $C \approx 0.577$ est la constante d'Euler et $E_g=1.170\text{eV}$ à $T=6\text{K}$ le gap du silicium massif. Dans l'approche de Kleinman [80] [83], l'énergie de liaison de l'exciton est reliée à $\gamma(l_z)$, si bien qu'il est possible de calculer la distance caractéristique d'écrantage prenant en compte l'effet des charges images en égalant les expressions de $E_x^{2D}(l_z)$ proposées par D. A. Kleinman et L. V. Keldysh. On peut voir sur les figures 6.3 que l'énergie d'interaction électrostatique est considérablement réhaussée du fait de la contribution des charges images. Ceci va également fortement modifier l'amplitude des interactions à N-corps dans le liquide.

6.2.2 Calculs numériques et analyse des données

Des calculs numériques des énergies de Fermi, d'échange et de corrélation ont été effectués suivant la méthode donnée par Kleinman. Nous avons tenu compte ou non de l'effet des charges image pour deux jeux de masses de porteurs. Le premier jeu ($\sigma=0.89$, $\kappa=1$) correspond aux masses des porteurs dans une configuration parfaitement bidimensionnelle comme nous l'avons vu dans la partie 6.2.1.0. Le second jeu de masses a été choisi égal à ($\sigma=1.94$, $\kappa=0.20$), avec comme masse du trou $m_h=0.21$ et comme dégénérescence orbitale des électrons 2 et des trous 1. Le paramètre d'anisotropie est dans ce cas égal à celui du silicium massif, ce qui nous permet d'introduire l'effet de l'abaissement progressif de la dimensionalité du puits. En effet, grâce à ces jeux de masses nous pouvons déterminer les plages de valeurs dans lesquelles est supposé se trouver le plasma electron trou réel, à savoir entre un plasma parfaitement bidimensionnel et un liquide tridimensionnel.

Les résultats numériques sont portés sur les figures 6.4. Les énergies sont portées en unité de Rydberg tridimensionnel E_x^{3D} . Nous avons calculé l'énergie E par paire eh en fonction de la distance interparticulaire r_s pour des puits dont les épaisseurs vont de $l_z=5.0$ à 21nm et $l_z=2.0$ à 21nm dans les approches tenant ou ne tenant pas compte respectivement des effets des charges image. L'incrément d'épaisseur est de 0.4nm . Nous pouvons voir sur la figure 6.4(a) que les courbes $E(r_s)$ calculées pour $l_z=5.6\text{nm}$ forment bien une cuvette de potentiel et que le minimum de cette cuvette est bien en dessous de l'énergie de liaison de l'exciton⁵³. Le liquide eh est donc stable dans ces conditions à $T=0\text{K}$.

La figure 6.4(b) porte r_s en fonction de l'épaisseur et montre que la densité de la phase augmente quand l_z diminue. Ceci est en accord avec la diminution de la distance d'écrantage dans les puits fins. Nous avons reporté à titre de comparaison la distance correspondante à l'équilibre pour le liquide à trois dimensions. Il est à noter que r_s est calculé pour une configuration parfaitement bidimensionnelle des

⁵³Ce critère n'est rigoureusement pas exact. La stabilité de la goutte par rapport à l'évaporation sous la forme de biexcitons doit également être envisagée. Pour cela, il est nécessaire de connaître l'énergie de liaison par paire eh du biexciton [80] $E_{BIE X}^{2D} = E_x^{2D} + \frac{1}{2}E_{2x}^{2D}$, où E_{2x}^{2D} est l'énergie de liaison acquise par deux excitons lorsqu'ils forment un biexciton. De plus, E_{2x}^{2D} et E_x^{2D} suivent la règle de Hayne $E_{2x}^{2D}/E_x^{2D} = F_H \approx \text{constante} = 0.1$ [80]. Par conséquent $E_{BIE X}^{2D} \approx 1.05E_x^{2D}$, ce qui nous amène à conclure que la condition de stabilité du liquide bidimensionnel n'est guère différente dans ce cas.

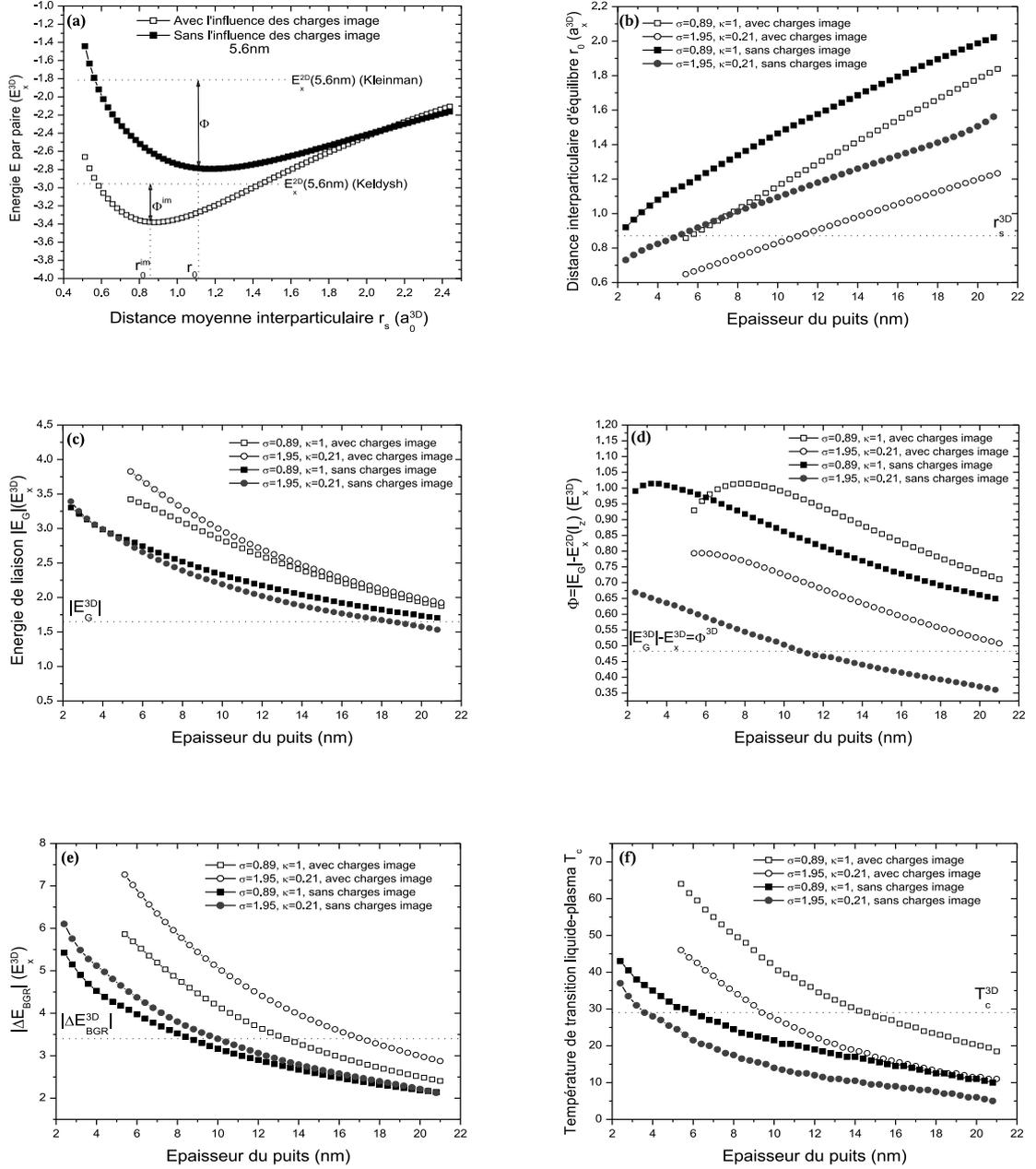


FIG. 6.4: (a) Energie totale E par paire eh à $T=0K$ en fonction de la distance interparticulaire r_s dans un puits de 5.6nm. (b) Distance interparticulaire à l'équilibre r_0 en fonction de l'épaisseur l_z du puits. (c) Energie de liaison $|E_G|$ par paire eh en fonction de l'épaisseur l_z du puits. (d) Travail de sortie $\Phi = |E_G| - E_x^{2D}$ en fonction de l'épaisseur l_z du puits. (e) Valeur absolue de l'énergie de renormalisation du gap $|\Delta E_{BGR}|$ en r_0 en fonction de l'épaisseur du puits l_z . (f) Température de transition liquide-plasma T_c en fonction de l'épaisseur du puits l_z .

	$r_s [l_z (nm)] (a_x^{3D})$	$E_G [l_z (nm)] (E_x^{3D})$	$\Delta E_{BGR} [r_0, l_z (nm)] (E_x^{3D})$
$(\sigma = 0.89, \kappa = 1)$ CI	$0.522+0.064l_z$	$4.34-0.18l_z+3.1 \cdot 10^{-3}l_z^2$	$8.25-0.52l_z+1.17 \cdot 10^{-2}l_z^2$
$(\sigma = 1.95, \kappa = 0.21)$ CI	$0.452+0.038l_z$	$5.02-0.26l_z+5.2 \cdot 10^{-3}l_z^2$	$10.23-0.66l_z+1.49 \cdot 10^{-2}l_z^2$
$(\sigma = 0.89, \kappa = 1)$	$0.859+0.058l_z$	$3.58-0.16l_z+3.3 \cdot 10^{-3}l_z^2$	$6.59-0.63l_z+3.72 \cdot 10^{-2}l_z^2-8.7 \cdot 10^{-4}l_z^3$
$(\sigma = 1.95, \kappa = 0.21)$	$0.661+0.042l_z$	$3.71-0.20l_z+4.6 \cdot 10^{-3}l_z^2$	$7.54-0.75l_z+4.33 \cdot 10^{-2}l_z^2-9.81 \cdot 10^{-3}l_z^3$

TAB. 6.2: Regressions issues des figures 6.4 pour la distance interparticulaire à l'équilibre, l'énergie de liaison du liquide eh et l'énergie de renormalisation du gap en fonction de l'épaisseur du puits l_z . CI dénote l'utilisation de charges image.

porteurs, bien que ceux-ci puissent être distribués également suivant l'épaisseur du puits. L'énergie de liaison du plasma à 0K, comme indiqué sur la figure 6.4(c), augmente quand l_z diminue. Le travail de sortie Φ (figure 6.4(d)) d'une paire eh du liquide vers le milieu environnant sous forme d'exciton augmente également pour les puits fins et tend à montrer que le liquide gagne en stabilité lorsque celui-ci adopte une géométrie bidimensionnelle. Ceci peut également expliquer, avec le phénomène de confinement spatial, la présence sur les spectres de photoluminescence de la seule raie de recombinaison du plasma. L'exciton est dans ces cas là bien moins stable thermodynamiquement vis-à-vis de la création de liquide.

Enfin, l'énergie de renormalisation du gap $|\Delta E_{BGR}|$ a été calculée à partir des expressions numériques des énergies du liquide 2D en chaque point $r_s = r_0$ en fonction de l_z (voir la figure 6.4(e)). Les fortes valeurs observées vont également dans le sens d'interactions coulombiennes exacerbées dans les milieux bidimensionnels (pour ce qui est de la détermination de la température de transition liquide-plasma, on se référera aux paragraphes suivants).

Pour des raisons de commodité, les courbes des figures 6.4 sont ajustées avec des polynômes de degré un, deux ou trois dont les résultats sont indiqués dans le tableau 6.2.

Les calculs précédents sont valables si les dégénérescences de bande (2 pour la bande de conduction et 1 pour la bande de valence) sont respectées, c'est-à dire si aucun peuplement des vallées décalées vers les hautes énergies n'a lieu. En ce qui concerne la bande de conduction, la différence d'énergie de confinement ΔE_Q entre les deux groupes de vallée peut s'exprimer grâce à 6.3 en fonction de l_z comme $\Delta E_Q = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{\pi}{l_z}\right)^2 \left[\frac{1}{m_{et}} - \frac{1}{m_{el}}\right]$. Il n'y aura plus peuplement des vallées de plus haute énergie lorsque l'épaisseur sera inférieure à une valeur critique l_z^c pour laquelle $\Delta E_Q = E_{Fe}(n^{2D})$, avec $E_{Fe}(n^{2D}) = \pi \hbar^2 n^{2D} / m_{et} g$ [80], niveau de Fermi des électrons à deux dimensions ($g=2$ étant le nombre de vallées peuplées). Si l'on fait l'approximation que la densité bidimensionnelle n^{2D} dans le puits d'épaisseur l_z^c doit par continuité être égale à la densité d'équilibre du liquide à trois dimensions n_0 , on obtient $n^{2D} / l_z^c = n_0 = 3.2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Finalement, nous trouvons comme épaisseur critique $l_z^c = 92 \text{ \AA}$.

Un raisonnement équivalent sur les trous donne $l_z^c=78\text{\AA}^{54}$.

Ces valeurs se situent dans le domaine d'épaisseur étudié, ce qui nous amène à penser à première vue que les calculs effectués ne décrivent pas bien le système pour des épaisseurs supérieures à environ 10nm. Un modèle prenant en compte le peuplement différent de *toutes* les bandes en fonction de l_z serait nécessaire afin de parfaire nos calculs. Cependant, les effets les plus spectaculaires apparaissent pour les petites épaisseurs, là où nos calculs s'appliquent. Les faibles modifications observées dans la luminescence des puits pour $l_z>10\text{nm}$ seront donc considérées comme relativement bien décrites par notre modèle.

Nous pouvons utiliser les valeurs numériques trouvées afin de les comparer aux spectres de photoluminescence expérimentaux de la figure 6.1. Pour cela nous disposons déjà de l'énergie de renormalisation et du niveau de Fermi à l'équilibre. Il nous manque cependant les expressions donnant la variation énergétique des bords de bande de valence et de conduction avec l_z . La solution à ce problème a été donnée par Y. M. Niquet [88] qui a calculé par des méthodes ab initio ces énergies de confinement dans des puits de Si (100). Des régressions sur ses données permettent de disposer d'expressions analytiques simples et précises sur les positions des bandes de valence E_v et de conduction E_c

$$E_v(l_z) = \frac{K_v}{l_z^2 + a_v l_z + b_v} \text{ et} \quad (6.12)$$

$$E_c(l_z) = \frac{K_c}{l_z^2 + a_c l_z + b_c} + E_g \quad (6.13)$$

où $K_v=-1326.2\text{meVnm}^2$, $a_v=1.418\text{nm}$, $b_v=0.296\text{nm}^2$, $K_c=394.5\text{meVnm}^2$, $a_c=0.939\text{nm}$, $b_c=0.324\text{nm}^2$.

L'équation de la raie de photoluminescence $I_{EHL}^{2D}(h\nu)$ du plasma électron trou est calculée de la même manière que pour le cas tridimensionnel 2.48, en supposant que celle-ci est le produit de convolution des populations de porteurs à deux dimensions. Dans ce cas, la densité d'état est constante quelle que soit l'énergie (les porteurs sont considérés sur leur état d'énergie fondamental), si bien que l'on trouve l'expression analytique

$$I(h\nu) = \frac{I_1}{\beta(1-\exp[\beta(h\nu-E_{Fe}-E_{Fh}-E'_{BGR})])} \ln \left[\frac{\cosh \frac{\beta}{2} E_{Fe} \cosh \frac{\beta}{2} E_{Fh}}{\cosh \frac{\beta}{2} (E_{Fe}+E'_{BGR}-h\nu) \cosh \frac{\beta}{2} (E_{Fh}+E'_{BGR}-h\nu)} \right], \quad (6.14)$$

où $\beta = 1/k_B T$ et $E'_{BGR} = E_c(l_z) - E_v(l_z) + \Delta E_{BGR} - \hbar\omega_{ph}^{TO/LO}$ est le gap renormalisé des effets à N-corps prenant en compte l'énergie de confinement quantique. Cette dernière grandeur est calculée numériquement pour une épaisseur l_z donnée. Dans l'expression 6.14 précédente, nous avons inclus la variation avec T des niveaux de Fermi (autrement dit le potentiel chimique) et nous avons

$$E_{Fe}(n^{2D}, T) = \frac{1}{\beta} \ln \left(\exp \left[\frac{\beta\pi\hbar^2 n^{2D}}{gm_e} \right] - 1 \right), \quad (6.15)$$

$$E_{Fh}(n^{2D}, T) = \frac{1}{\beta} \ln \left(\exp \left[\frac{\beta\pi\hbar^2 n^{2D}}{m_h} \right] - 1 \right), \quad (6.16)$$

⁵⁴Nous avons utilisé comme masse de porteurs dans ΔE_Q $m_{hH}=0.523$ et $m_{hL}=0.154$ [9] et dans E_{Fh} $m_h=0.21$ [83].

où $\beta = 1/k_B T$.

Nous pouvons enfin, par la connaissance de l'épaisseur du puits, mener une régression sur les spectres de photoluminescence de la figure 6.1 (les courbes de régression sont données en pointillé sur la figure 6.1). En effet, pour un puits d'épaisseur donnée, nous connaissons par le calcul $E'_{BGR}(r_s)_{l_z}$ et les niveaux de Fermi des électrons et des trous $E_{Fe}(n^{2D}, T)$, $E_{Fh}(n^{2D}, T)$, ce qui nous permet de porter les résultats des ajustements sur les figures 6.5(a) et 6.5(b) avec le jeu de masses ($\sigma = 0.89$, $\kappa = 1$).

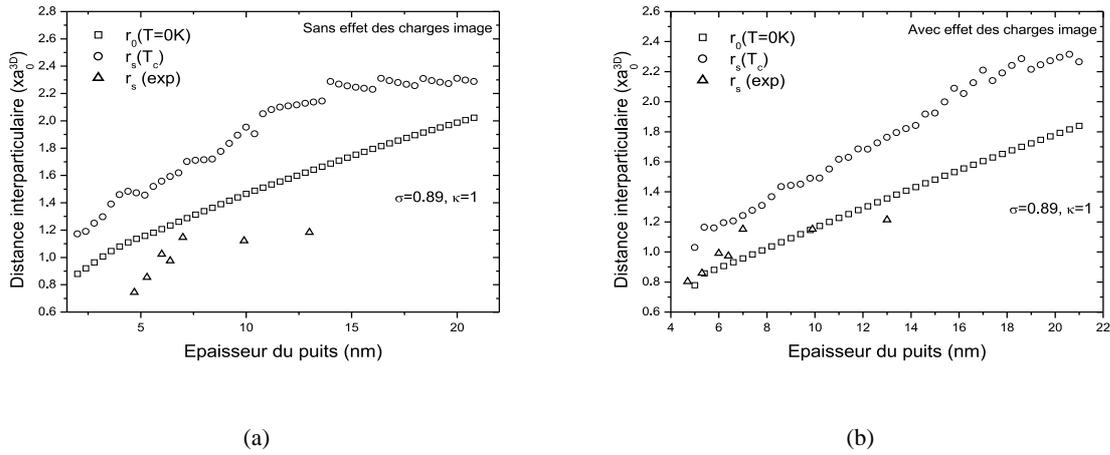


FIG. 6.5: (a) Distances interparticulaires (triangles) issues de régressions sur la figure 6.1 en utilisant l'énergie de renormalisation du gap calculée sans prendre en compte les charges image ($\gamma(l_z)$ obtenu par relation d'échelle); (b) Distances interparticulaires (triangles) issues de régressions sur la figure 6.1 en utilisant l'énergie de renormalisation du gap calculée en prenant en compte les charges image ($\gamma(l_z)$ obtenu grâce à la connaissance de l'énergie de liaison de l'exciton donnée par Keldysh [86] [87]). Dans les deux figures, les courbes en carré et en ronds représentent respectivement la distance interparticulaire calculée à l'équilibre à $T=0K$ et à la température de transition liquide-plasma.

Nous avons expérimentalement accès à la densité expérimentale issue des ajustements (courbes en triangles). Pour que cette valeur soit valide, il est nécessaire qu'elle se situe entre les densités théoriques du liquide (courbe $r_0(T = 0K)$ sur les figures 6.5(a) et 6.5(b)) et celles calculées à la transition liquide-plasma (courbes $r_s(T_c)$ sur les figures 6.5(a) et 6.5(b)). En effet, une densité expérimentale se situant entre ces deux valeurs limites serait la signature d'un liquide eh et non d'un plasma de basse densité⁵⁵.

Les courbes en rond représentent la valeur de r_s à la température de transition liquide-plasma que l'on calcule de la même façon que dans les milieux massifs (se référer à la section 2.5.2). L'énergie libre par paire eh est la somme de l'énergie libre E à $T=0K$ et du terme d'origine entropique calculé à partir

⁵⁵Nous avons effectivement vu dans la section 2.5.2 que la densité du liquide dans les milieux massifs s'abaisse quand la température augmente, traduisant par là même un phénomène de dilatation thermique du liquide jusqu'à sa transition sous forme de plasma basse densité.

de la capacité calorifique électronique à deux dimensions [59]

$$F_{eh}^{2D}(n^{2D}, T) = E(n^{2D}) - \frac{\pi}{6n^{2D}\hbar^2} (k_B T)^2 (m_h + gm_e), \quad (6.17)$$

où $g=2$ est le nombre de vallées de conduction peuplées. La température de transition T_c correspond à la température à laquelle F_{eh}^{2D} ne forme plus de cuvette de potentiel. La valeur limite de r_s pour laquelle est encore observé ce minimum est considérée comme correspondant à la densité limite haute température de la phase liquide, autrement dit sa densité critique à la transition liquide-plasma (courbe en ronds sur les figures 6.5(a) et 6.5(b)).

La température de transition liquide-plasma est supérieure à celle du liquide eh dans le silicium massif ($T_c=29K$) pour les valeurs de l_z les plus faibles, et augmente quand l_z décroît (voir la figure 6.4(f)). Ceci est en accord avec l'augmentation de l'énergie de liaison du liquide dans les puits fins. Nous trouvons d'ailleurs que le rapport $k_B T_c / |E_G|$ vaut environ 10% quelle que soit l'épaisseur, rapport également observé dans les liquides eh tridimensionnels. Cette valeur est en accord avec celle donnée par E. A. Andryushin *et al* [89] [90]. Celui-ci prédit de plus pour un liquide eh parfaitement bidimensionnel⁵⁶ $k_B T_c = 0.135 E_x^{2D}$, $E_G = 1.09 E_x^{2D}$, $r_0 = 1.4 a_x^{2D}$ et $r_s(T_c) = 3.24 a_x^{2D}$, où les rydberg et rayon de Bohr *bidimensionnels* sont donnés par $E_x^{2D} = 2m_e^4 / \kappa^2 \hbar^2 \approx 41.8 \text{meV}$, $a_x^{2D} = \kappa \hbar^2 / 2m_e^2 \approx 30.2 \text{\AA}$ ($m^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$). Adapté au cas du silicium, nous trouvons donc $T_c \approx 65.5K$, $E_G \approx 3.54 E_x^{3D}$, $r_0 \approx 0.86 a_x^{3D}$ et $r_s(T_c) \approx 2.00 a_x^{3D}$. Ces valeurs sont en bon accord qualitatif avec celles calculées numériquement reportées sur les figures 6.4 et 6.5. Cependant, les températures de transition calculées grâce à 6.17 et reportées en figure 6.4(f) convergent pour les grands l_z vers des valeurs inférieures à la température correspondante dans les milieux massifs. La méthode utilisée ici de disparition du minimum de l'énergie libre est approximative et devrait être remplacée par la méthode d'annulation des dérivées premières et seconde du potentiel chimique, qui, par comparaison avec les milieux massifs, donne des températures de transition voisines mais supérieures⁵⁷. La figure 6.4(c) indique que l'énergie de liaison du liquide dans les puits fins est toujours supérieure à celle du milieu massif, tendant à prouver que la température de transition des les puits minces est *toujours* supérieure à 28K.

Nous voyons sur les figures 6.5(a) et 6.5(b) que les densités issues des données expérimentales (triangles) concordent le mieux avec les calculs numériques lorsque l'on inclut l'effet des charges image et sont trouvées voisines de $n^{2D}=2.1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ pour le puits de 5nm. Ces données viennent valider à

⁵⁶Dans le modèle utilisé par Andryudhin, les porteurs sont distribués suivant des plans séparés d'une distance bien inférieure au rayon de Bohr bidimensionnel de l'exciton.

⁵⁷Le point critique est en fait trouvé par l'annulation des dérivées première et seconde du potentiel chimique $\mu_{eh}^{2D} = \partial n^{2D} F_{eh}^{2D} / \partial n^{2D}$ en fonction de la densité. L'expression 6.17 montre que le terme variant avec la température donne une contribution nulle dans ces dérivées. Il est par conséquent nécessaire de pousser plus loin à un ordre supérieur le calcul de la capacité calorifique, ce que nous ne ferons pas en nous contentant de fixer comme critère à la transition liquide-plasma la disparition de la cuvette de potentiel *par particule*.

posteriori l'adaptation du modèle de Kleinman au cas du silicium et l'inclusion de l'effet des charges image.

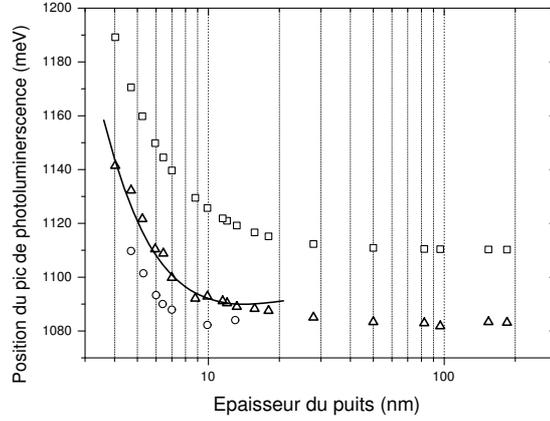


FIG. 6.6: Comparaison de la position expérimentale du maximum de la raie de PL des puits de SOI de diverses épaisseurs et de la position de ce maximum prévue par le calcul. Triangles : données expérimentales, carrés : $E_c(l_z) - E_v(l_z) - \hbar\omega_{ph}^{TO/LO}$ (équations 6.12-6.13), ronds : maximum calculé en prenant en compte l'effet des charges image, trait plein : maximum calculé sans prendre en compte l'effet des charges image.

La dernière et ultime étape consiste à comparer la position calculée de la raie EHL en fonction de l_z avec celle donnée expérimentalement par les spectres de photoluminescence de la figure 6.1. Sur la figure 6.6 nous avons porté la position du maximum de la raie EHL mesurée (triangles), calculée avec (ronds) et sans (trait continu) les charges image. Les carrés donnent la position du gap $E_g(l_z)$ calculé avec le modèle de Y. M. Niquet *et al* [88]. Le maximum de la raie est donné par la relation empirique

$$E_{max}(l_z) = E_g(l_z) + \Delta E_{BGR}^{2D}(l_z) + \frac{E_{Fe} + E_{Fh}}{2} - \hbar\omega_{TO/LO}, \quad (6.18)$$

qui est vérifiée pour une large gamme de densité.

Nous constatons que le calcul reproduit nos résultats expérimentaux pour l_z compris entre 5 et 20nm. Le meilleur accord est obtenu lorsque l'effet des charges image n'est pas pris en compte, alors qu'il permettrait un meilleur ajustement des valeurs des densités bidimensionnelles du liquide. L'imprécision du modèle de Keldysh aux épaisseurs intermédiaires et l'approximation assez grossière du potentiel écranté utilisé dans le modèle de Kleinman sont probablement à l'origine de ce désaccord. D'autre part, les données expérimentales, des densités en particulier, sont aussi entachées d'une assez grande imprécision.

Néanmoins, le bon accord qualitatif entre expérience et calcul montre l'existence d'un état collectif de paires eh qui est bien représenté par des liquides de Fermi à deux dimensions.

6.2.3 Preuve expérimentale de l'existence du liquide électron-trou à deux dimensions

Nous tentons d'apporter ici une preuve expérimentale supplémentaire de l'existence d'un liquide eh bidimensionnel. On se souvient en effet que la différence de compressibilité marque une grande différence entre le liquide et le plasma. Le liquide, quasi incompressible, ne verra pas sa densité varier quelles que soient les intensités de pompage laser. En revanche, la densité du plasma compressible sera très sensible à la densité de puissance \mathcal{P} et doit varier comme \mathcal{P} . Dès lors, la preuve *indiscutable* de la présence d'un liquide est l'observation d'une largeur de raie constante, donc d'une densité constante, quelle que soit \mathcal{P} . Il est à noter qu'il est fort possible, en raison de la coalescence du liquide, d'observer à la fois une largeur de raie constante (i. e. un niveau de Fermi constant), mais aussi une variation de la position de la coupure à basse énergie de la raie de PL. Ce phénomène a déjà été vu et interprété dans les puits plus épais, non comme une variation de l'énergie de renormalisation du gap consécutive à une variation de densité, mais comme une diminution de l'énergie surfacique au profit de l'énergie volumique d'une paire eh. La raie de recombinaison du plasma quant-à-elle se décalera vers les basses énergies et deviendra plus large si \mathcal{P} augmente.

Nous voyons sur la figure 6.7(a) les spectres de PL acquis sur un puits d'épaisseur 4.7nm en fonction de \mathcal{P} à une température de consigne du cryostat de 6K. La raie de photoluminescence se décale vers les basses énergies quand la puissance du laser augmente, mais comme on peut le voir sur la figure 6.7(b), la largeur à mi-hauteur ne change pas lorsque \mathcal{P} varie. Nous en déduisons d'après ce qui a été dit dans le paragraphe précédent que la phase eh photogénérée est bien un liquide. Le décalage énergétique $\Delta E=11\text{meV}$ de la raie est attribué, comme dans le cas du puits de 28nm ($\Delta E=5\text{meV}$), section 3.7.1, à la coalescence de gouttelettes eh. Le taux de remplissage du puits est donné par

$$F_{liq}^{2D} = \frac{\mathcal{P} (1 - R) A (l_z) \tau}{n_0 h \nu}, \quad (6.19)$$

où $\tau \approx 200\text{ns}$ est la durée de vie mesurée d'une paire dans un puits d'environ 200nm d'épaisseur et $n_0 \approx 2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ est la densité du liquide eh à deux dimensions. Comme pour les puits plus épais (section 3.7.1), nous voyons que F_{liq}^{2D} est étroitement corrélé au maximum de la raie E_{MAX} puisque cette dernière grandeur converge vers une valeur limite quand le puits est plein. Nous pouvons donc supposer que nous assistons là aussi à la coalescence des gouttelettes de paires eh sous forme *liquide* dans un milieu bidimensionnel. Ces complexes prennent la forme de crêpes car $l_z \approx a_x^{3D}$, et l'on peut interpréter l'écart d'énergie pris par la raie en terme de variation d'énergie de «surface» ou d'énergie de confinement quantique d'une paire eh plongée dans le potentiel harmonique 2D d'une crêpe de profil de densité variable.

Par analogie avec 3.11, nous posons comme énergie E d'une crêpe de rayon dans le plan r_{xy} conte-

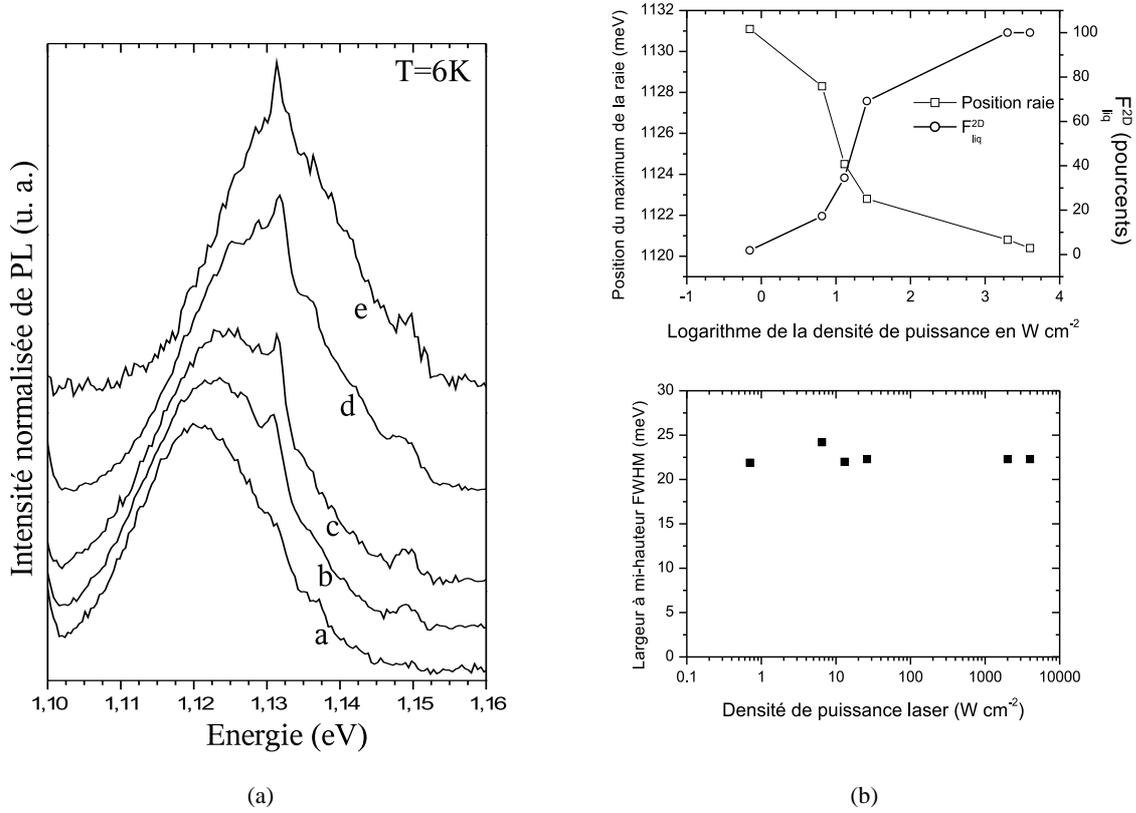


FIG. 6.7: (a) Spectres de PL du puits de 4.7nm en fonction de la densité de puissance laser \mathcal{P} , a= $4kW cm^{-2}$, b= $26W cm^{-2}$, c= $13W cm^{-2}$, d= $6.5W cm^{-2}$, e= $0.7W cm^{-2}$, la raie à 1.135eV est la réplique TA de l'exciton lié sur le bore dans le substrat ; (b) En haut : facteur de remplissage du puits en liquide et position du maximum de la raie E_{MAX} en fonction de \mathcal{P} , en bas : largeur à mi-hauteur FWHM en fonction de \mathcal{P} .

nant N paires eh

$$E = NE_G + 2\pi r_{xy} \sigma_{EHL/QW} + 2\pi r_{xy}^2 \sigma_{EHL/SiO_2} \quad (6.20)$$

avec $\sigma_{EHL/QW}$ l'énergie de ligne à l'interface entre la crête et le puits quantique et σ_{EHL/SiO_2} l'énergie de surface à l'interface EHL/SiO₂. La figure 6.8 donne un schéma de la crête de liquide eh dans les puits fins, constituant l'analogie bidimensionnel des gouttelettes de liquide bien connues à trois dimensions. Par dérivation, nous arrivons à l'expression du potentiel chimique par paire

$$\mu(r_{xy}) = \mu(\infty) + \frac{\sigma_{EHL/QW}}{n_0 r_{xy}} + \frac{2\sigma_{EHL/SiO_2}}{n_0}. \quad (6.21)$$

Dans l'expression précédente, seul le terme «linéique» est responsable d'un décalage énergétique de la raie dans l'hypothèse de la coalescence⁵⁸.

⁵⁸Nous ne savons pas quelle est la valeur de l'énergie σ_{EHL/SiO_2} . On peut cependant par intuition supposer que cette

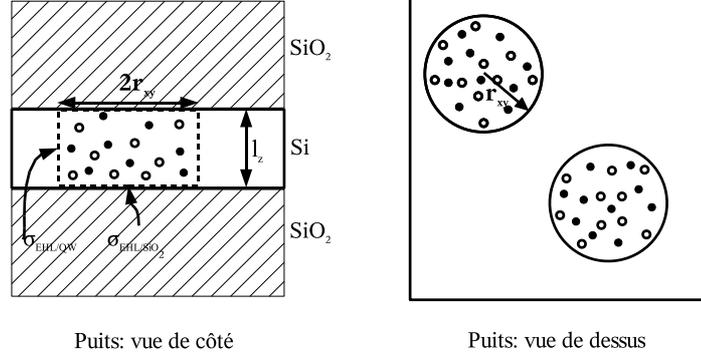


FIG. 6.8: Schéma montrant une crêpe bidimensionnelle de liquide eh de rayon r_{xy} dans un puits fin de Si/SiO₂. Les zones d'application des énergies de surface σ_{EHL/SiO_2} et de ligne $\sigma_{EHL/QW}$ sont indiquées par les flèches.

Le rayon r_{xy} peut être trouvé en adaptant le modèle de l'oscillateur harmonique. Le profil de potentiel $V_{eh}(\rho_{xy}) = \frac{1}{2}m_{e,h}\omega_{e,h}^2\rho_{xy}$ dans lequel est plongé un porteur est tel que $V_{e,h}(r_{xy}) = \xi_{e,h} = \Phi/2$, où Φ est le travail de sortie d'une paire eh de la crêpe vers l'extérieur sous forme d'exciton. L'énergie de confinement associée à l'état fondamental d'un électron ou d'un trou s'écrit donc

$$\delta E_{e,h} = \frac{\hbar}{r_{xy}} \sqrt{\frac{\Phi}{m_{e,h}}}, \quad (6.22)$$

avec $m_e=0.19$ et $m_h=0.21$. Nous trouvons numériquement pour le puits de 4.7nm $\Phi=12.8\text{meV}^{59}$, ce qui nous permet de calculer r en considérant que $\Delta E = \delta E_e + \delta E_h$, où $\Delta E \approx 10.7\text{meV}$ est le décalage énergétique observé. L'application numérique donne $r_{xy} \approx 131\text{\AA}^{60}$. Le nombre de paires eh dans chaque crêpe photogénérée pour les plus faibles \mathcal{P} est d'environ 11, à raison de $n_0=2.0 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

L'énergie $\sigma_{EHL/QW}/n_0r$ doit elle aussi être égale à ΔE , ce qui nous donne $\sigma_{EHL/QW} \approx 2.8 \cdot 10^6 \text{ eV m}^{-1}$.

grandeur dépendra très fortement des charges image, qui, comme nous l'avons vu, renforcent les interactions coulombiennes. On doit donc s'attendre à ce que $\sigma_{EHL/SiO_2} < 0$, si bien qu'il est énergétiquement favorable pour le liquide de mouiller l'interface. Au fond, comme le puits est très fin, on peut considérer que presque toutes les paires appartiennent à l'interface et assimiler finalement σ_{EHL/SiO_2} à l'excès d'énergie de stabilisation du liquide trouvé en incluant les effets des charges image dans le calcul de l'énergie du plasma eh à 2D dans l'approche de Kleinman.

⁵⁹Cette valeur est issue des calculs effectués en utilisant le modèle de Kleinman sans l'inclusion des charges images. Se référer à la courbe en carrés pleins sur la figure 6.4(d).

⁶⁰Ce rayon est approximativement le même que celui trouvé pour les gouttelettes de liquide dans le puits de 28nm.

Ces observations constituent la première tentative expérimentale pour confirmer l'existence du liquide électron-trou dans un puits bidimensionnel. Des expériences complémentaires de diffusion de lumière sous faisceau pompe ultra violet comme l'ont fait Pokrovskii et Svistunova [32] pour les gouttes macroscopiques seraient les bienvenues afin de mettre en évidence la formation de crêpes de liquide eh.

6.2.4 Diagrammes de phase des systèmes électron trou dans les puits fins de SOI

Le calcul du diagramme de phase relatif aux phases eh dans des puits d'épaisseur variable peut être effectué grâce à la méthode de champ moyen appliquée au modèle d'Ising présentée au chapitre 2. Dans le cas bidimensionnel qui nous intéresse, le nombre de porteurs premiers voisins d'un électron ou d'un trou est égal à 4 et les équations 2.42 et 2.43 se réécrivent

$$\mu_{eh}^{2D}(m, x, T) = Ax - k_B T \ln \frac{2(1-x)}{x} - k_B T \ln \left[\cosh \frac{4mJ(x)}{k_B T} \right], \text{ où} \quad (6.23)$$

$$m = x \tanh(4mJ(x)/k_B T). \quad (6.24)$$

L'évaluation des termes cinétique (A) et d'interaction coulombienne (J) est possible par la connaissance des densité et énergie de liaison du liquide électron trou à température nulle calculées dans le cadre du modèle de Kleinman décrit précédemment. Pour plus de détails, on pourra se référer à l'annexe B.

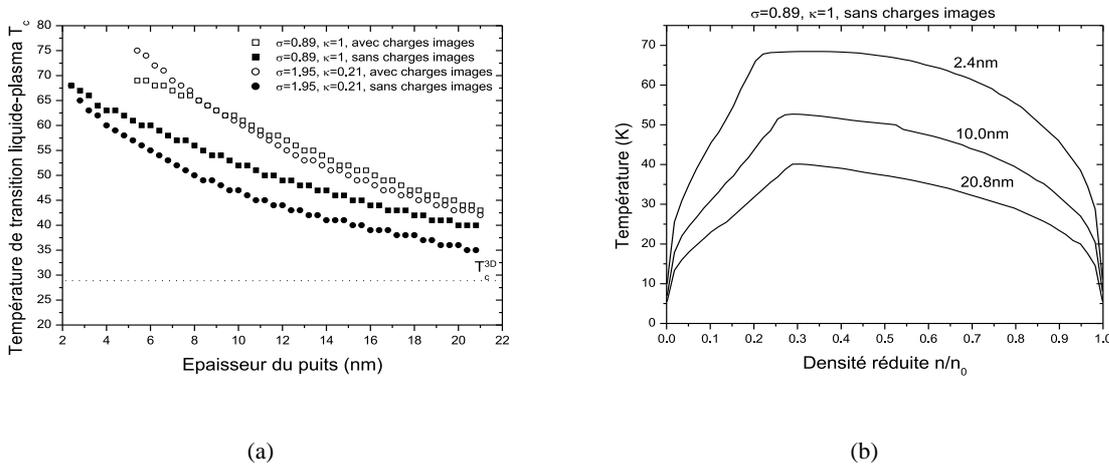


FIG. 6.9: (a) Températures de transition liquide-plasma en fonction de l_z calculées par la méthode du champ moyen (modèle d'Ising); (b) Diagrammes de phase du système eh pour des puits d'épaisseurs diverses dans le cas où ($\sigma=0.89, \kappa=1$) et où les charges images ne sont pas incluses.

La figure 6.9(a) donne les températures de transition liquide-plasma obtenues lorsque le calcul complet du diagramme de phase est effectué par construction de Maxwell. Les deux jeux de masse pour les porteurs ont été envisagés, à savoir ($\sigma=0.89, \kappa=1$) et ($\sigma=1.94, \kappa=0.20$). Pour chacun de ces jeux ont été

inclus ou non l'effet des charges image (ce que l'on réalise en pratique en identifiant les termes cinétiques et d'interaction coulombienne aux grandeurs d'équilibre obtenues dans le modèle de Kleinman). On constate que les températures de transition sont des fonctions décroissantes de l'épaisseur pour tous les cas considérés. De plus, les valeurs calculées dans ce modèle sont en accord qualitatif avec celles obtenues en figure 6.4(f) et vont bien dans le sens d'une augmentation de T_c quand l'énergie de liaison augmente⁶¹. L'écart observé peut provenir, en ce qui concerne l'approche par modèle d'Ising, d'un rapport entre terme cinétique et potentiel éloigné du rapport réel. Droz et Combescot [39] ont pu ajuster ces deux grandeurs de façon à obtenir le meilleur accord entre les diagrammes de phase calculés et expérimentaux du germanium massif. Nous ne disposons malheureusement pas du diagramme expérimental d'un puits fin, ce qui nous oblige à considérer uniquement les temes A et J obtenus après calcul numérique. Le but d'une telle approche est de dégager une tendance et non pas de disposer de données numériques précises.

La figure 6.9(b) donne quelques exemples de diagrammes de phase du système eh pour des épaisseurs différentes. On peut notamment voir que dans le domaine de température où les trois diagrammes de phase existent, la densité réduite d'exciton est d'autant plus grande que le puits est épais. Ceci est bien en accord avec l'abaissement du travail de sortie des paires eh lorsque l'épaisseur augmente.

Nous voyons là encore que le liquide eh est stabilisé dans les puits dont l'épaisseur est de l'ordre du rayon de Bohr de l'exciton. Ceci nous incite donc à examiner les propriétés de photoluminescence des puits encore plus fins.

6.3 Photoluminescence de puits de SOI d'épaisseur inférieure à 4.7nm

Comme il a déjà été dit au début de cette partie, nous disposons d'une plaque de SOI de diamètre 100mm dont l'épaisseur visée est de 10nm. Les fluctuations d'épaisseur sur la plaque étant de ± 5 nm, il est possible de trouver des zones dans lesquelles l_z est encore inférieure aux valeurs étudiées dans les parties précédentes. Ces zones se trouvent plus précisément sur le bord de la plaque, là où le film de silicium forme un biseau.

Les images de microscopie électronique d'un puits de 4nm montrent sur la figure 6.10 que la qualité

⁶¹La valeur de x dans le préfacteur $\Phi(x)$ du terme d'interaction coulombienne (voir annexe B) est prise égale à 1, le rendant indépendant de la densité de la phase eh. En effet, Droz et Combescot [39] donnent comme expression pour le terme d'interaction coulombienne dans les milieux tridimensionnels $J(x) = J \exp \left[-\alpha \left(x^{1/6} - 1 \right) \right]$, où J est constant. Ceci nous amène donc à faire de même et à fixer la valeur du préfacteur à celle qu'il prend lorsque $x=1$. Les calculs des températures de transition menés dans le cas où l'on inclut l'effet de la densité x sur le préfacteur ont pour effet de doubler ces dernières. Dans ce cas et à titre d'exemple, pour ($\sigma=0.89$, $\kappa=1$), $l_z=2.4$ nm et sans inclure les charges image, on calcule $T_c=102$ K, au lieu de 68K dans le cas où le préfacteur est constant.

cristalline est conservée avec des interfaces Si/SiO₂ abruptes à l'échelle atomique.

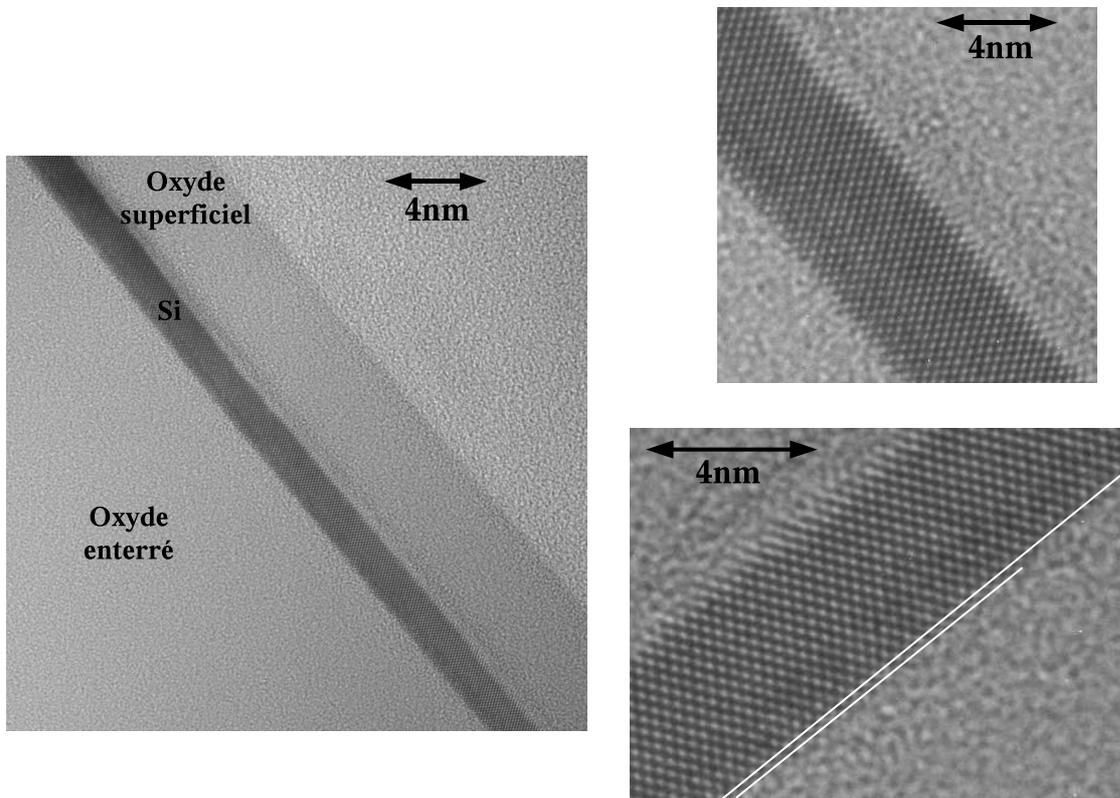


FIG. 6.10: Vues en coupe d'un puits de silicium observé au TEM. Chaque point ne correspond pas à un atome mais à deux colonnes atomiques non résolues. La partie claire en haut du cliché de gauche est la colle nécessaire pour fixer l'échantillon. Les clichés de droite sont des vues à plus fort grossissement du cliché de gauche. Les traits blancs symbolisent le même plan atomique, ce qui nous aide à distinguer les fluctuations d'épaisseur en $a_{Si}/2$.

Ces observations sont corroborées par l'observation d'une raie de diffraction du rayonnement synchrotron à l'ESRF relative au puits cristallin.

Les spectres de la figure 6.11 montrent la photoluminescence d'un puits de silicium à $T=6K$ et $\mathcal{P}=4kW\ cm^{-2}$ en fonction de la position du spot laser focalisé sur l'échantillon, donc de l'épaisseur. Les valeurs de l_z indiquées sur cette figure sont celles mesurées à l'ellipsomètre. La réponse de l'ensemble instrumental⁶² au rayonnement blanc en provenance d'une lampe simulant un corps noir à 3400K a été enregistrée et utilisée comme fonction correctrice pour tous nos spectres. En effet, sur des intervalles d'acquisition en longueur d'onde très étendus, la réflectivité du réseau, ainsi que le rendement quantique du PM varient et peuvent modifier la forme des spectres expérimentaux.

⁶²Par ensemble instrumental il est entendu la somme des interfaces optiques (hublots du cryostat, lentille de collection) du réseau du monochromateur et du photomultiplicateur.

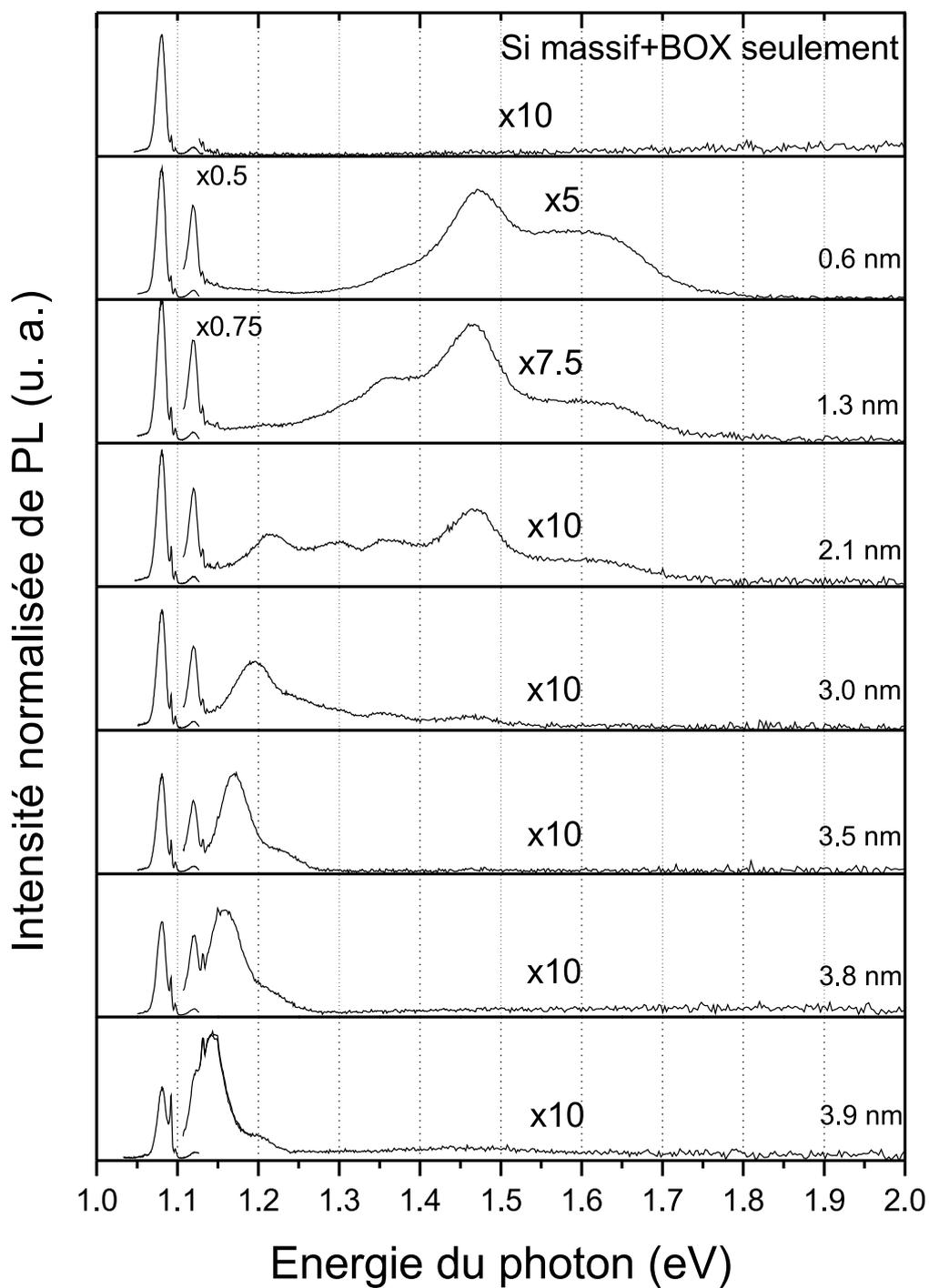


FIG. 6.11: Photoluminescence de puits de silicium ultra fins en fonction de l'épaisseur à $\mathcal{P}=4\text{kW cm}^{-2}$ et $T=6\text{K}$. Tous les spectres ont été corrigés de la réponse instrumentale.

Ces spectres montrent tous une série de raies à basse énergie provenant des recombinaisons de porteurs dans le substrat. Ces raies fixes sont indexées à 1.081eV pour la réplique TO/LO du liquide eh, 1.092eV pour la réplique TO/LO de l'exciton lié sur le bore, et 1.120eV pour la réplique TA du liquide eh. A cette série de raies à basse énergie se superposent des raies à plus haute énergie qui convergent vers les raies observées sur la figure 6.1 pour les puits plus épais. A titre de comparaison, le pic de PL associé aux recombinaisons des porteurs du liquide eh dans le puits de 4.0nm est situé à 1.141eV (voir figure 6.6). Sur le biseau, cette raie est située à 1.144eV pour une épaisseur mesurée de 3.9nm. Nous en déduisons que cette raie provient des recombinaisons eh au sein des puits ultra fins de SOI. Côté haute énergie, toutes les raies convergent vers la transition à 1.60eV, quelle que soit la position du spot laser suivant le gradient d'épaisseur du puits.

Afin de mieux se convaincre que la zone d'émission de rayonnement est bien le silicium du puits, il suffit de prendre un échantillon de bord de plaque similaire à celui étudié en figure 6.11, de faire disparaître le puits de silicium et d'étudier la PL de l'ensemble (substrat+oxyde enterré). Pour cela, nous avons immergé l'échantillon en question dans une solution d'acide fluorhydrique à 48% puis dans une solution de TMAH diluée à 25% dans l'eau (le TMAH étant une solution basique gravant le silicium mais pas la silice, et ce avec une sélectivité excellente). Le spectre du haut de la figure 6.11 acquis après ce traitement ne montre que la photoluminescence que l'on a identifié auparavant comme provenant du substrat. Par conséquent, les raies haute énergie observées sur tous les spectres de cette figure résultent bien de recombinaisons eh dans le puits.

En dessous d'une épaisseur «critique» d'environ $l_z=3.0\text{nm}$ émerge une série de raies entre 1.2 et 1.6eV. La position de ces raies ne change plus avec l'épaisseur, seule leur intensité varie. Celle-ci est d'autant plus forte que l'épaisseur excitée est faible, ce qui tend à montrer que ces pics de PL proviennent également de recombinaisons de porteurs en situation de confinement quantique fort.

Sur la figure 6.12(a), nous comparons la position du maximum des raies (après déconvolution du spectre correspondant à $l_z=2.1\text{nm}$ sur la figure 6.11 par des gaussiennes) avec le calcul du gap excitonique $E_{gap}(l_z)$ en fonction de l'épaisseur du puits donnée en nombre de monocouches n , sachant que $l_z=n \cdot a_{Si}/4$ ($a_{Si}=0.543095\text{nm}$).

Le gap excitonique est donné par

$$E_{gap}(l_z) = E_g(l_z) - E_x^{2D}(l_z), \quad (6.25)$$

où $E_g(l_z)$ est donné par le calcul ab initio [88] et $E_x^{2D}(l_z)$ est l'énergie de liaison excitonique calculée dans le modèle de Keldysh.

Si l'on fait l'hypothèse que chaque transition correspond à des variations discrètes de l'épaisseur, les raies à 1.21, 1.29, 1.36, 1.46 et 1.60eV correspondent respectivement à des puits de 19, 14, 12, 10 et 8 monocouches.

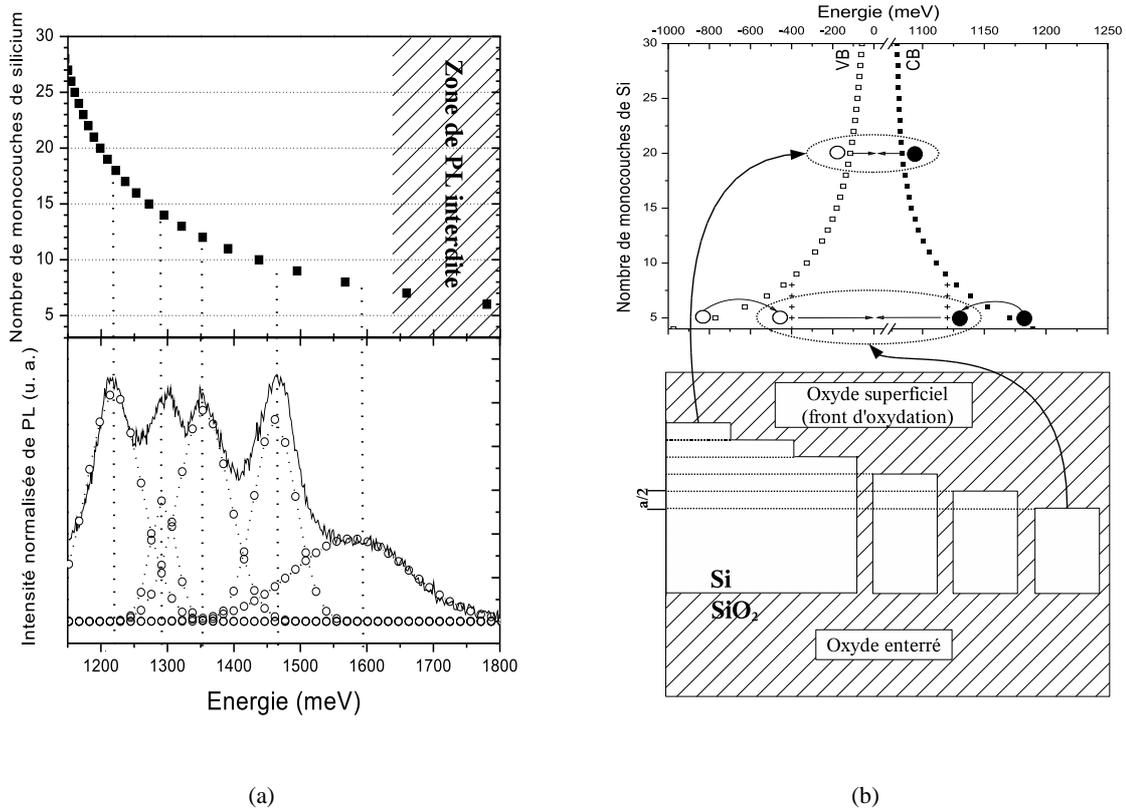


FIG. 6.12: (a) Spectre de photoluminescence du puits de 2.1nm à $P=4\text{kW cm}^{-2}$ et $T=6\text{K}$ déconvolué avec un jeu de cinq gaussiennes juxtaposé à la courbe donnant la position des pics de PL en fonction du nombre de monocouches n ; (b) schéma montrant l'émission du puits en une distribution planaire de lentilles bidimensionnelles.

La variation Δn entre deux raies consécutives est de l'ordre de deux, ce qui tend à montrer que les marches à l'interface silicium/silice ont une «hauteur» de deux monocouches. Ceci semble confirmé par l'observation TEM en figure 6.10 où l'on met en évidence les marches atomiques à l'interface.

La présence simultanée des raies indique que l'on échantillonne plusieurs épaisseurs de puits sur le diamètre du faisceau. On note aussi la bonne corrélation avec les mesures d'épaisseur par ellipsométrie. En effet, le spectre obtenu pour une épaisseur de 1.3nm est dominé par la raie à 1.46eV qui correspond dans notre modèle à $n=10$, soit $l_z \approx 1.36\text{nm}$.

L'observation de cette série de raies dans les puits de silicium cristalin (c-Si) de SOI n'est pas rapportée dans la littérature. Toutefois, de nombreux auteurs ont déjà étudié la photoluminescence de puits très fins de SOI réalisés par le procédé Separation by IMplantation of OXYgen (SIMOX). Dans cette technique, l'oxyde enterré est réalisé par implantation d'ions oxygène suivie d'un recuit. L'oxyde superficiel est créé à haute température sous flux d'oxygène. Ces puits présentent eux aussi une PL à haute énergie, différente suivant les doses et énergies d'implantation et le type de recuit. Ainsi, S. Okamoto,

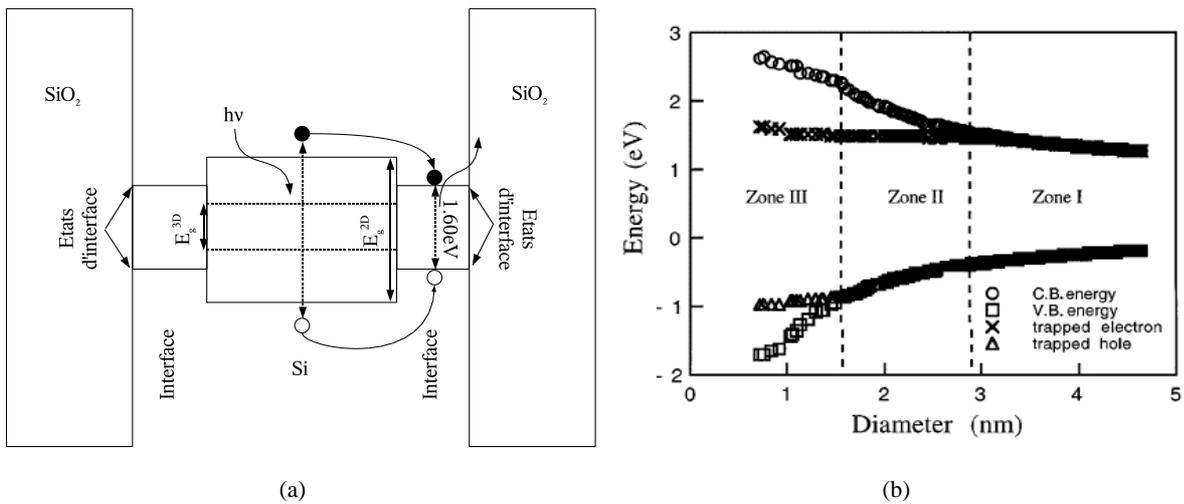


FIG. 6.13: (a) Modèle de la photoluminescence dans les puits très fins $\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{SiO}_2$. Dans ce modèle, la raie fixe de luminescence provient d'un état d'interface activé en cas de fort confinement quantique lorsque les bords de bande passent au delà des niveaux de piège (tiré de [91]); (b) Calculs ab-initio donnant le niveau des états électroniques dans des nanocristaux de Si de taille variable lorsque ceux-ci possèdent une liaison $\text{Si}=\text{O}$ d'interface (tiré de [79]). En dessous d'une taille critique apparaissent dans le gap du nanocristal des niveaux de piège correspondant à la localisation des porteurs sur les atomes de la liaison $\text{Si}=\text{O}$.

Y. Kanemitsu et Y. Takahashi [91] [92] [93] [94], observent-ils la raie fixe à 1.60eV pour des épaisseurs des puits de l'ordre de 5nm. Une raie large et de faible intensité dont la position dépend de l'épaisseur est également déconvoluée dans les spectres et attribuée à l'effet du confinement quantique. Les puits de silicium amorphe (a-Si) présentent quant-à eux une raie de PL plus large à plus haute énergie [94], ce qui incite les auteurs à attribuer la PL à 1.60eV à des recombinaisons eh à l'interface Si/SiO_2 puisque celui-ci est considérablement différent dans les systèmes c-Si/a-SiO₂ et a-Si/a-SiO₂.

Y. Wang *et al* [95] observent une PL «jaune» et «bleue» dans des puits nanométriques réalisés sous plus faibles dose et énergie d'implantation, *seulement* si l'échantillon a été recuit sous H₂. Cette PL à haute énergie est également interprétée pour la PL «jaune» en terme de recombinaison sur des états d'interface issus de la brisure de la liaison $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ en $\equiv\text{Si}-\text{H}-\text{Si}\equiv$. Dans ce cas, les électrons sont capturés sur l'hydrogène chargé positivement.

Le fait qu'aucune raie d'énergie supérieure à 1.60eV ne soit observée dans nos échantillons conforte l'hypothèse des recombinaisons eh sur des états d'interface suivant le modèle présenté en figures 6.12(b) et 6.13(a). En effet, lorsque les bords de bande passent au delà du niveau de piège d'interface sous l'effet du confinement quantique, l'énergie de recombinaison n'est plus fixée par le niveau du gap du puits de SOI mais par les positions relatives fixes de ces niveaux de piège. Ceci n'affecte en rien l'approche précédente attribuant les positions de *toutes* les raies de PL de la figure 6.11 à des recombinaisons de porteurs sur leur état fondamental confiné. En effet, l'activation du niveau de piège d'interface n'intervient que lorsque le gap du puits donné par l'énergie de confinement quantique est égal ou supérieur à

ce niveau. De ce point de vue, le niveau à 1.60eV peut être interprété comme provenant du plus proche niveau calculé pour la PL dans le cadre du modèle de confinement quantique.

La photoluminescence à 1.60eV n'est pas sans rappeler celle d'autres nanostructures à base de silicium, notamment le silicium poreux p-Si, dont la forte PL à température ambiante a été découverte par L. T. Canham en 1990 [96]. L'effet de l'oxygène sur la PL du p-Si a été étudié par M. V. Wolkin *et al* [79] et montre que plus le diamètre du nanocristal *non oxydé* est petit, plus la raie de luminescence se situe à haute énergie, suivant une loi donnée par le confinement quantique. Si l'on oxyde ce nanocristal en le laissant à l'air libre, la raie de PL se décale systématiquement vers les basses énergies et tend vers la position observée à 1.60eV dans nos puits. Des calculs *ab initio* de la structure de bande effectués en incluant une liaison Si=O sur le bord d'un nanocristal de diamètre variable (voir figure 6.13(b)) montrent qu'en dessous d'une épaisseur critique, apparaissent dans le gap du nanocristal des niveaux de piège d'interface, d'énergie à peu près constante quelle que soit la taille du cristal. L'électron est piégé sur le silicium tandis que le trou l'est sur l'oxygène. Ceci n'est pas surprenant compte tenu de la différence d'électronégativité entre Si et O conduisant à la polarisation de la liaison Si=O et à l'apparition d'une charge négative sur l'oxygène et d'une charge positive sur le silicium.

Au regard de ces éléments, comme Wolkin *et al* [79], nous pensons que la raie de luminescence à 1.60eV provient des recombinaisons eh sur la liaison Si=O de l'interface comme schématisé sur la figure 6.13(b). Le fait que nous ayons pu suivre continuellement le spectre des puits de silicium de 190nm à 1nm d'épaisseur est un argument fort pour valider ce modèle. La similitude entre la PL des puits très fins de SOI et celle du p-Si montre que les lois physiques auxquelles obéissent les porteurs sont voisines dans les deux systèmes. Une autre hypothèse plausible pouvant expliquer cette ressemblance des raies de PL consiste à supposer que les puits très fins de silicium forment une assemblée planaire de nanocristaux. La détermination de la forme prise par les puits très fins ainsi que le lien existant entre celle-ci et le spectre d'émission de PL doit donc faire l'objet d'un examen.

6.3.1 Corrélation entre l'émission de lumière et la morphologie

Nous avons implicitement supposé jusqu'ici que le puits était continu et que celui-ci voyait son épaisseur décroître progressivement suivant un biseau. Cependant, la présence simultanée de raies à différentes énergies provenant de la recombinaison de porteurs sur des états fondamentaux en régime de confinement quantique vient contredire une telle hypothèse. En effet, la variation d'épaisseur au sein d'un unique puits crée un gradient de potentiel agissant comme une force motrice sur les porteurs. Ceux-ci migreront vers les zones plus épaisses pour se recombinaison. Cet argument est valable si le libre parcours moyen λ_{eh} d'une paire eh avant recombinaison est bien supérieur à $100\mu\text{m}$, distance caractéristique observée expérimentalement sur laquelle une excursion du spot laser engendre une variation dans l'intensité relative des raies

haute énergie. En considérant que la vitesse de Fermi d'un porteur d'une paire eh est d'environ 50km s^{-1} (calculée sur la base d'un niveau de Fermi de 10meV), alors λ_{eh} est compris entre 10nm et 10cm en l'absence de diffusion sur des défauts pour τ_{eh} de 200ns (valeur de la durée de vie dans le liquide eh) à $2\mu\text{s}$ (valeur de la durée de vie dans la phase excitonique). Bien entendu, ces valeurs constituent la limite supérieure impossible à atteindre dans un échantillon réel. Les expériences de J. P. Wolfe *et al* [78] ont montré que les gouttes eh pouvaient se déplacer sur plusieurs millimètres. Nous voyons donc que les porteurs devraient avoir suffisamment de temps pour migrer dans la zone de plus grande épaisseur avant de s'y recombiner et donner naissance à une unique raie de photoluminescence.

L'observation contraire nous conduit à envisager l'apparition de barrières dans le plan du puits en dessous d'une épaisseur critique. Celles-ci empêchent les porteurs de migrer vers les zones de forte épaisseur et les localise dans leur zone de photogénération quelle que soit la largeur du gap. La figure 6.12(b) schématise le profil que pourrait avoir un puits très fin de silicium suivant le gradient d'épaisseur et montre l'apparition de lentilles de silicium issues du craquèlement un puits pour les très faibles épaisseurs (l'échelle horizontale est contractée).

Un échantillon de bord de plaque a été caractérisé optiquement et analysé à l'AFM. La photoluminescence de cet échantillon a été menée suivant le gradient d'épaisseur du puits de SOI et la position du spot laser sur celui-ci pour chaque spectre a été notée. L'oxyde superficiel de 10nm a ensuite été gravé dans une solution tamponnée de $\text{HF}/\text{NH}_4\text{F}$ pendant quelques secondes, sachant que l'étalonnage de la vitesse v de gravure menée sur des oxydes enterrés de SOI par mesures ellipsométriques donne $v=12\text{Å s}^{-1}$. Le temps de gravure ne doit pas être long car il faut éviter toute surgravure qui entraînerait un décollement des lentilles de silicium.

La figure 6.14 montre plusieurs clichés AFM du puits caractérisé optiquement après gravure de l'oxyde superficiel. La zone de plus grande épaisseur (indexée (a)), possède une surface extrêmement plate qui correspond en fait à celle du puits de silicium qui n'est pas gravé par la solution à base de HF. Le spectre de photoluminescence est développé du côté des basses énergies. La zone un peu plus fine (indexée (b)) commence à se craqueler comme le montrent les clichés AFM et le profil de hauteur sur la colonne de gauche. Comme l'on pouvait s'y attendre, les raies de plus haute énergie prennent de l'ampleur au détriment des composantes basse énergie, en accord avec l'abaissement de l'épaisseur. Ce phénomène est encore amplifié pour les plus petites épaisseurs (cas (c)) et est accompagné de l'apparition des lentilles de silicium dont l'existence a été supposée plus haut. La précision sur l'emplacement géographique de la zone analysée à l'AFM par rapport à celle correspondant au spectre de PL est de l'ordre de $100\mu\text{m}$. Ceci ne nous permet pas de conclure de manière catégorique quant-à la forme exacte des structures émettant les raies à haute énergie (i. e. 1.46 et 1.60eV). Les puits extrêmement fins de

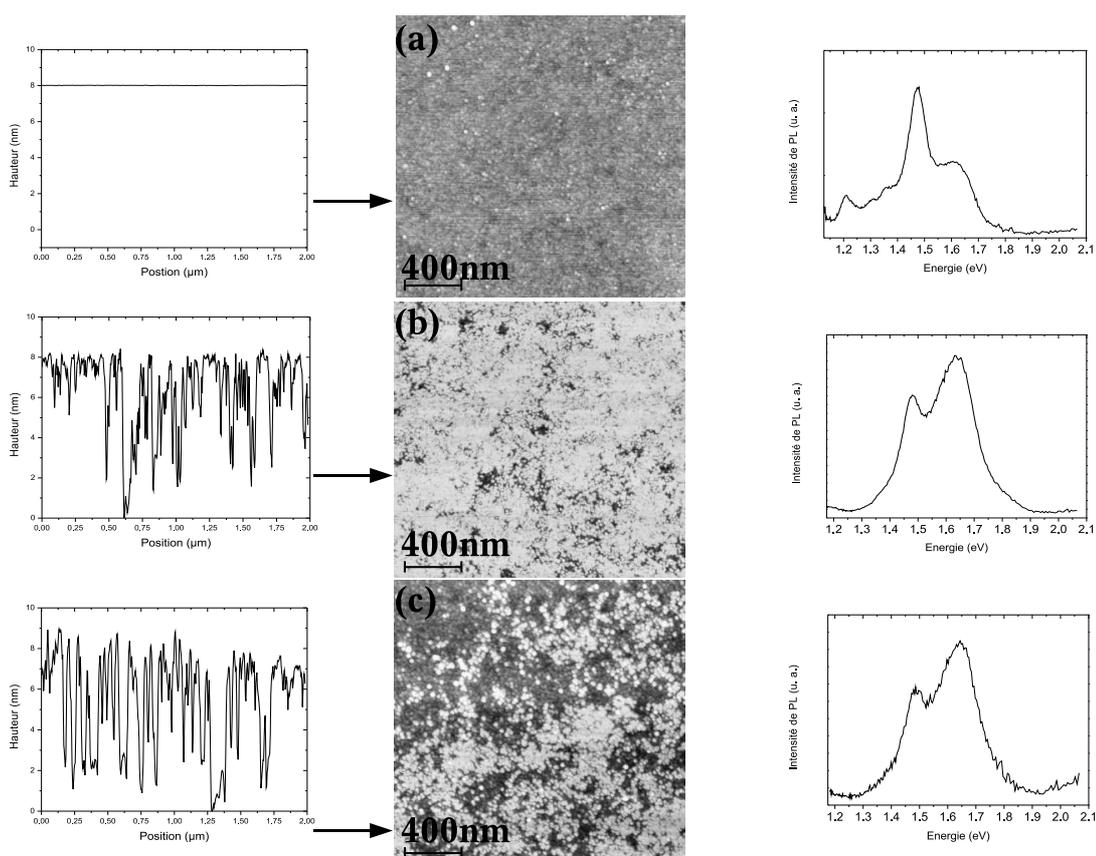


FIG. 6.14: Images AFM du puits de SOI désoxydé. Sur la gauche : profil du puits suivant la position donnée par la flèche. Sur la droite : spectre de photoluminescence à $\mathcal{P}=4\text{kW cm}^{-2}$ et $T=6\text{K}$ correspondant à la zone montrée par le cliché AFM sur la même ligne. Les indices (a), (b) et (c) dénotent respectivement une zone de silicium épaisse, une zone plus fine, et enfin une zone très fine. L'écart observé entre l'ordonnée maximum et l'ordonnée minimum sur les courbes de la colonne de gauche est d'environ 6nm et correspond à la surgravure de l'oxyde enterré par la solution visant à enlever l'oxyde superficiel.

SOI avant que ceux-ci ne se craquèlent ($l_z \approx 1.5\text{nm}^3$) ou les lentilles de Si sont donc les deux candidats susceptibles d'être à l'origine de la PL à haute énergie.

Ce résultat est similaire à celui obtenu par P. N. Saeta et A. C. Gallagher [97] [98] sur des puits fabriqués par le procédé SIMOX. Seule la raie centrée à 1.60eV apparaît quand ceux-ci examinent les spectres de PL de puits d'épaisseurs nanométriques. L'étude AFM de la zone émettrice après gravure de l'oxyde superficiel montre une structure en éponge du puits avec des trous dont la taille caractéristique est de l'ordre du micron. Le silicium résiduel ne semble pas craquelé, à la différence de nos puits, signe que les fluctuations d'épaisseurs dans les puits de SIMOX doivent être bien supérieures à la monocouche sur des aires de l'ordre de $100\mu\text{m}^2$. Au contraire, l'émission de nos puits sous forme de petites lentilles, ainsi que la non observation d'une structure en éponge sur de grandes surfaces tendent à montrer que

⁶³Cette épaisseur est trouvée par comparaison des spectres de la figure 6.14 et de la figure 6.11.

l'interface Si/SiO₂ est extrêmement bien défini et que les seules fluctuations d'épaisseur proviennent des marches atomiques offrant un gradient d'épaisseur très progressif.

6.3.2 Rendement quantique dans les puits fins de SOI en fonction de l'épaisseur

Grâce au jeu de spectres issus des mesures sur le gradient d'épaisseur et sur des échantillons d'épaisseur homogène situés plus à l'intérieur de la plaque, il est possible de mesurer les variations de l'intensité intégrée du rayonnement en provenance des échantillons en fonction de l_z .

L'intensité intégrée I_{int} d'un spectre est posée égale à

$$I_{int} = \int_{h\nu_1}^{h\nu_2} \frac{S(h\nu)}{C(h\nu)} d h\nu, \quad (6.26)$$

où $h\nu_1$ et $h\nu_2$ sont les énergies minimum et maximum des photons émis, S le signal recueilli par la détection synchrone, et C la réponse instrumentale à la lampe blanche. Le rendement de photoluminescence $\eta(l_z)$ du puits, c'est-à-dire l'intensité intégrée par unité d'énergie de pompe, s'écrit

$$\eta(l_z) = \frac{I_{int}}{\mathcal{P}[1 - A(l_z)]}, \quad (6.27)$$

$A(l_z)$ étant le coefficient d'absorption du puits d'épaisseur l_z .

Comme il est difficile de déterminer expérimentalement l'efficacité quantique absolue des puits de SOI⁶⁴, seule une mesure du gain ou de la perte du rendement de luminescence relativement à un substrat étalon peut être faite.

Dans notre cas précis, le rendement de photoluminescence du substrat η_{sub} a été évalué sur l'échantillon de bord de plaque étudié en figure 6.11 dans le cas $l_z=3.9\text{nm}$. Nous avons $\eta_{sub} = I_{int}^{sub}/\mathcal{P}A(3.9\text{nm})$. La figure 6.15(a) donne l'évolution du rapport $\frac{\eta(l_z)}{\eta_{sub}} = \frac{QE(l_z)}{QE_{sub}}$ et montre que l'efficacité quantique reste stable et proche de celle du silicium massif pour $l_z \geq 5\text{nm}$. En dessous de cette valeur ce rapport augmente très rapidement et gagne jusqu'à deux ordres de grandeur. Connaissant approximativement $QE_{sub} \approx 10^{-5}$, l'efficacité quantique pour les épaisseurs les plus fines est donc $QE \approx 10^{-3}$. Cette augmentation est liée à l'émergence des raies intenses à 1.46 et 1.60eV que nous avons associées dans la section précédente 6.3.1 à l'apparition des puits très fins et/ou des lentilles de silicium.

Cette augmentation est vraisemblablement plus forte que celle qui vient juste d'être calculée. En effet, comme le montre la figure 6.14, l'analyse des surfaces des puits très fins à l'AFM révèle que le taux de couverture du substrat sous jacent par le puits de silicium n'est pas de 100% et tend même

⁶⁴En effet, les incertitudes sur la détermination des angles solides de collection ainsi que sur les pertes aux interfaces air-lentille empêchent une bonne évaluation du nombre de photons incidents sur le photomultiplicateur. De plus, la non connaissance de la relation entre le courant délivré par le PM et le nombre de photons incidents au niveau de la photocathode vient définitivement réduire à zéro toute chance de calcul de QE.

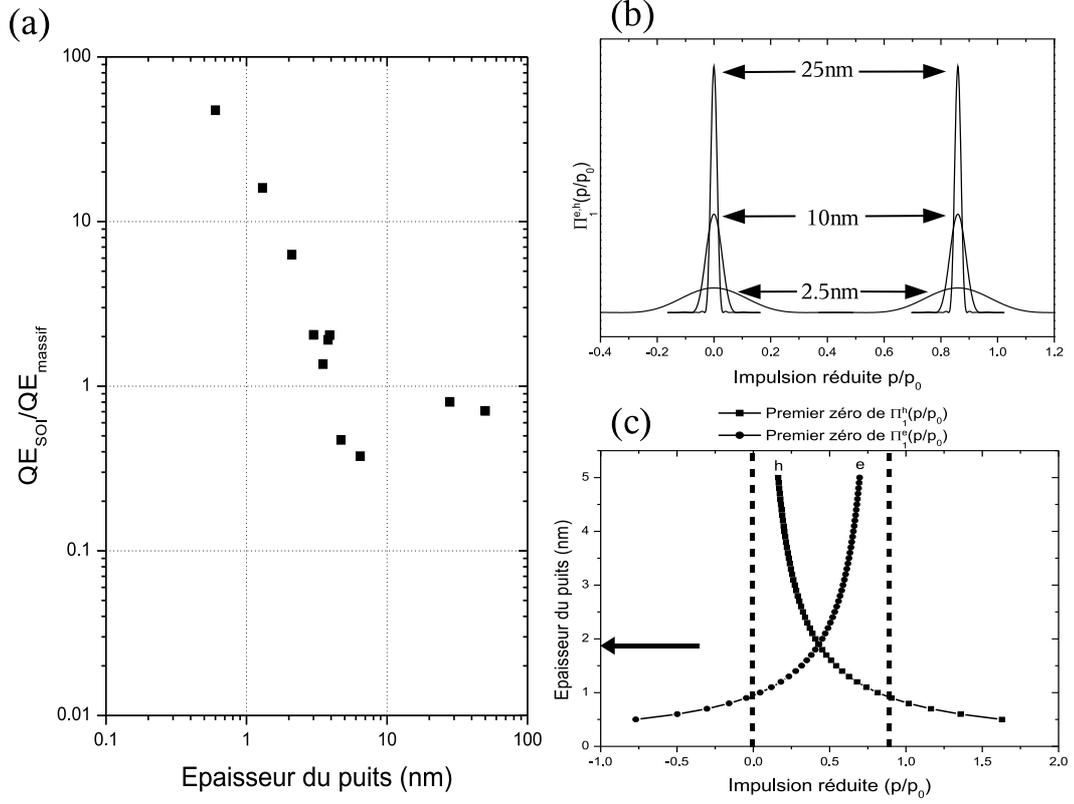


FIG. 6.15: (a) Rapport des efficacités quantiques des puits de SOI par rapport à celle du silicium massif en fonction de l'épaisseur à $T=6K$ et $\mathcal{P}=4kW\ cm^{-2}$; (b) Distribution donnant la probabilité de mesure $\Pi_1^{e,h}$ qu'un électron ou un trou se trouve dans un état d'impulsion \mathbf{p} en fonction de l'impulsion réduite p/p_0 ; (c) Positions du premier zéro de $\Pi_1^{e,h}$ pour les électrons et les trous par rapport à leur impulsion initiale dans le diagramme de bande.

vers des très faibles valeurs lorsque celui-ci forme une assemblée de lentilles. Le nombre de photons absorbés a été calculé en considérant implicitement le puits comme couvrant toute la surface excitée de l'échantillon.

L'augmentation du rendement de photoluminescence peut être expliquée grâce à un modèle simple prenant en compte la localisation forte des porteurs dans les puits les plus fins. Les états stationnaires d'un porteur dans un puits de potentiel infini [99] ont comme fonction d'onde

$$\phi_n^{e,h}(x) = \sqrt{\frac{2}{l_z}} \sin \frac{n\pi x}{l_z}, \quad (6.28)$$

où n est le numéro de l'état excité ($n=1$ correspond à l'état fondamental). A partir de l'expression de $\phi_n(x)$ dans la base des ondes planes, on peut calculer la distribution de la probabilité $\Pi_n^{eh}(p)$ de mesurer

la particule dans un état d'impulsion $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ grâce à $\Pi_n^{e,h}(p) = |\langle \phi_n^{e,h} | \mathbf{k} \rangle|^2$, ce qui donne

$$\begin{aligned} \Pi_n^{e,h}(p) &= \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_0^{l_z} \phi_n^{e,h}(x) \exp\left[-\frac{ipx}{\hbar}\right] dx \right]^2 \\ &= \left[\frac{1}{2i} \sqrt{\frac{l_z}{\pi\hbar}} \exp\left[i\left(\frac{n\pi}{2} - \frac{pl_z}{2\hbar}\right)\right] \left[F\left(p - \frac{n\pi\hbar}{l_z}\right) + (-1)^{n+1} F\left(p + \frac{n\pi\hbar}{l_z}\right) \right] \right]^2 \end{aligned} \quad (6,29)$$

où $F(p) = \frac{\sin pl_z/2\hbar}{pl_z/2\hbar}$. Les probabilités Π_1^e et Π_1^h dans les puits de SOI (qui sont rappelons-le des puits de potentiel quasi infini pour les porteurs) sont tracées en figure 6.15(b) pour trois épaisseurs en fonction de l'impulsion réduite p/p_0 , avec $p_0 = \hbar k_B = \hbar 2\pi/a_{Si}$, où k_B est le vecteur d'onde d'un porteur en limite de première zone de Brillouin. Les impulsions réduites des trous sont centrées en zéro alors que celles des électrons le sont en 0.86, positions qui correspondent à celles des extrema des bandes de valence et de conduction dans le diagramme de bande du silicium. Nous voyons que plus le puits est fin et plus la distribution $\Pi_1^{e,h}$ s'élargit, en accord avec la relation d'incertitude de Heisenberg $\Delta x \Delta p \approx \hbar$ selon laquelle une augmentation de la localisation de la particule (Δx diminue) conduit à une augmentation de l'intervalle possible accessible à l'impulsion (Δp augmente).

Le recouvrement des distributions de probabilité d'impulsion des électrons et des trous a lieu en dessous de $l_z=2.0\text{nm}$ comme indiqué sur la figure 6.15(c) et permet des recombinaisons directes eh sans émission de phonon⁶⁵. Cette épaisseur critique correspond à celle pour laquelle est observée une augmentation significative du rendement de luminescence en figure 6.15(a). Cette approche, bien que très simple, tend à justifier l'augmentation de l'efficacité quantique des puits très fins comme résultant de la localisation très forte des porteurs. L'augmentation du taux de recombinaison eh avantage dans ce cas là les processus radiatifs au détriment des processus Auger, rendant le matériau plus luminescent.

Comme l'a montré l'étude AFM, les puits très fins de silicium donnent naissance à une distribution planaire de lentilles bidimensionnelles assimilables à des nanocristaux. C. Delerue *et al* [100] ont calculé numériquement la variation de la durée de vie *radiative* de paires eh dans des nanocristaux de silicium en fonction de leur taille. En effet, dans les nanocristaux, le confinement spatial tridimensionnel des porteurs, bien plus fort que dans le cas de puits, conduit également à un étalement de la fonction d'onde électronique dans l'espace des \mathbf{k} permettant des recombinaisons radiatives sans l'assistance d'un phonon. Dans ce cadre, les recombinaisons Auger sont négligées et le calcul de la durée de vie radiative τ_r à partir de la règle d'or de Fermi montre que celle-ci diminue quand le diamètre du nanocristal diminue ($\tau_r \approx 1\text{ms}$ pour une énergie du photon d'environ 1.60eV). L'efficacité quantique augmente donc quand la taille du nanocristal diminue, en accord avec la tendance dégagée sur la figure 6.15(a).

⁶⁵Les points sur la figure 6.15(c) correspondent au premier zéro des fonctions $\Pi_1^{e,h}(p/p_0)$ qui ont une allure similaire à un sinus cardinal au carré.

6.3.3 Photoluminescence en fonction de la température dans les puits fins de SOI

Afin de clarifier un peu plus les mécanismes d'émission de rayonnement dans les puits fins de silicium, nous avons étudié la photoluminescence en fonction de la température d'un puits de 1.7nm à densité de puissance \mathcal{P} constante. Comme on peut le voir sur la figure 6.16(a), la zone d'excitation a été choisie de façon à exhiber la collection entière des raies à haute énergie.

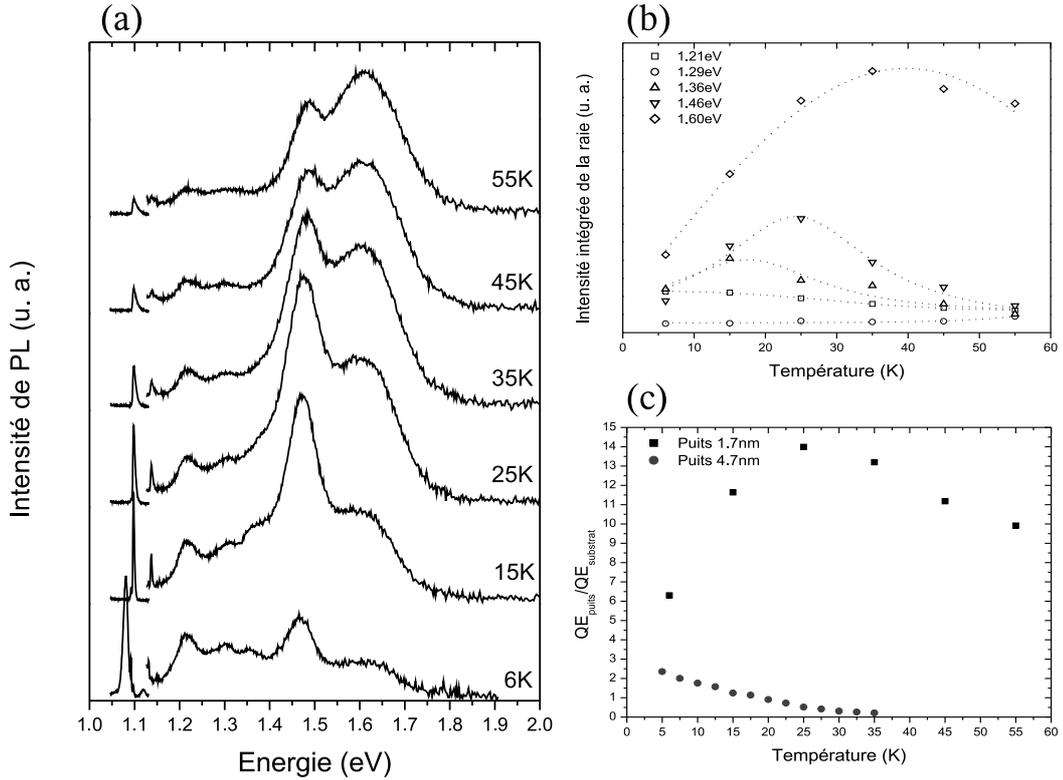


FIG. 6.16: (a) Photoluminescence d'un échantillon de bord de plaque à $\mathcal{P}=4\text{kW cm}^{-2}$ en fonction de la température. Le spot laser excite une zone d'épaisseur $l_z \approx 1.7\text{nm}$. Tous les spectres sont corrigés de la réponse instrumentale et ceux-ci *ne sont pas* normalisés ; (b) Evolution des intensités intégrées des raies déconvoluées des spectres de la figure en (a) grâce à un jeu de cinq gaussiennes en fonction de la température. Les valeurs en eV indiquent la position de la raie étudiée ; (c) Rapport entre les efficacités quantiques des puits et de leur substrat en fonction de la température. Pour le puits de 1.7nm, $\mathcal{P}=4\text{kW cm}^{-2}$, tandis que pour le puits de 4.7nm, $\mathcal{P}=6.5\text{W cm}^{-2}$.

A la différence du silicium massif, l'intensité intégrée des spectres du puits de 1.7nm ne décroît pas quand T augmente. Une analyse plus détaillée de la variation relative de l'intensité intégrée des raies composant les spectres de la figure 6.16(a) a été menée après déconvolution des spectres par cinq gaussiennes centrées sur les énergies des pics de PL citées plus haut. La figure 6.16(b) donne les variations de ces cinq composantes en fonction de T et montre que les fonctions $I_{int}(T)$ de ces raies de haute énergie

possèdent un maximum à une température d'autant plus élevée que l'énergie du niveau est grande.

L'augmentation avec T de l'efficacité quantique pour les basses températures est prévue dans la théorie de C. Delerue *et al* [100] sur les nanocristaux de Si. D'après elle, dans le cadre de recombinaisons eh directes, le taux de recombinaison τ_r^{-1} augmente avec T jusqu'à un seuil, entraînant une augmentation de la QE. Au delà, les recombinaisons eh sont à nouveau dominées par des phénomènes non radiatifs, ce qui explique que les courbes $I_{int}(T)$ aient un maximum. Cette observation est un élément de plus venant confirmer que les puits fins de SOI se comportent comme des nanocristaux de Si.

Les fonctions $I_{int}(T)$ relatives aux raies de plus basse énergie sont toujours décroissantes quand T augmente. En effet, la probabilité de rencontre entre un porteur et un centre de recombinaison non radiative augmente avec T, car dans le puits, les porteurs peuvent parcourir de grandes distances, à la différence des nanocristaux. Par conséquent, l'intensité de photoluminescence décroît quand T augmente, ce qui justifie notre observation.

Le rapport des efficacités quantiques obtenues grâce à 6.27, du puits et de son substrat, est reporté sur la figure 6.16(c) en fonction de la température pour le puits de 1.7nm et le puits de 4.7nm. Les densités de puissance pour chaque puits sont différentes, ce qui peut entraîner une variation de la QE absolue du substrat. Nous constatons que le puits très fin de 1.7nm ne se comporte pas comme celui de 4.7nm car l'efficacité quantique en fonction de T passe par un maximum, à la différence du puits de 4.7nm ou du substrat massif où celle-ci décroît toujours quand T augmente. Cette différence très nette de régime peut provenir de la fragmentation du puits très fin soumettant celui-ci à un régime de nanocristal.

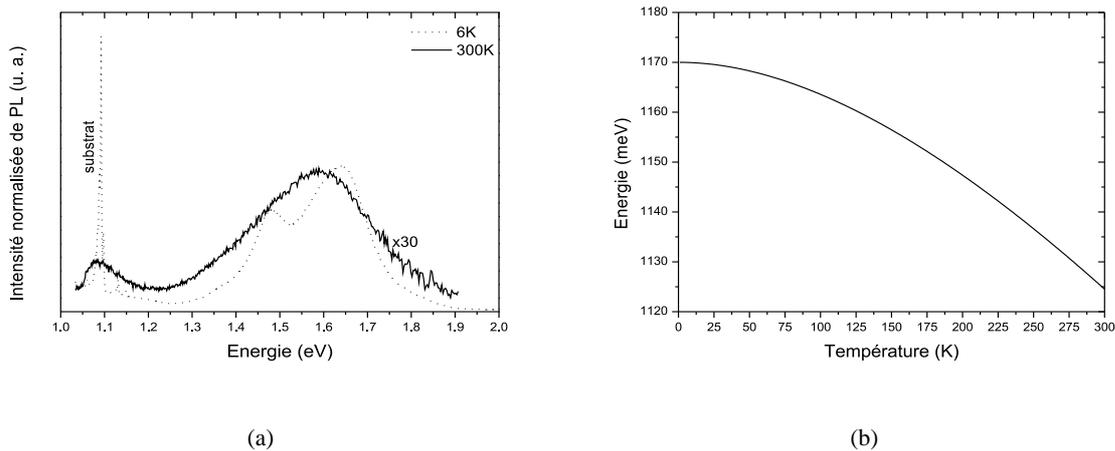


FIG. 6.17: (a) Photoluminescence de la zone émettant dans le rouge sous faisceau laser défocalisé ($\mathcal{P}=6.5\text{W cm}^{-2}$) à $T=6\text{K}$ et $T=300\text{K}$. Les spectres sont corrigés de la réponse instrumentale; (b) Variation de l'énergie de gap indirect du silicium en fonction de la température.

La photoluminescence des puits très fins est toujours observable à température ambiante, même à

l'oeil nu, et se manifeste par une bande de couleur rouge à l'intérieur du spot laser défocalisé. Cette bande correspond à la zone «active» de grande efficacité quantique et a une largeur de l'ordre du millimètre. La figure 6.17(a) compare deux spectres de PL acquis sur cette zone avec $\mathcal{P}=6.5\text{W cm}^{-2}$ à $T=6\text{K}$ et $T=300\text{K}$. Entre les deux températures, l'intensité intégrée a chuté d'un facteur 20, signe que les recombinaisons non radiatives reprennent le dessus sur les recombinaisons radiatives pour les hautes températures [100].

Les raies à basse énergie proviennent des recombinaisons eh dans le substrat⁶⁶. Le décalage énergétique ΔE de la raie associée aux recombinaisons à l'interface Si/SiO₂ entre 6 et 300K est d'environ 50meV. Cette variation correspond à celle du gap indirect du silicium massif donnée dans la littérature [68], dont on peut voir un tracé en figure 6.17(b) en fonction de T. Ceci nous amène à supposer que le niveau de piège d'interface varie comme le gap du silicium dans le puits, indiquant par là même que le niveau de piège n'est pas fixé par la silice à une valeur constante quelle que soit T.

6.3.4 Conclusion

Au cours de cette partie, nous avons examiné les propriétés du liquide eh dans des puits de silicium de plus en plus fins. Des calculs numériques, ainsi que la conservation de la largeur de raie sous puissance laser variable, tendent à montrer que le liquide eh existe bel et bien dans les puits fins de silicium.

Les puits ultra-fins quant-à eux montrent une série de raies de photoluminescence dont les positions ont été interprétées en terme de recombinaison eh via des états fondamentaux fortement confinés. L'augmentation de l'efficacité quantique pour $l_z \leq 2\text{nm}$ est en accord à la fois avec un modèle simple de recombinaison eh directes dans les puits et avec des recombinaisons directes dans des nanocristaux de silicium. A ce titre, les propriétés de PL des puits très fins rejoignent celles des nanocristaux de silicium. Ceci est conforté par l'observation directe à l'AFM de lentilles bidimensionnelles issus de l'émission des puits très fins.

⁶⁶La raie fine et intense à $T=6\text{K}$ correspond à la recombinaison de l'exciton lié sur le bore et la raie large à $T=300\text{K}$ correspond à la photoluminescence d'un plasma eh, comme nous le verrons dans l'annexe C.

Conclusion et perspectives

Ce travail de thèse présente une étude du liquide électron trou confiné dans des nanostructures de silicium. A notre connaissance c'est la première fois qu'une analyse approfondie est menée sur ce système. Conséquence de la nouveauté de plusieurs résultats expérimentaux, les modèles qui cherchent à les interpréter restent aujourd'hui spéculatifs et auraient nécessité des études expérimentales et théoriques qu'il n'a pas été possible de mener durant les 3 années de la thèse. Ce travail a été rendu possible par la disponibilité très récente d'échantillons originaux utilisant le SOI (Silicon On Insulator) qui permet de réaliser assez simplement des puits quantiques de silicium monocristallin entourés de barrières «infinies» en silice. La disponibilité commerciale de substrats SOI devrait ainsi permettre à d'autres laboratoires de mener des études similaires pour améliorer la connaissance de ce système unique. Le développement récent de Germanium On Insulator (GeOI) ouvre de nouvelles perspectives. En effet, le rayon de Bohr de l'exciton dans ce matériau, de l'ordre de 18nm, est plus grand que celui du silicium. Ainsi, pour une même épaisseur, les effets dus au confinement quantique seront plus marqués dans le germanium que dans le silicium. L'effet Auger est notablement réduit et l'efficacité quantique du germanium est supérieure à celle du silicium.

Nous avons montré que l'introduction du confinement spatial dû à la présence des barrières abaisse considérablement le seuil de condensation. Il est dès lors très facile d'observer le liquide, ou le plasma électron-trou, à des températures auxquelles il est difficilement observable dans les matériaux massifs. L'étude fine des mécanismes de nucléation puis de condensation en «nanogoutelettes» est alors possible. Les puits dont l'épaisseur est de l'ordre du rayon de Bohr de l'exciton présentent des propriétés de photoluminescence originales liées à la modification du diagramme de bandes du silicium. Le modèle empirique de Kleinman permet de décrire de façon satisfaisante les propriétés électroniques du liquide 2D. Les prédictions sur le diagramme de phase sont obtenues en adaptant au cas bidimensionnel, le modèle de liquide traité dans le cadre du modèle d'Ising. Les études menées dans le chapitre 6 mériteraient d'être approfondies afin de déterminer plus précisément entre autres l'évolution des énergies de Hartree Fock et de corrélation du liquide en fonction du confinement électronique. La levée de dégénérescence des bandes pourrait conduire à la création d'un liquide original dont les électrons (res-

pectivement les trous) appartiendraient à des bandes décalées énergétiquement les unes par rapport aux autres et de niveau de Fermi distinct. La détermination de la variation avec l'épaisseur de la température de transition liquide-plasma serait un bon indicateur de l'évolution de l'énergie de liaison du liquide, ces deux grandeurs étant proportionnelles.

Les levées de dégénérescence supposées des bandes de valence et de conduction accompagnant l'allègement des masses effectives de densité d'état dans les puits fins, dont la qualité cristallographique est, rappelons-le, excellente, pourraient être mises à profit afin d'augmenter la mobilité des porteurs dans des dispositifs de la microélectronique. L'effet du confinement quantique pourrait être superposé à celui de la contrainte mécanique dans des films fins contraints.

L'effet du confinement spatial est exacerbé dans les plots de silicium puisque la raie excitonique n'a jamais été observée dans ces structures, même pour les plots les plus grands et pour les plus faibles densités d'excitation. L'augmentation de la température de transition liquide-plasma par cet effet ici «mécanique» va dans le même sens et confère aux plots de silicium des propriétés de cocotte minute pour liquide quantique.

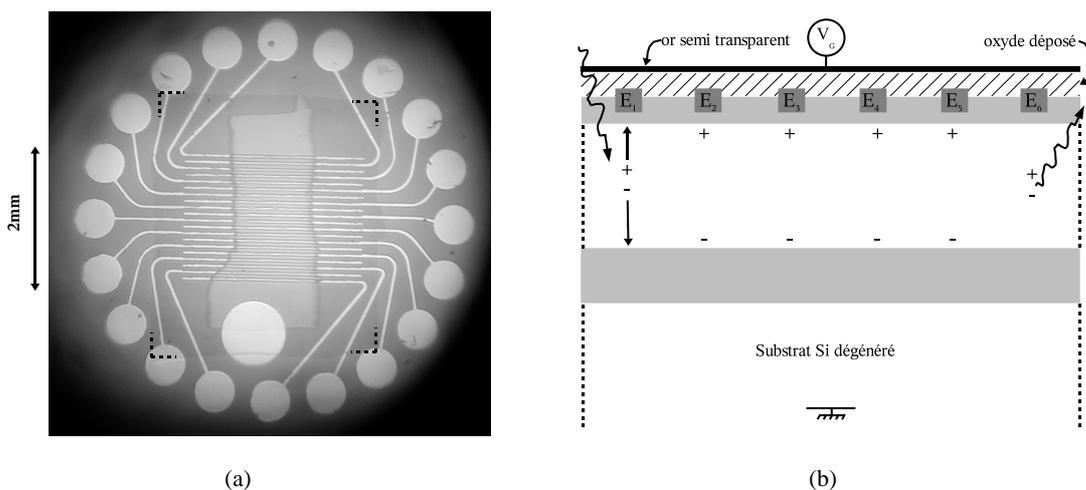


FIG. 1: (a) Photographie de l'échantillon pour le transport de gouttes. Les bords du dépôt d'oxyde sont symbolisés par des pointillés. La zone couverte par l'or semi transparent apparaît au centre sur la zone de dépôt d'oxyde. Le plot le plus gros est celui sur lequel est appliquée la tension de grille ; (b) Schéma donnant la coupe de l'échantillon photographié en (a) dans la situation où les paires eh sont séparées (sous l'électrode E_1), transportées (de l'électrode E_1 à E_6), puis recombinaison (sous l'électrode E_6).

Les résultats préliminaires sur l'effet d'un champ électrique ouvrent des perspectives très intéressantes sur le contrôle du transport de gouttes de liquide électron trou dans des puits de SOI. Nous avons en effet montré qu'il était possible de contrôler le taux de remplissage donc la taille des gouttes de cette phase métallique, ce qui n'est pas réalisable dans les milieux massifs où les porteurs adoptent un état dans lequel le liquide forme des macrogouttes baignant dans un gaz isolant d'excitons. La mesure de la

résistivité du liquide électron trou par des mesures quatre fils est désormais envisageable dans des puits de SOI. Le transport de gouttes dont les électrons et les trous sont spatialement séparés peut être envisagé dans des dispositifs fabriqués à partir de SOI pourvus d'électrodes imposant un champ électrique variant dans l'espace et le temps (voir figures 6.1(a) et 6.1(b)).

Beaucoup de travail théorique reste à faire sur l'effet du champ électrique pour comprendre comment les énergies d'échange et de corrélation sont affectées lorsque l'on sépare progressivement les deux liquides de Fermi formant le condensat. Plusieurs articles théoriques ont traité le cas de deux nappes de porteurs bien individualisées formant une nouvelle phase superfluide. Les résultats récents de Butov et al. à Berkeley [101] dans des doubles puits de GaAs/AlAs où le gaz d'électrons et le gaz de trous sont spatialement séparés, montrent les prémisses d'une condensation dont la nature reste à déterminer. De par leur structure, les puits de SiOI et de GeOI se prêtent bien à ce type d'études et la longue durée de vie des excitons devrait à priori favoriser l'observation d'une transition suprafluide mettant en jeu des excitons, dans des conditions expérimentales accessibles (température, densité d'excitons). Les difficultés expérimentales et théoriques à surmonter sont importantes, mais la recherche de cette nouvelle phase pourrait constituer une suite naturelle du travail exposé dans ce mémoire.

Annexe A

Influence de la durée de vie finie des porteurs sur la forme de raie du liquide électron-trou

Le liquide électron-trou n'est pas rigoureusement à l'équilibre thermodynamique car les porteurs photogénérés ont une durée de vie finie. La lacune laissée par un électron dans la bande de conduction au cours du processus de recombinaison avec un trou est comblée au cours d'une transition non radiative où un autre électron de plus haute énergie tombe sur l'état laissé vacant. La quantité d'énergie et de moment mis en jeu au cours de cette transition est transférée par effet Auger à un autre électron qui se trouvera sur un état excité au dessus du niveau de Fermi (le même raisonnement vaut pour les trous). Cet état final de la recombinaison radiative est bien sûr instable et a une durée de vie finie τ . Ceci incite Landsberg [45] à introduire un élargissement Γ de chaque état pour les électrons et les trous qui sera donné approximativement par la relation d'incertitude de Heisenberg $\Gamma \approx \hbar/\tau$. La durée de vie de l'état final est d'autant plus grande que la lacune issue de la recombinaison se trouve proche du niveau de Fermi (on peut comprendre intuitivement qu'une lacune se trouvant en bord de bande sera comblée plus rapidement du fait du plus grand nombre de porteurs situés à plus haute énergie). Ceci explique que l'élargissement est plus fort en bord de bande qu'au niveau de Fermi et est en accord qualitatif avec l'élargissement à basse énergie observé pour la raie de recombinaison du liquide (ce qui n'est pas rendu par le simple produit de convolution des populations en électrons et en trous calculées à l'aide de densités d'état en racine carrée).

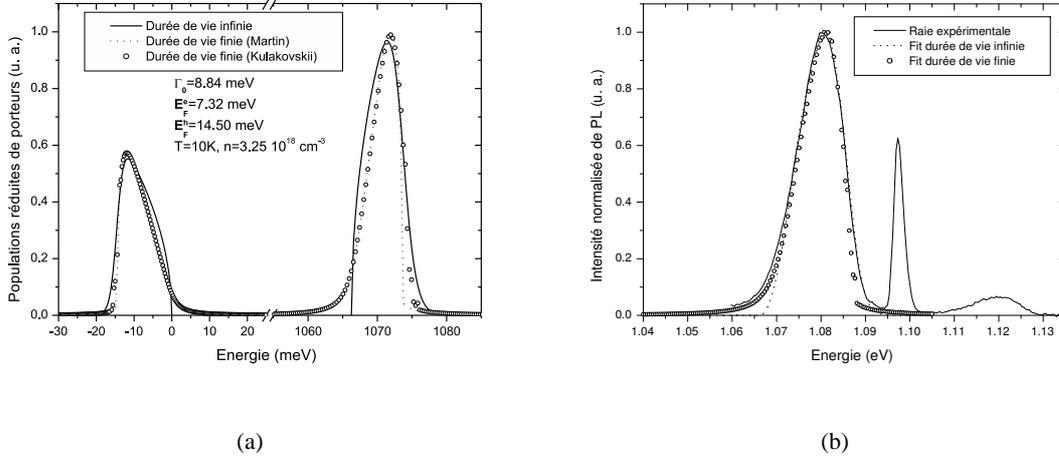


FIG. A.1: (a) Populations normalisées d'électrons et de trous n_e et n_h en fonction de l'énergie des bandes de porteur à 10K pour une densité n de $3.25 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ calculées dans les cas où : traits pleins=densité d'état non modifiée par la durée de vie finie des états dans les bandes de porteur, pointillés= densité d'état modifiée (modèle de Martin), ronds=densité d'état modifiée (modèle de Kulakovskii). Le terme Γ_0 est la somme des contributions de type A.3 liées aux électrons et aux trous de sorte que $\Gamma_0 = \Gamma_0^e(n) + \Gamma_0^h(n)$, où $n = 3.25 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; (b) Raies de luminescence pour le liquide expérimentale (trait plein) et calculée dans le cadre du modèle de Martin (pointillés). Dans ce dernier cas, l'élargissement pris en compte correspond à la densité observée du liquide.

A.1 Calcul du profil de la raie de recombinaison du liquide électron trou

Landsberg [45] proposa la densité d'état modifiée

$$\mathcal{D}_{e,h}^*(E) \sim \frac{1}{2\pi} \int_0^{E_F^{e,h}} \frac{\Gamma(E_1)}{(E - E_1)^2 + [\Gamma(E_1)/2]^2} \times \frac{\sqrt{E_1}}{1 + \exp\left[\frac{E_1 - E_F^{e,h}}{k_B T}\right]} dE_1, \quad (\text{A.1})$$

où $\mathcal{P}(E, E_1) = \frac{1}{2\pi} \frac{\Gamma(E_1)}{(E - E_1)^2 + [\Gamma(E_1)/2]^2}$ est la probabilité en fonction de l'énergie E_1 que le niveau d'énergie E soit occupé du fait de l'élargissement des niveaux. Il est à noter que si l'état final a une durée de vie infinie, cette probabilité s'écrit $\mathcal{P}(E, E_1) = \delta[E - E_1]$, si bien que la densité d'état modifiée A.1 devient égale à la population d'électrons et de trous $n_{e,h}(\epsilon) \sim \sqrt{\epsilon} f(\epsilon, E_F^{e,h})$ donnée dans la section 2.7. La fonction Γ proposée par Martin [47] s'écrit

$$\Gamma^{e,h}(E_1) = \Gamma_0^{e,h}(x_{e,h}) \left[1 - 2.229 \frac{E_1}{E_F^{e,h}} + 1.458 \left(\frac{E_1}{E_F^{e,h}} \right)^2 - 0.229 \left(\frac{E_1}{E_F^{e,h}} \right)^3 \right], \quad \text{où} \quad (\text{A.2})$$

$$\Gamma_0^{e,h}(x_{e,h}) = \frac{8.66 m_{e,h}}{\kappa^2} \left[\ln(1 + x_{e,h}) - \frac{x_{e,h}}{1 + x_{e,h}} \right] \text{ (eV)}, \quad \text{et } x_{e,h} = \frac{\kappa}{2} \sqrt{\frac{E_F^{e,h} \pi}{4.33 m_{e,h}}}, \quad (\text{A.3})$$

avec $E_F^{e,h}$ mesuré en eV. Les masses m_e et m_h sont prises égales à 1.08 et 0.55 respectivement pour le silicium massif et $2^{2/3}0.19$ et 0.21 respectivement pour le puits de 4.7nm⁶⁷ (leur valeur est réduite de la masse de l'électron libre). L'expression A.2 n'est valable qu'à basse température, aussi, Kulakovskii [46] et Smith [29] proposèrent une écriture plus complète prenant en compte l'influence de la température sur l'élargissement Γ :

$$\Gamma^{e,h}(E_1) = \Gamma_0^{e,h}(x_{e,h})(1 - \gamma_{e,h}(E_1))^2, \quad (\text{A.4})$$

où $\gamma_{e,h}(E_1) = \frac{\int_0^{E_1} f(\epsilon, E_F^{e,h}) d\epsilon}{\int_0^\infty f(\epsilon, E_F^{e,h}) d\epsilon}$. Les expressions des densités d'état modifiées sont les mêmes que A.1, mis à part que la borne supérieure de l'intégrale est égale à l'infini.

Finalement, l'intensité de photoluminescence s'écrit suivant le même principe que pour le cas d'une durée de vie infinie et est égale au produit de convolution des densités d'état modifiées⁶⁸

$$I_{EHL}(h\nu) \sim \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{D}_e^*(E) \mathcal{D}_h^*(h\nu - E - E'_{BGR}) dE. \quad (\text{A.5})$$

La figure A.1(b) donne un comparatif des raies obtenues avec ou sans modification de la densité d'état. On voit que l'accord entre l'expérience et la théorie (dans le cadre du modèle de Martin) est très bon aux basses énergies mais ne rend pas exactement compte du côté haute énergie observé expérimentalement. La figure A.1(a) rapporte les populations calculées dans le cadre des modèles à durée de vie infinie et finie (Martin et Kulakovskii). Pour T=10K, on voit que le modèle de Kulakovskii est meilleur que celui de Martin aux hautes énergies car la population rapportée correspond à celle calculée pour une durée de vie infinie. En effet, pour ces énergies, la population doit tendre vers celle calculée pour une durée de vie infinie (on se souvient que les états situés au niveau de Fermi ont les durées de vie les plus longues). Pour des raisons de lourdeur de calcul, la raie correspondant à l'approche de Kulakovskii n'est pas reportée sur la figure A.1(b), mais on s'attend à un meilleur accord avec la courbe expérimentale aux hautes énergies.

A.2 Calcul des distances d'écrantage de l'interaction coulombienne dans l'approche de Landsberg

L'écart observé entre le gap renormalisé et la coupure expérimentale à basse énergie de la raie de recombinaison du liquide électron-trou (qui a pour valeur $\Gamma_0^e + \Gamma_0^h$ à 0K) dépend de la longueur d'écrantage entre porteurs. Landsberg [45] a initialement formulé $\Gamma_0^{e,h}$ comme une fonction dépendant d'un

⁶⁷La valeur de la masse de l'électron dans le puits est ramenée à une grandeur tridimensionnelle. En prenant une masse pour l'électron égale à la masse transverse m_{et} et une dégénérescence de $g=2$ de la bande d'électrons dans le puits, on calcule par analogie avec 2.8 une masse $m_e = g^{2/3}m_{el}=0.3$.

⁶⁸Le fait que les grandeurs \mathcal{D}_e et \mathcal{D}_h soient appelées densités d'état est un abus de langage, le terme «population» serait plus approprié.

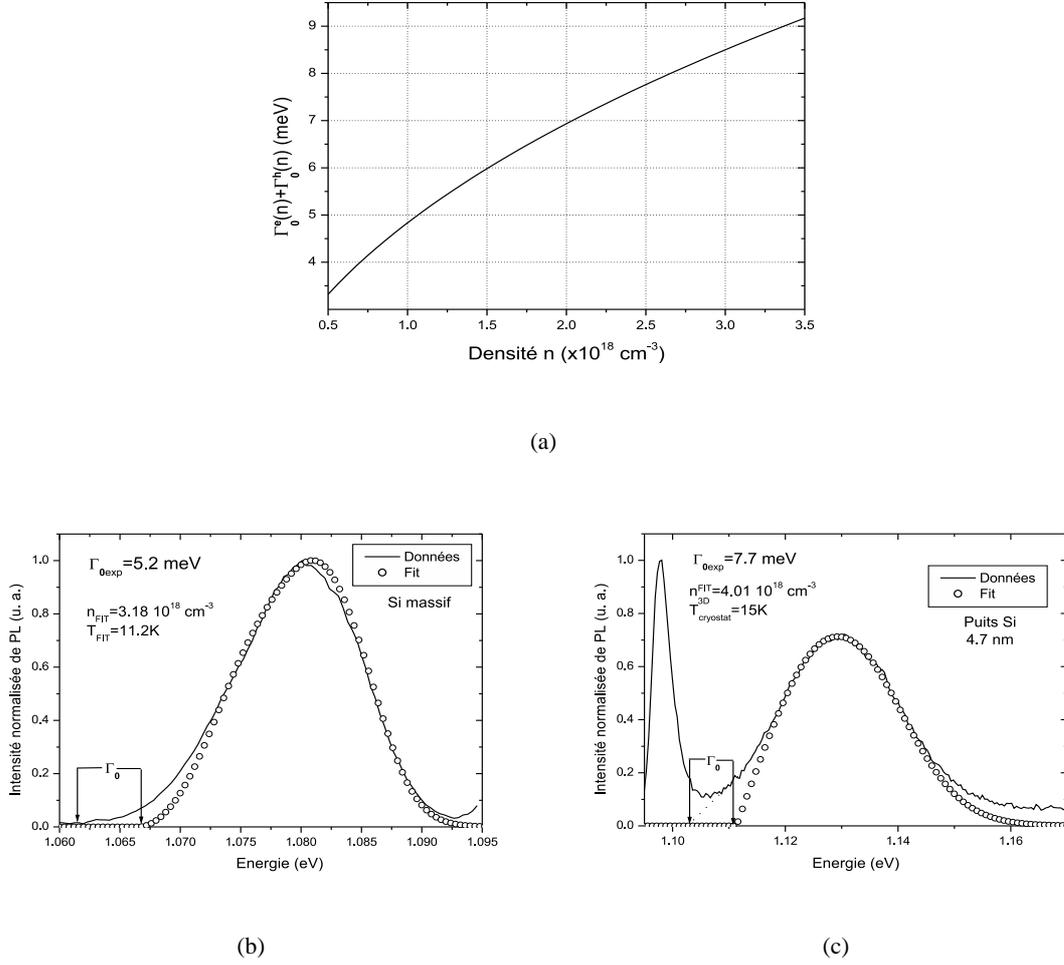


FIG. A.2: (a) Elargissement à basse énergie de la raie du liquide $\Gamma_0^e + \Gamma_0^h$ en fonction de la densité pour le silicium massif ; (b) Détermination expérimentale de l'élargissement Γ_0 pour le silicium massif ; (c) Détermination expérimentale de l'élargissement Γ_0 dans un puits de 4.7 nm.

paramètre d'écrantage $\lambda_{e,h}$ tel que $x_{e,h} = (k_F^{e,h}/\lambda_{e,h})^2$. On constate expérimentalement que les distances caractéristiques d'écrantage sont deux fois supérieures à celle de Thomas-Fermi, si bien que $x_{e,h}^2 \approx 4 \left(x_{TF}^{e,h}\right)^2$. A partir de l'expression du vecteur d'onde de Thomas-Fermi à 0K pour une espèce de porteurs, $k_{TF}^{e,h} = \sqrt{\frac{4}{\pi} \frac{m_{e,h} e^2 k_F^{e,h}}{\kappa \hbar^2}}$ [102], on retrouve l'expression à droite de A.3 permettant d'exprimer l'élargissement Γ en fonction de la densité du liquide. La variation de l'élargissement total à 0K $\Gamma_0^e + \Gamma_0^h$ en fonction de n est donnée sur la figure A.2(a).

Grâce à une régression de la raie expérimentale avec une fonction modèle ne prenant pas en compte la durée de vie finie des états de bande, on peut mesurer l'élargissement total du côté basse énergie et en déduire la densité n_L dans le cadre du modèle de Landsberg. Pour un type de porteur on peut donc

retrouver la valeur de $x_{e,h}$ par la relation $x_{e,h} = \frac{\kappa}{2} \sqrt{\frac{E_F^{e,h}(n_L)\pi}{4.33m_{e,h}}}$, et connaissant la densité du liquide n_{FIT} (issue de la même régression), on en déduit la distance caractéristique d'écrantage $\lambda_{e,h}^{-1}$. Pour le silicium massif (figure A.2(b)), $\Gamma_0=5.2$ meV et $n_L=1.15 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. On trouve $\lambda_e^{-1} \approx 11\text{\AA}$ et $\lambda_h^{-1} \approx 16\text{\AA}$. Pour le puits d'épaisseur $l_z=4.7\text{nm}$ (figure A.2(c)), $\Gamma_0=7.7$ meV et $n_L=2.46 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. La valeur de r_s trouvée qui donne le meilleur accord avec la raie expérimentale est $r_s = 0.84$ pour une densité surfacique n_{FIT}^{2D} de $1.9 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. La densité volumique correspondante n_{FIT}^{3D} est prise égale à n_{FIT}^{2D}/l_z et vaut $4.01 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Les distances d'écrantage correspondantes sont voisines des précédentes et valent $\lambda_e^{-1} \approx 20\text{\AA}$ et $\lambda_h^{-1} \approx 24\text{\AA}$. Pour ce puits, le potentiel d'interaction entre porteurs proposé par Kleinman [80] est $v(r) = \pm \frac{e^2}{\kappa} \frac{1 - \exp[-\gamma(l_z)r]}{r}$, avec $\gamma(4.7\text{nm})=8.46$. La distance caractéristique d'écrantage dans ce modèle est égale à $a_x/\gamma(4.7\text{nm})$, soit 6\AA , ce qui est en accord qualitatif avec les grandeurs précédentes.

L'élargissement proposé par Landsberg sous estime aux basses densités de porteurs celui qui est observé. On voit sur la figure A.1(b) que l'élargissement calculé avec la densité expérimentale du liquide (soit $\Gamma_0=8.84$ meV pour $n=3.18 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) est inférieur de plusieurs meV à ce qu'il devrait être. Cette erreur peut provenir de la relation supposée entre $x_{e,h}$ et $x_{TF}^{e,h}$ et qui est commode pour établir une relation entre la densité et l'élargissement. Cette méthode de détermination expérimentale des distances d'écrantage n'est pas quantitative mais montre que l'analyse de la raie peut apporter des informations autres que la densité et la température du liquide.

Une autre approche consiste à prendre une distance caractéristique d'écrantage unique Λ [103] pour les électrons et pour les trous telle que $\lambda_e^{-1} = \lambda_h^{-1} = \Lambda$. Dans ce cas, le problème se réduit à la détermination de l'unique paramètre $x = (\Lambda k_F)^2$ qui dépend uniquement de Λ à densité fixée (le vecteur d'onde de Fermi k_F est égal à $(3\pi^2 n)^{1/3}$, où n est la densité du liquide). L'élargissement total à 0K Γ_0 s'écrit donc

$$\Gamma_0(x) = \frac{8.66(m_e + m_h)}{\kappa^2} \left[\ln(1+x) - \frac{x}{1+x} \right] \text{ (eV)}. \quad (\text{A.6})$$

La figure A.3 donne la variation de Γ_0 en fonction de la distance d'écrantage Λ . On peut alors connaître la valeur de la distance d'écrantage grâce à A.6 à partir de la donnée de la densité du liquide et de la valeur expérimentale de l'élargissement.

Les études de photoluminescence menées dans les puits de SOI ont montré que le seuil de puissance laser pour observer la condensation des excitons en liquide ou plasma électron trou était abaissé par rapport au cas du silicium massif. En conséquence, il est également aussi aisé d'observer des spectres de recombinaison de plasmas eh à haute température et donc de suivre l'influence de celle-ci sur la forme du côté basse énergie des raies de PL.

Nous voyons donc que ces échantillons sont les candidats idéaux pour des études en température

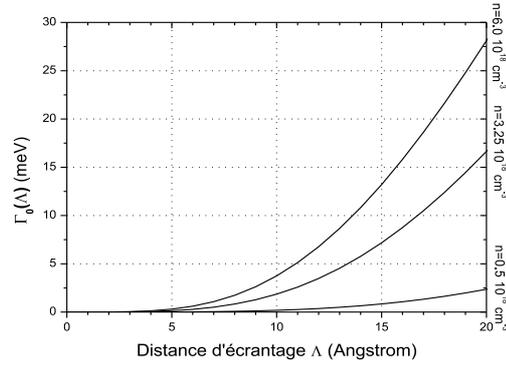


FIG. A.3: Elargissement total Γ_0 pour le côté basse énergie de la raie de luminescence du liquide électron-trou calculé pour trois gamme de densité (faible moyenne et grande) en fonction de la longueur d'écrantage Λ (cas du silicium massif).

de la distance d'écrantage de l'interaction coulombienne Λ , considérée égale pour les deux espèces de porteur. A cette fin, il a été procédé à l'analyse de spectres de photoluminescence d'un puits de SOI de 50nm acquis à densité de puissance constante et à des températures allant de 6K à 110K. Ces données sont reportées sur la figure A.4. On peut notamment y voir le décalage vers les hautes énergies de la raie du liquide pour $T \approx 25K$, attestant de la transition de phase entre le liquide et le plasma eh.

Les régressions menées sur ces spectres en utilisant une fonction ne prenant pas en compte les effets de durée de vie finie permettent de trouver la densité de la phase condensée. La courbe différence entre le spectre expérimental et cette régression est de type lorentzienne, ce qui n'est pas étonnant compte tenu des hypothèses avancées par Landsberg pour expliquer l'élargissement basse énergie des spectres (voir équation A.1). Une telle courbe obtenue pour $T=6K$ est reportée en figure A.5(a).

Nous ferons l'hypothèse que l'élargissement total $\Gamma_0^e + \Gamma_0^h$ est donné par la largeur de la base de cette lorentzienne. Connaissant la densité n , il est dès lors possible de remonter à Λ grâce à la résolution de A.6 sachant que l'inconnue x est égale à $\left[(3\pi^2 n)^{1/3} \times \Lambda \right]^2$. Les résultats du calcul de Λ sont reportés en figure A.5(b) en fonction de la température T_f . Nous pouvons voir que Λ est de l'ordre de grandeur mais inférieure au rayon de Bohr de l'exciton pour les basses températures. Ceci prouve que cette méthode donne de bons résultats car en vertu des arguments donnés en partie 2, Λ doit être de l'ordre de grandeur de a_x lors de la condensation de Fermi-Dirac du gaz d'excitons en liquide eh. Une distance d'écrantage inférieure à a_x autorise deux électrons à se rapprocher à des distances inférieures au rayon de Bohr excitonique sans pour autant que cela soit coûteux énergétiquement pour eux puisque la portée de l'interaction coulombienne est réduite. Cette diminution de la portée de l'interaction est donc responsable de l'augmentation de la densité de la phase lors de la condensation.

Les données relatives à la température ambiante proviennent de la figure C.1(b) et ont été acquises

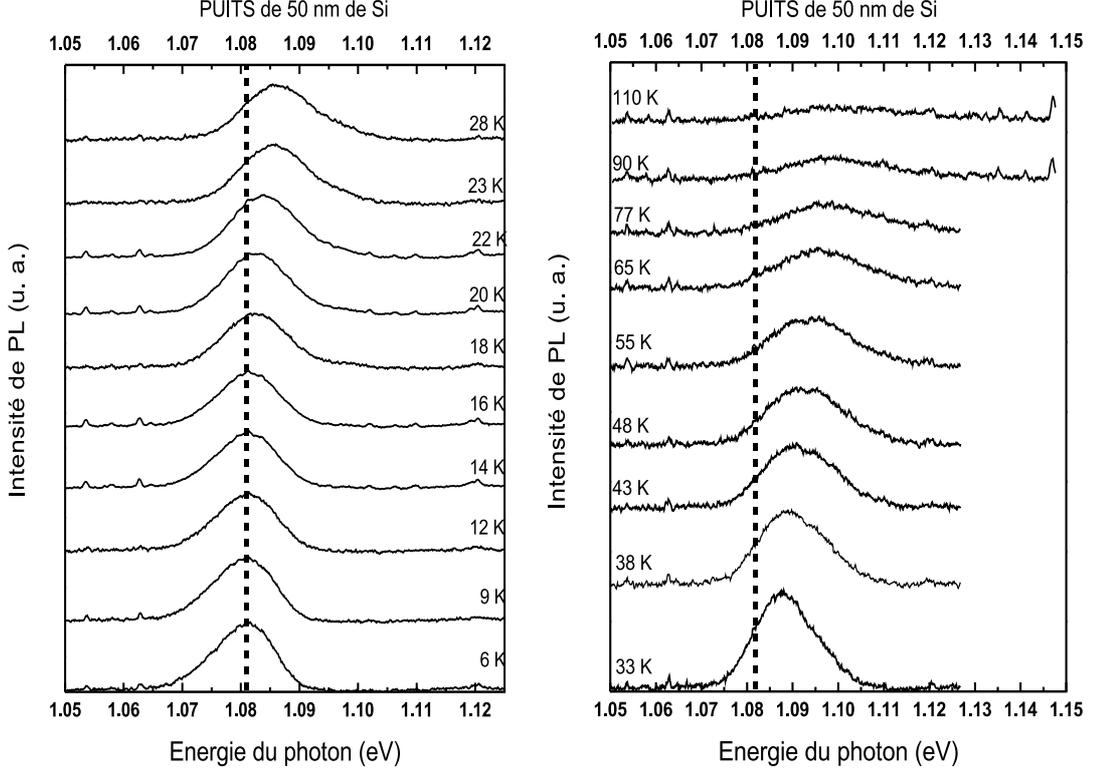


FIG. A.4: Spectres de photoluminescence d'un puits de SOI de 50nm d'épaisseur à densité de puissance constante en fonction de la température.

sur du silicium massif sous faisceau focalisé⁶⁹. Celles-ci montrent que Λ n'augmente pas dans de grandes proportions lorsque T passe de 80K à 300K. Ceci vient une fois de plus conforter l'hypothèse selon laquelle la raie de luminescence observée dans le silicium à température ambiante provient bien d'un *plasma eh* de densité proche de $0.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

La distance d'écrantage $\lambda_{\text{DEBYE-HUCKEL}}^{-1}$ calculée dans l'approximation de Debye-Huckel [29] est donnée en figure A.5(b). Cette distance d'écrantage a été calculée en utilisant les températures et densités des spectres reportés sur la figure A.4. Nous avons

$$\lambda_{\text{DEBYE-HUCKEL}}^{-1} = \sqrt{\frac{\kappa k_B T}{8\pi e^2 n}}, \quad (\text{A.7})$$

qui peut s'écrire de manière simplifiée $\lambda_{\text{DEBYE-HUCKEL}}^{-1} (\text{\AA}) \approx 1.65 \sqrt{T(K) / n(10^{18} \text{ cm}^{-3})}$. Nous voyons que $\lambda_{\text{DEBYE-HUCKEL}}^{-1}$ et Λ sont bien du même ordre de grandeur. Cependant, il apparaît que la distance d'écrantage expérimentale est deux ou trois fois supérieure à celle donnée dans l'approximation de

⁶⁹Pour information, l'élargissement total a été trouvé égal à 61.35eV, la densité du plasma $n=0.68 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et la température $T = 312.7\text{K}$.

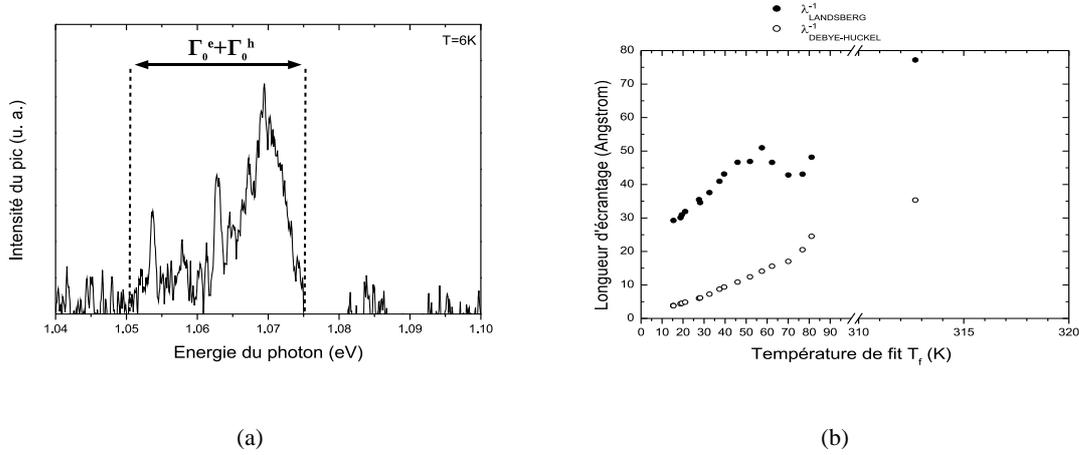


FIG. A.5: (a) Lorentzienne issue de la différence entre le spectre acquis à 6K en figure A.4 et la courbe de régression de ce même spectre ne prenant pas en compte les effets de durée de vie finie ; (b) Distances d'écrantage $\Lambda = \lambda_{e,h}^{-1}$ de l'interaction coulombienne en fonction de la température de fit T_f évaluée par la connaissance de l'élargissement $\Gamma_0^e + \Gamma_0^h$ et de la densité de fit n_f (ronds pleins) et par la formule de Debye-Huckel.

Debye-Huckel. Ce fait a été reporté par D. Pines [104] et P. T. Landsberg [45]. Dans l'approche de Landsberg qui est celle que nous avons utilisée, le paramètre d'écrantage λ intervient dans le potentiel coulombien $v(r) = r^{-1} \exp[-\lambda r]$ et peut être effectivement considéré comme l'inverse de la distance d'écrantage. Nous sommes donc amenés à conclure que la longueur d'écrantage donnée par l'approximation de Debye-Huckel n'est pas exacte et devrait être multipliée par deux ou trois.

Cette approche a l'avantage de s'affranchir d'une relation entre le vecteur d'onde de Thomas-Fermi et $x_{e,h}$ et établit une relation directe entre l'élargissement et l'écrantage. On a cependant fait l'approximation que l'écrantage est le même quel que soit le porteur, ce qui, compte tenu des différences entre les fonctions de corrélation de paire ee et eh, n'est vraisemblablement pas vrai. D'autre part, les incertitudes sur la mesure de l'élargissement total $\Gamma_0^e + \Gamma_0^h$ sont grandes et il convient donc d'être prudent sur les distances d'écrantage expérimentales. Une étude plus approfondie des processus d'élargissement à basse énergie des spectres de PL des plasmas ou liquide eh, ainsi que des relations entre cet élargissement et la distance d'écrantage seraient nécessaires.

Pour terminer, nous pouvons remarquer que les temps caractéristiques τ de la durée des états électroniques induits par effet Auger sont de l'ordre de \hbar/Γ , ce qui donne avec $\Gamma \approx 6\text{meV}$ $\tau \approx 0.1\text{fs}$.

Annexe B

Le liquide électron-trou traité dans le cadre d'un modèle d'Ising

Les interactions entre les électrons et les trous ont une portée finie due à l'écrantage, si bien que l'on peut simplifier singulièrement le problème à N corps en considérant uniquement les interactions électrostatiques entre premiers voisins. La distance d'écrantage de Thomas-Fermi pour des densités de l'ordre de $3.2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ est en effet inférieure à la distance interparticulaire correspondante (qui est approximativement donnée par le rayon de Bohr de l'exciton).

Le modèle d'Ising, où seules les interactions entre premiers voisins sont prises en compte, et, bien que grossier, permet de décrire un certain nombre d'effets collectifs dans les solides, comme le magnétisme par exemple. La généralisation de ce modèle aux gaz et liquides est possible si on assimile le fluide à un cristal⁷⁰. Droz et Combescot [39] ont appliqué ce modèle au cas du liquide électron-trou dans le silicium et le germanium massif et ont obtenu des diagrammes de phase en très bon accord avec l'expérience. Le but de cette partie est de généraliser cette méthode au cas bidimensionnel sans ou avec champ électrique.

Soit un système constitué par $\mathcal{N}/2$ électrons et $\mathcal{N}/2$ trous contenus dans un volume \mathcal{V} et repartis sur \mathcal{N}_0 sites du cristal. On suppose ce réseau cubique dans le cas tridimensionnel et carré dans le cas bidimensionnel. La valeur prise par le spin S_i dans une cellule quelconque i est +1 si celle-ci est occupée par un électron, 0 si elle est vide, et -1 si celle-ci est occupée par un trou. On définit la densité x de cellules occupées par $x = \frac{\mathcal{N}}{\mathcal{N}_0} = \frac{1}{\mathcal{N}_0} \sum_{i=1}^{\mathcal{N}_0} \langle S_i^2 \rangle$ (le carré donnant le même poids aux électrons et aux trous dans la somme précédente). Cette dernière grandeur vaut 1 si tous les sites sont occupés par un porteur, ce qui correspond physiquement au cas où seul le liquide subsiste. La grandeur x est aussi égale au rapport entre le nombre de paires électron-trou (contenues dans la phase liquide ou gazeuse) et le nombre de paires du

⁷⁰Cette approche a été utilisée pour rendre compte de l'équation d'état des gaz réels et pour simuler le comportement thermodynamique des mélanges He^3 et He^4 et calculer les diagrammes de phase correspondants [105].

liquide à 0K (égal à $\mathcal{N}_0/2$ pour le crystal contenant \mathcal{N}_0 sites). L'interaction coulombienne est modélisée par un potentiel d'interaction entre voisins J dépendant de la densité x et verra son signe changer si la particule voisine interagissant avec elle passe de trou à électron (ou vice-versa). En revanche, l'interaction coulombienne entre un porteur en i et une lacune en j sera nulle. L'énergie cinétique Δ associée à un site i est aussi dépendante de la densité et s'écrit⁷¹ dans le cas tridimensionnel $\Delta(x) = Ax^{2/3}$ et dans le cas bidimensionnel $\Delta(x) = Ax$. En posant que μ est le potentiel chimique par porteur, l'Hamiltonien du système électron-trou s'écrit :

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2}J(x) \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - \mu(x) \sum_i S_i^2 + \Delta(x) \sum_i S_i^2. \quad (\text{B.1})$$

On fait l'approximation que les interactions entre porteurs sont limitées aux Z plus proches voisins et que le spin S_i d'un porteur en i se situe autour d'une valeur moyenne donnée par le paramètre m (on fait une approximation de champ moyen). On peut écrire $S_i = m - (m - S_i)$ et calculer approximativement le produit $S_i S_j$ comme $S_i S_j = -m^2 + m(S_i + S_j) + (m - S_i)(m - S_j) \approx -m^2 + m(S_i + S_j)$ si on néglige les termes d'ordre deux en $m - S_i$.

L'organisation microscopique prise par le liquide⁷² entraîne que l'on doit chercher des solutions de type «antiferromagnétique» correspondant à un réseau d'électrons et un réseau de trous décalé l'un par rapport à l'autre de telle sorte que $\langle S_i \rangle = -\langle S_{i+\delta} \rangle = m$ et $\langle S_i^2 \rangle = \langle S_{i+\delta}^2 \rangle = x$, où δ désigne un premier voisin de i .

Comme m est pris arbitrairement positif, le signe de l'énergie d'interaction coulombienne entre deux voisins doit être négatif si bien que le terme de gauche de B.1 s'écrira $-\frac{1}{2}J(x) \sum_{\langle i,j \rangle} [-m^2 + m(S_i + S_j)] = m^2 J(x) Z \mathcal{N}_0/2 - J(x) m Z \sum_i S_i$, où la double sommation se fait sur les Z plus proches voisins. L'Hamiltonien de champ moyen \mathcal{H}_{CM} s'écrira donc

$$\mathcal{H}_{\text{CM}} = m^2 J(x) Z \mathcal{N}_0/2 - m J(x) Z \sum_i S_i + \Gamma(x) \sum_i S_i^2, \quad (\text{B.2})$$

où $\Gamma(x) = \Delta(x) - \mu(x)$.

La fonction de partition Ξ du système dépend de la température T , du potentiel chimique μ , du

⁷¹Les énergies cinétiques sont proportionnelles au niveau de Fermi qui varie en $n^{2/3}$ dans le cas tridimensionnel et en n dans le cas bidimensionnel, avec n , densité du liquide.

⁷²On suppose que les électrons et les trous sont uniformément répartis et qu'un électron est exclusivement entouré de trous et réciproquement un trou est exclusivement entouré d'électrons.

volume \mathcal{V} et du nombre de porteurs \mathcal{N} et s'obtient en donnant aux S_i les valeurs -1,0,+1

$$\begin{aligned}
\Xi(T, \mu, \mathcal{V}, \mathcal{N}) &= \text{Tr} \exp[-\beta \mathcal{H}_{\text{CM}}] \\
&= \sum_{S_1=-1,0,1} \cdots \sum_{S_{\mathcal{N}_0}=-1,0,1} \exp[-\beta m^2 J(x) Z \mathcal{N}_0 / 2] \times \\
&\quad \exp \left[-\beta \sum_i [-mJ(x) Z S_i + \Gamma(x) S_i^2] \right] \\
&= \exp[-\beta m^2 J(x) Z / 2]^{\mathcal{N}_0} \times [\exp[-\beta \Gamma(x)] + 2 \cosh(\beta J(x) Z m)]^{\mathcal{N}_0}. \quad (\text{B.3})
\end{aligned}$$

La moyenne thermique d'un spin m sur le site i est donnée par⁷³

$$\langle S_i \rangle = \frac{\sum_{S_1=-1,0,1} \cdots \sum_{S_{\mathcal{N}_0}=-1,0,1} S_i \exp[-\beta m^2 J(x) Z \mathcal{N}_0 / 2] \times \exp \left[-\beta \sum_i [-mJ(x) Z S_i + \Gamma(x) S_i^2] \right]}{\sum_{S_1=-1,0,1} \cdots \sum_{S_{\mathcal{N}_0}=-1,0,1} \exp[-\beta m^2 J(x) Z \mathcal{N}_0 / 2] \times \exp \left[-\beta \sum_i [-mJ(x) Z S_i + \Gamma(x) S_i^2] \right]} \quad (\text{B.4})$$

qui peut considérablement se simplifier en remarquant que les sommations au numérateur et dénominateur sont les mêmes sauf pour le site i

$$\langle S_i \rangle = \frac{\sum_{S_i=-1,0,1} S_i \exp[-\beta (-mJ(x) Z S_i + \Gamma(x) S_i^2)]}{\sum_{S_i=-1,0,1} \exp[-\beta (-mJ(x) Z S_i + \Gamma(x) S_i^2)]} = \frac{2 \sinh(\beta m J(x) Z)}{\exp[\beta \Gamma(x)] + 2 \cosh(\beta m J(x) Z)} \quad (\text{B.5})$$

On peut de la même façon calculer la moyenne thermique x du carré du spin au site i et ainsi trouver une deuxième relation entre m et x

$$\langle S_i^2 \rangle = \frac{\sum_{S_i=-1,0,1} S_i^2 \exp[-\beta (-mJ(x) Z S_i + \Gamma(x) S_i^2)]}{\sum_{S_i=-1,0,1} \exp[-\beta (-mJ(x) Z S_i + \Gamma(x) S_i^2)]} = \frac{2 \cosh(\beta m J(x) Z)}{\exp[\beta \Gamma(x)] + 2 \cosh(\beta m J(x) Z)} \quad (\text{B.6})$$

Si $0 < m \leq 1$, on peut diviser B.6 par B.5 et en déduire que

$$m = x \tanh(\beta J(x) Z m). \quad (\text{B.7})$$

Toujours sous cette même condition, le potentiel chimique μ s'écrit à partir de B.4 et B.5

$$\mu(x) = \Delta(x) - k_B T \ln \frac{2(1-x)}{x} - k_B T \ln \left[\cosh \frac{Z m J(x)}{k_B T} \right], \quad (\text{B.8})$$

Des solutions correspondant à des configurations du liquide existent également pour $m = 0$. Quand m tend vers 0, $m \overset{m \rightarrow 0}{\sim} x \beta Z m J(x)$, ce qui permet de trouver la relation $T_0(x) = Z k_B^{-1} x J(x)$ entre T et x . Le plan (T, x) est donc divisé en deux domaines par une «ligne λ » donnée par l'équation précédente.

Le domaine où $m = 0$ est appelé domaine désordonné. La valeur du champ moyen est nulle ce qui

⁷³Le dénominateur de B.4 est égal à la fonction de partition Ξ donnée par B.3.

physiquement retranscrit bien la distribution totalement aléatoire des spins dans ce domaine (que l'on peut associer à la phase plasma). Le domaine où $m \neq 0$ (appelé domaine de phase ordonnée) traduit une probabilité non nulle qu'ont les spins de s'organiser de façon à ce que le champ moyen soit non nul (organisation en deux sous réseaux de type antiferromagnétique d'électrons et de trous). Les configurations de porteurs associées correspondent à une organisation à courte distance que ceux-ci adoptent dans le liquide.

La ligne λ peut être, dans ces conditions, associée à la transition de Mott métal-isolant.

Le calcul du diagramme de phase se fait par construction de Maxwell à l'aide des équations B.7 et B.8. L'évaluation des grandeurs $J(x)$ et A est déduite de quantités microscopiques à $T=0K$ et $x=1$. En champ nul, on identifie le terme coulombien de B.2, égal à $Z\mathcal{N}_0 J(1)$, à l'énergie totale d'échange-corrélation du liquide $\frac{\mathcal{N}_0}{2} |F_{xc}(\mathcal{N}_0/2)|$. Le terme $J(x)$ utilisé est proportionnel à celui proposé par Kleinman $v_K(x)$ [80] si l'on cherche à établir le diagramme de phase du liquide dans un puits, si bien que l'on peut écrire $J(x) = Bv_K(x) = B\frac{e^2}{\kappa} \frac{\phi(x)}{a_x^{2D}} \left(1 - \exp\left[-\frac{\gamma}{\phi(x)}\right]\right)$, avec $\phi(x) = a_x^{2D} \sqrt{\frac{\mathcal{N}_0 \pi x}{2}}$ et a_x^{2D} rayon de Bohr de l'exciton dans le puits. Quant x tend vers 1, il vient $B = \frac{1}{2Z} \frac{|F_{xc}(\mathcal{N}_0/2)|}{v_K(1)}$.

Le terme cinétique, égal à $\mathcal{N}_0 A$, est identifié à l'énergie cinétique moyenne totale du liquide à deux dimensions $\frac{\mathcal{N}_0}{2} \frac{E_F^e(\mathcal{N}_0/2) + E_F^h(\mathcal{N}_0/2)}{2}$. On obtient donc la relation $A = \frac{1}{2} \frac{E_F^e(\mathcal{N}_0/2) + E_F^h(\mathcal{N}_0/2)}{2}$.

Considérons plus concrètement un puits de silicium d'épaisseur 4.8nm de paramètres de bande $\sigma=1.95$ et $\kappa=0.21$. Les effets de charge image sont négligés et la valeur de γ est prise égale à 7.05. Les énergies et distances caractéristiques sont décrites par le Rydberg et le rayon de Bohr excitoniques $Ry^{2D}=13.38$ meV et $a_x^{2D}=47.2\text{Å}$. Le calcul dans l'approche de Kleinman [80] donne une densité de paires à l'équilibre et à température nulle $n_{\acute{e}q}=1.79 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ et une densité de porteurs $\mathcal{N}_0=3.58 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. L'énergie d'échange-corrélation (terme coulombien), vaut $|F_{xc}(\mathcal{N}_0/2)| \approx 3.68 Ry^{2D}$, soit 49.22 meV. On obtient également $\phi(1) \approx 1.12$, $v_K(1) \approx 29.90$ meV, et $B \approx 0.206$. Le terme cinétique A vaut quant-à lui $0.469 Ry^{2D}$, soit 6.28 meV, ou 72.9K.

Finalement, le terme coulombien s'écrit $J(x) = J\sqrt{x} \left(1 - \exp\left[-\frac{6.30}{\sqrt{x}}\right]\right)$, où $J=71.6K$.

Il est possible d'inclure dans l'expression de l'Hamiltonien B.2 l'effet d'un champ électrique. Si V dénote le potentiel coulombien auquel sont soumis les porteurs, alors l'énergie électrostatique acquise par un porteur de spin S_i sur le site i s'écrit $-eVS_i$. Le terme $mJ(x)Z$ sera remplacé par $mJ(x)Z + eV$ dans les équations précédentes, ce qui permet de calculer l'effet d'un champ électrique sur le diagramme de phase sans toutefois inclure les modifications engendrées par celui-ci sur le terme coulombien.

Il est à noter que ce potentiel peut provenir des charges image dans la barrière.

En effet, le potentiel Φ_{im} créé par une charge image située dans la barrière de constante diélectrique κ_i , en un point situé à une distance z dans le puits de constante diélectrique κ_s s'écrit [73] $\Phi_{im}(z) = \frac{1}{\kappa_s} \frac{\kappa_s - \kappa_i}{\kappa_s + \kappa_i} \frac{e}{2z}$. Si $\kappa_i = \kappa_{SiO_2}=3.9$, $\kappa_s = \kappa_{Si}=11.4$, et $z \approx 2.4\text{nm}$, ce qui correspond physiquement à placer

un porteur au milieu du puits de 4.8nm, alors $\Phi_{im} \approx 13\text{mV}$, potentiel comparable à celui existant entre deux charges au sein du puits.

Annexe C

Photoluminescence des plots nanométriques de silicium à température ambiante

Le confinement spatial des porteurs dans les trois directions de l'espace n'est pas sans rappeler celui à l'oeuvre dans les nanocristaux de silicium. L'impossibilité pour les porteurs de parcourir de grandes distances dans un matériau massif et de rencontrer un centre de recombinaison non radiative peut être à la source d'une augmentation de l'efficacité quantique dans les damiers. Ceci nous amène à étudier les propriétés de luminescence des damiers à haute température.

C.1 Modèle de la luminescence du plasma électron-trou

Avant de s'attacher à décrire les expériences concernant les propriétés de PL des damiers à haute température, il semble utile d'établir un modèle pour la luminescence des plasmas eh à température ambiante. En effet, dans ces cas-là, les porteurs ne sont plus dans la limite quantique et obéissent aux lois de la mécanique classique, invalidant par là même les équations régissant les propriétés de luminescence des systèmes eh aux basses températures. La distribution des états des porteurs ne suit plus la statistique de Fermi-Dirac mais celle de Maxwell-Boltzmann selon laquelle la probabilité de présence d'un électron ou d'un trou sur le niveau d'énergie ϵ pris relativement au bord de bande renormalisée varie comme $\exp[(\mu_{e,h} - \epsilon) / k_B T]$.

Dans cette expression, le potentiel chimique relativement au bord de bande renormalisé s'écrit [59]

$$\mu_{e,h}(n_{e,h}, T) = k_B T \ln \left[\frac{n_{e,h}}{2} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_{e,h}k_B T} \right)^{3/2} \right], \quad (\text{C.1})$$

où n_e et n_h dénotent les densités d'électrons et de trous, égales en vertu de la neutralité électrique, et où $m_e=1.09$ et $m_h=1.15$ sont les masses effectives de densité d'état à température ambiante [106] différentes du cas des basses températures (se référer au tableau 1.1).

L'énergie de renormalisation du gap ne prend pas la forme 2.33 donnée par P. Vashishta et R. K. Kalia [28] car à haute température, les plasmons commencent à être excités (on se souvient que l'énergie de plasmon pour une assemblée de porteurs ayant la densité du liquide eh dans le silicium est de l'ordre de 10meV, soit environ 120K).

M. Rösler *et al* [107] ont proposé des expressions analytiques simples pour l'énergie d'échange et de corrélation d'un plasma eh à température finie dans les domaines de forte dégénérescence (haute densité et basse température) et de non dégénérescence (basse densité, haute température). Nous nous intéresserons au deuxième cas qui est le plus approprié à la description d'un plasma eh à haute température.

Les contributions ΔE_{BGR}^x et ΔE_{BGR}^c relatives à l'échange et à la corrélation dans l'énergie de renormalisation totale s'écrivent en unité du Rydberg excitonique Ry

$$\Delta E_{BGR}^x(r_s, T) = -\frac{A}{\mathcal{T}r_s^3} \text{ et } \Delta E_{BGR}^c = -\frac{4\sqrt{3}\mathcal{T}^{-1/2}r_s^{-2/3}}{1 + B\mathcal{T}^{-1}r_s^{-3/2}}, \text{ avec} \quad (C.2)$$

$$A = 3\frac{g_e^{-1} + \gamma g_h^{-1}}{1 + \gamma} \text{ et } B = \frac{\sqrt{3}\pi}{4} \left(1 + \frac{1 + \sqrt{\gamma}}{\sqrt{2}(1 + \gamma)} \right)$$

Dans C.2, $g_e=6$ et $g_h=2$ sont respectivement les dégénérescences orbitales des électrons et des trous, et $\gamma = m_e^R/m_h^R$, où $m_{e,h}^R = m_{e,h}/g_{e,h}^{2/3}$. Le terme $\mathcal{T} = k_B T/Ry$ est la température réduite en unité de Rydberg excitonique. Les Rydberg Ry et rayon de Bohr a_x excitoniques sont calculés à partir de la masse réduite $\mu = m_e^R m_h^R / (m_e^R + m_h^R)$ suivant $Ry = \mu e^4 / 2\kappa^2 \hbar^2$ et $a_x = \kappa \hbar^2 / \mu e^2$. La distance interparticulaire r_s est exprimée en unité de a_x .

L'application numérique donne pour le silicium à $T=300K$ $Ry=23.74meV$ et $a_x=26.60\text{\AA}$. Les termes d'échange et de corrélation de ΔE_{BGR} , exprimés en meV, prennent la forme

$$\Delta E_{BGR}^x = -\frac{419.3n}{T} \text{ et } \Delta E_{BGR}^c = -\frac{766.7\sqrt{T}}{117.7 + \sqrt{\frac{1}{n}T}} \quad (C.3)$$

où la température thermodynamique T est en Kelvin et la densité de paires n en unité de 10^{18} cm^{-3} .

L'énergie de renormalisation du gap s'obtient par la somme

$$\Delta E_{BGR}(n, T) = \Delta E_{BGR}^x(n, T) + \Delta E_{BGR}^c(n, T). \quad (C.4)$$

La figure C.1(a) donne l'énergie de renormalisation du gap dans l'approche de Rösler et de Vashishta et Kalia à n variable et T constant ou T variable et n constant (l'approximation de Rösler est considérée comme valide pour $n \leq 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ si $T \geq 50K$). A densité constante, cette énergie décroît en valeur

absolue quand T augmente, ce qui trahit une diminution des interactions coulombiennes entre porteurs. On s'attend donc à ce que le plasma eh soit moins lié du fait d'une moins grande énergie de stabilisation d'échange corrélation F_{xc} ⁷⁴.

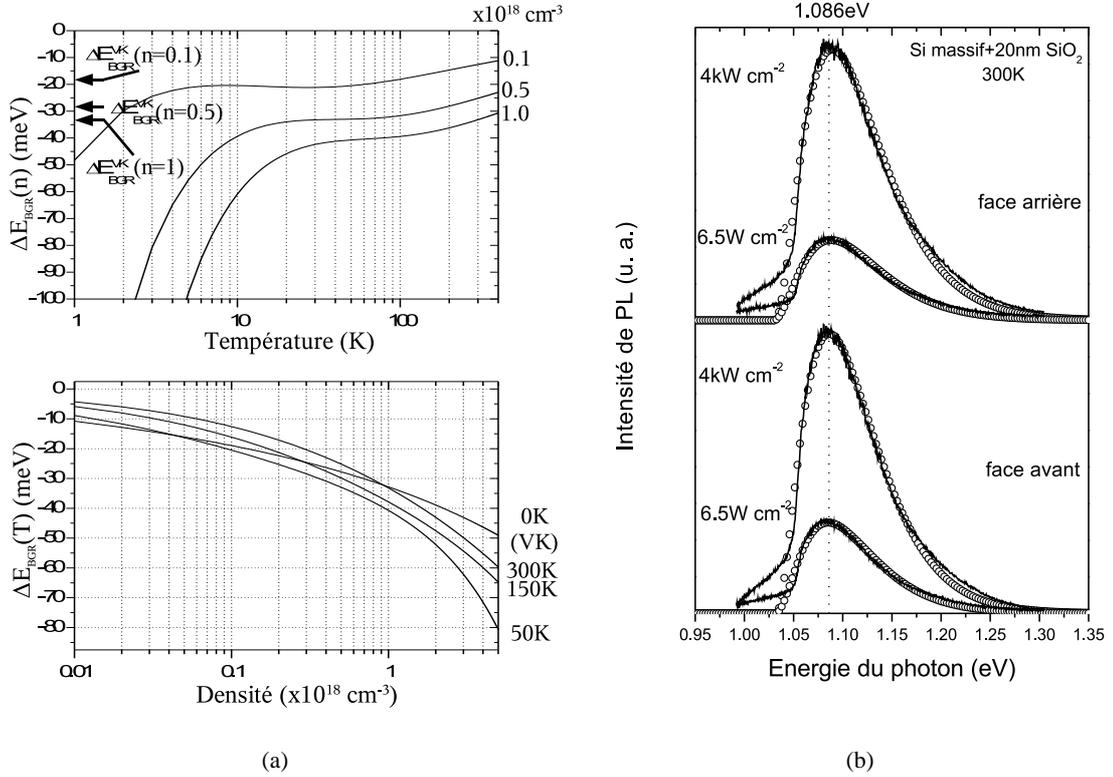


FIG. C.1: (a) En haut : énergie de renormalisation du gap dans l'approche de Rösler en fonction de la température pour différentes densités. Les flèches indiquent la valeur prise par cette énergie à $T=0\text{K}$ dans l'approche de Vashishta et Kalia. En bas : énergie de renormalisation du gap dans les approches de Rösler (température non nulle) et de Vashishta et Kalia (température nulle) en fonction de la densité de paires eh ; (b) Spectres de PL à température ambiante (traits pleins) d'un morceau de plaque de silicium massif ayant 20nm d'oxyde sur la face avant et arrière. Les ronds représentent les résultats des régressions menées sur les spectres (ceux-ci ont été corrigés de la réponse instrumentale).

Le gap renormalisé $E'_{BGR}(n, T)$ est donc égal à

$$E'_{BGR}(n, T) = E_g + \Delta E_{BGR}(n, T) - \hbar\omega_{ph}^{TO/LO}. \quad (\text{C.5})$$

Dans cette expression, l'énergie de bande interdite est prise égale à 1.120eV à $T=300\text{K}$, mais l'on peut prendre en compte les variations de E_g avec T [68]. L'énergie des phonons est prise égale à 59meV car

⁷⁴L'énergie de renormalisation du gap dérive de F_{xc} c'est pourquoi un abaissement de $|\Delta E_{BGR}|$ est synonyme d'une moins grande pente pour F_{xc} . La relation 2.49 valable à $T=0\text{K}$ montre que l'énergie de renormalisation du gap à la densité d'équilibre et l'énergie d'échange-corrélation ont la même monotonie. Supposé vrai dans l'approche de Rösler, ceci va bien dans le sens d'une moins grande énergie d'interaction coulombienne quand la température augmente, rendant le plasma eh moins dense.

	recto	recto	verso	verso
\mathcal{P} (Wcm^{-2})	6.5	$4 \cdot 10^3$	6.5	$4 \cdot 10^3$
n ($\times 10^{18} cm^{-3}$)	0.77	0.68	0.49	0.43
T (K)	308.7	312.7	335.5	337.1

TAB. C.1: Résultats des régressions effectuées sur les spectres de la figure C.1(b) relatifs à la PL à température ambiante du silicium massif oxydé (recto est relatif à la face avant et verso à la face arrière).

celle-ci a été trouvée expérimentalement quasi fixe [68] sur de grandes plages de température.

L'équation de la raie de photoluminescence s'écrit comme le produit de convolution des populations de porteurs eh situés sur les bandes renormalisées de la quantité ΔE_{BGR} (les populations varient ici comme $\sqrt{\epsilon} \exp[(\mu_{e,h} - \epsilon)/k_B T]$)

$$I_{EHP}(h\nu) = I_1 (h\nu - E'_{BGR})^2 \exp[\beta(\mu_e + \mu_h + E'_{BGR} - h\nu)], \quad (C.6)$$

où I_1 est une constante indépendante de la température et de la densité.

La figure C.1(b) compare les spectres de PL à température ambiante d'un échantillon de Si massif ayant un oxyde de 20nm. Deux gammes de densité de puissance ont été utilisées, mais la puissance incidente est la même pour tous les spectres, ce qui nous amène à constater que l'efficacité quantique augmente dans le silicium massif à température ambiante lorsque celui-ci est excité par un faisceau de plus en plus intense. Les résultats des régressions sont donnés dans le tableau C.1.

Les températures expérimentales sont en bon accord avec la température espérée d'environ 300K, les différences pouvant s'expliquer par un échauffement du silicium dû au faisceau laser. Les densités du plasma eh sont légèrement inférieures à la densité critique du liquide eh quand celui-ci se trouve à la transition liquide-plasma, trouvée égale à $0.8 \cdot 10^{18} cm^{-3}$ [9]. Ces valeurs sont également proches de celles trouvées pour le plasma eh à haute température (environ 70K) dans C400#5, de l'ordre de $0.5 \cdot 10^{18} cm^{-3}$ (se référer à la figure 4.4(b)).

La photoluminescence à température ambiante du silicium massif est donc très bien expliquée par des processus de recombinaison radiatives d'un plasma eh dont la densité ne change guère de 30 à 300K.

C.2 Mesures sur les damiers carrés

La partie précédente nous a appris que le silicium est un matériau luminescent à température ambiante lorsque \mathcal{P} est suffisamment intense. Plusieurs auteurs [108] [109] ont rapporté l'observation à température ambiante de la raie de recombinaison du plasma eh dans des structures MOS. Aussi apparaît-il aujourd'hui nécessaire d'étudier toutes les solutions possibles relatives à l'émission à température ambiante du

silicium en vue de les appliquer à l'optoélectronique. Dans cette optique, il a été procédé à l'étude par photoluminescence et à température ambiante des damiers.

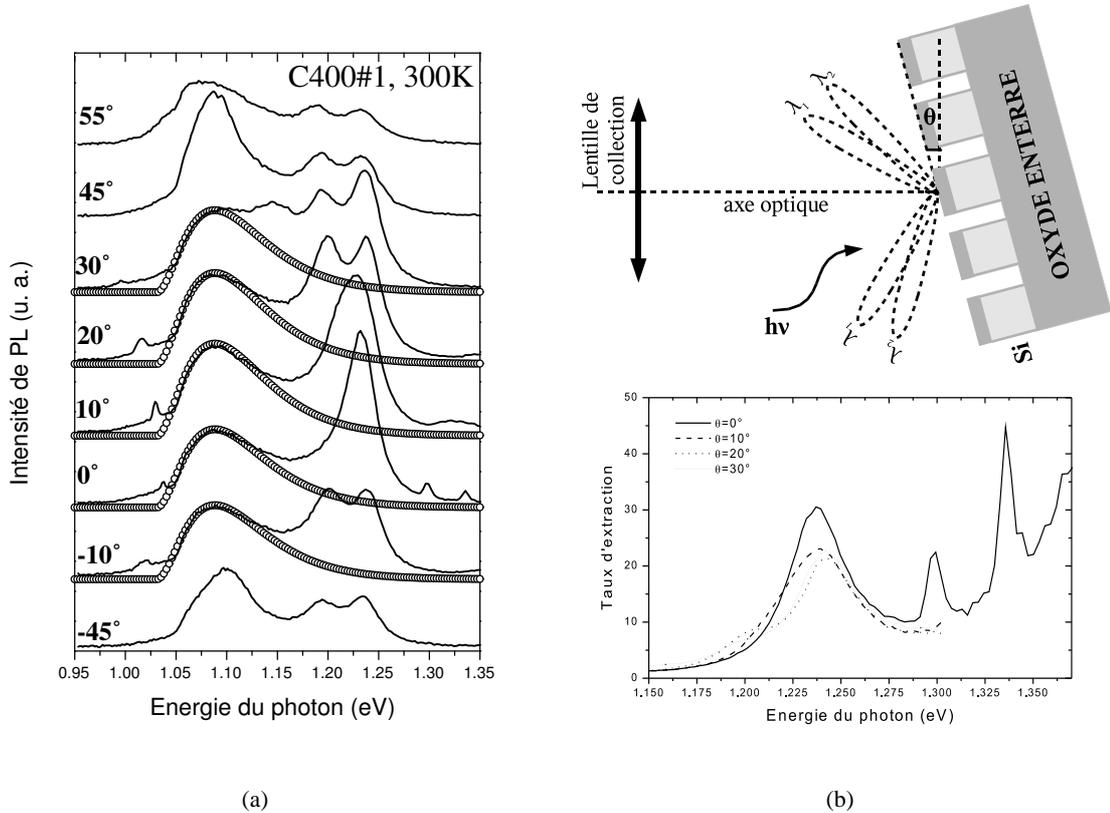


FIG. C.2: (a) Spectres de photoluminescence à température ambiante du damier C400#1 acquis avec une densité de puissance laser $\mathcal{P}=4\text{kW cm}^{-2}$ en fonction de l'angle θ d'inclinaison de l'échantillon par rapport à l'axe optique (voir l'insert). Les courbes en rond symbolisent les raies théoriques d'émission du plasma à température ambiante ; (b) Coefficients d'extractions calculés pour certaines valeurs de θ définis par le rapport entre le signal de l'échantillon et la raie théorique d'émission du plasma e_h à température ambiante.

Une étude systématique des spectres de tous les damiers a été effectuée à $T=300\text{K}$ et $\mathcal{P}=4\text{kW cm}^{-2}$. Tous les échantillons présentent des spectres de photoluminescence de forte intensité, comparable à celle émise à basse température, centrés sur la longueur d'onde d'émission du silicium à température ambiante, à savoir $1.14\mu\text{m}$ (ou 1.087eV). Une «anomalie» a cependant attiré notre attention sur les spectres des damiers de la famille C400. En effet, des raies viennent se superposer à la raie désormais connue de la PL à 300K du silicium. L'intensité de ces raies apparaît dépendre de la position de la normale à l'échantillon par rapport à l'axe optique de la lentille de collection formant un angle $\pi/2 - \theta$. La figure C.2(a) montre les spectres de PL de l'échantillon C400#1 où ce phénomène est le plus marqué. L'apparition et la disparition des raies quand l'échantillon tourne ne peut être interprétée que par l'émission dans des directions préférentielles de l'espace de certaines longueurs d'onde, comme montré dans l'insert de la

figure C.2(b). La présence simultanée de plusieurs raies s'explique par le diamètre fini de la lentille de collection qui intercepte plusieurs cônes d'émission.

Les damiers peuvent être vus comme des cristaux photoniques dans lesquels les trous d'air sont remplacés par les plots de silicium et de silice. Il est montré dans la partie C.3 que les propriétés d'extraction du rayonnement spontané du damier sont très bien expliquées par la théorie des cristaux photoniques. L'origine du rayonnement extrait ne semble pas faire de doute. En effet, le faisceau de pompe n'arrive pas en incidence normale, de sorte que les damiers masquent une proportion du faisceau laser plus importante que le taux de couverture que ceux-ci ont sur tout l'échantillon. Si ϕ dénote l'angle que forme le faisceau avec la normale à l'échantillon, il est facile de calculer la valeur limite de ϕ pour laquelle l'ombrage sera total. Cette valeur sera égale à $\phi_{lim} = \text{Arctan } \epsilon/d_{Si} \approx 34^\circ$ sur la base d'un écartement entre plots de $\epsilon \approx 130\text{nm}$ et d'une hauteur de ceux-ci de $d_{Si} \approx 190\text{nm}$. La configuration prise par le montage expérimental entraîne que l'angle ϕ est déjà pratiquement égal à sa valeur limite lorsque $\theta=0^\circ$. Nous en déduisons que le rayonnement spontané extrait du damier C400#1 provient effectivement des plots et non pas du substrat.

La valeur de l'extraction à une longueur d'onde peut être évaluée ici par le rapport entre le signal enregistré et le spectre théorique d'émission spontanée du matériau à température ambiante. Comme nous ne savons pas dans quelle mesure le rayonnement des plots est exacerbé par le confinement spatial des porteurs, nous prendrons comme signal de référence le spectre spontané calculé émis par le silicium à température ambiante issu du meilleur ajustement avec la partie du spectre expérimental non modulé par les raies extraites⁷⁵. Nous ne prendrons donc pas comme spectre de référence celui émis par le silicium massif (figure C.1(b)). Nous nous contenterons de constater ici que l'intensité intégrée de ces spectres calculés est du même ordre de grandeur que ceux du silicium massif portés en figure C.1(b). La quantité de silicium excité et donc également émetteur dans les damiers est cependant plus faible que dans le cas du silicium massif, ceci tendant à réduire l'intensité des spectres de PL des damiers.

La figure C.2(b) donne la valeur des coefficients d'extraction en fonction de l'énergie du photon pour différentes positions de l'échantillon θ . Ce coefficient atteint au maximum trente.

La figure C.3 donne l'évolution des spectres de PL à température ambiante des damiers de la famille C400 et montre de manière claire que l'épaisseur de silicium influence grandement les propriétés d'extraction des photons générés dans l'échantillon. L'évolution de ces propriétés optiques s'explique en terme de diagramme de bandes du crystal photonique (ceux-ci sont reportés en annexe C.3). Nous sommes amenés à conclure à l'importance cruciale du dimensionnement du motif de base ainsi qu'à sa période. Il est dès lors possible d'imaginer une structure de type damier dont les dimensions sont ajustées.

⁷⁵Nous avons tracé les spectres de PL du plasma eh sur la base d'une densité de $0.2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et d'une température de 330K, valeurs observées dans le silicium massif (voir le tableau C.1).

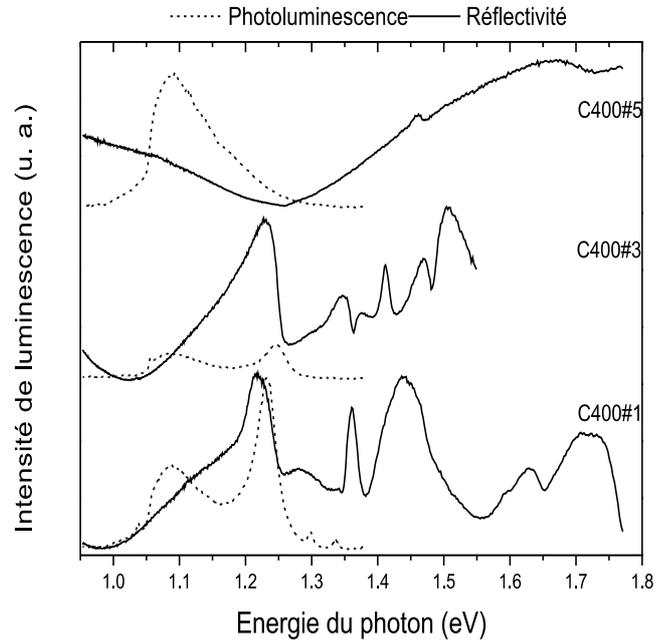


FIG. C.3: Comparaison des spectres de PL des damiers de la famille C400 à température ambiante et $\mathcal{P}=4\text{kW cm}^{-2}$ et des spectres de réflectivité (dans les deux cas $\theta=0$). Pour mémoire, «1», «3» et «5» dénotent respectivement une épaisseur des plots de 190, 150 et 50nm. Tous les spectres ont été corrigés de la réponse instrumentale.

tées de façon à ce que la raie extraite pour $\theta=0^\circ$ dans le cas de C400#1 soit positionnée au maximum du spectre d'émission spontanée du silicium à température ambiante. Sachant aujourd'hui qu'il est possible d'obtenir des coefficients d'extraction de l'ordre de trente à température ambiante, nous pouvons supposer que de tels dispositifs permettraient d'extraire suffisamment de photons à $1.14\mu\text{m}$ pour d'éventuelles applications.

Il est également utile de mentionner la corrélation entre le spectre de réflectivité à la lumière blanche des damiers de la famille C400 et leur spectre de photoluminescence. Ces spectres de réflectivité ont été obtenus pour θ proche de 10° car le faisceau de lumière blanche n'est pas exactement parallèle à l'axe optique de la lentille de collection. Nous voyons sur la figure C.3 que la réflectivité passe par un maximum à l'énergie même où l'extraction est la plus marquée dans les spectres de PL de C400#1 et C400#3. Suivant la même logique, nous constatons que le spectre de réflectivité de C400#5 ne possède pas de maximum aux énergies des photons extraits dans les deux autres échantillons et que dans ce cas aucune augmentation de l'extraction de lumière n'est effectivement observée.

Le calcul du spectre théorique d'émission du silicium à partir de la partie expérimentale non affec-

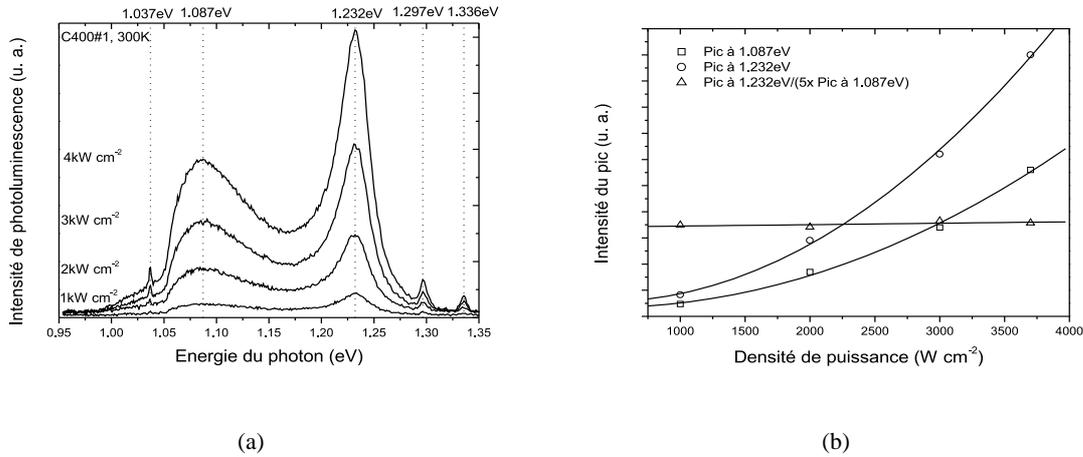


FIG. C.4: (a) Spectres de PL de C400#1 à température ambiante en fonction de la densité de puissance incidente ; (b) Hauteur des raies de PL à 1.087 et 1.232eV en fonction de \mathcal{P} montrant le phénomène de surlinéarité de l'efficacité quantique en fonction de \mathcal{P} (carrés et ronds respectivement). Le rapport de ces deux hauteurs est également reporté (triangles) et demeure constant.

tée par les raies d'extraction dans l'évaluation du taux d'extraction est justifié par le comportement de l'intensité intégrée de la PL des damiers en fonction de la densité de puissance incidente \mathcal{P} . En effet, les figures C.4(a) et C.4(b) montrent que le rendement de photoluminescence est une fonction surlinéaire de \mathcal{P} à température ambiante. Autrement dit, la proportion de recombinaisons radiatives augmente avec la densité de paires. Nous sommes donc amenés à conclure que dans les milieux confinés tels que les damiers l'efficacité quantique à température ambiante sera supérieure à celle du silicium massif pour une même puissance d'excitation⁷⁶.

C.3 Extraction du rayonnement spontané des damiers

Cette partie décrit de manière rapide quelques résultats de simulation concernant les damiers de la famille C400. Ces échantillons possèdent une surface structurée et périodique dont les dimensions des motifs de base permettent de les classer dans la famille des cristaux photoniques. Dans de tels systèmes, les ondes électromagnétiques créées lors de la recombinaison radiative des paires eh voient leurs propriétés de propagation dépendre de leur vecteur d'onde. La relation existant entre ce dernier et l'énergie possible des photons est décrite par le diagramme de bande du cristal photonique tout comme les états

⁷⁶Le mécanisme de photoluminescence du silicium oxydé à température ambiante est très mal compris. Si aux basses températures la décroissance de l'intensité du signal quand T augmente est interprétée comme la signature d'une plus grande proportion de recombinaisons Auger, la réapparition du signal pour $T \approx 150$ K n'en n'est pas moins surprenante. La surlinéarité de l'intensité intégrée en fonction de \mathcal{P} observée sur la figure C.4(b) pourrait être due à la saturation de centres de recombinaison non radiative aux forts \mathcal{P} de sorte que la proportion de recombinaisons radiative augmente plus rapidement que \mathcal{P} .

électroniques dans les semiconducteurs le sont par leur diagramme de bande. En effet, la périodisation de la constante diélectrique a le même effet vis-à-vis de l'onde électromagnétique que la périodisation de la distribution de matière dans un cristal vis-à-vis de la fonction d'onde électronique. Dans le cas optique, l'onde de matière est donc remplacée par l'onde électromagnétique et l'énergie permise pour l'électron est remplacée par l'énergie permise pour le photon se propageant dans le cristal de plots⁷⁷.

Les figures C.5 donnent les diagrammes de bande calculés pour les trois damiers de la famille C400. La grandeur en abscisse correspond à la projection du vecteur d'onde de l'onde dans le plan des plots. Ces ondes sont polarisées quasi-TE, c'est-à-dire que celles-ci ont leur vecteur \mathbf{E} dans le plan des plots et leur vecteur \mathbf{H} normal au plan des plots⁷⁸. La grandeur en ordonnée correspond à l'énergie du photon et est exprimée en unités réduites de a/λ , où a et λ dénotent respectivement le pas du réseau de plots (pris égal à 533nm et constant quel que soit le damier) et la longueur d'onde du photon se propageant dans la structure. Le domaine d'énergie relatif au spectre d'émission spontanée du silicium à température ambiante est ici délimité par les traits en pointillés.

Les diagrammes des damiers C400#1 et C400#3 présentent une bande interdite photonique (zone hachurée sur les figures C.5) correspondant aux énergies interdites aux photons, à la différence de celui de C400#5⁷⁹. D'autre part, nous constatons que le domaine d'énergie relatif au spectre d'émission du silicium coupe des zones du diagramme de bande où les courbes de dispersion sont plates au point Γ . Ce point correspond aux ondes dont la projection dans le plan du vecteur d'onde est nulle et qui sont de plus contenues dans le cône de lumière⁸⁰. La vitesse de groupe du photon étant égale à la pente de la bande, nous sommes amenés à conclure que les photons émis au point Γ dans nos échantillons, particulièrement C400#1 et C400#3, sont ralentis (on parle alors de «bandes plates» ou de «photons lents»). Ceux-ci sont alors extraits à la verticale du plan de plots, et ce d'autant mieux que la densité d'états de modes optiques en centre de zone de Brillouin est grande (la densité d'états est d'autant plus grande que la pente de la bande est faible).

Les photons extraits ont donc l'énergie donnée par la bande plate en Γ .

⁷⁷L'analogie entre ces deux cas est totale car la longueur d'onde thermique de l'électron à $T=300\text{K}$ est de l'ordre de grandeur du paramètre de maille cristalline, tout comme la longueur d'onde d'émission des photons de recombinaison au gap du silicium qui est de l'ordre de grandeur du pas du réseau de plot.

⁷⁸Les calculs effectués ici sont dits «2D» car il ne prennent pas en compte la périodisation de l'échantillon suivant la profondeur de la figure C.6(a). Les plots sont en fait traités comme des tiges.

⁷⁹L'indice effectif n_{eff} «vu» par les ondes électromagnétiques se propageant dans le plan du damier dépend de l'épaisseur de la couche de silicium l_z^{Si} et tend vers la valeur de l'air lorsque l_z^{Si} tend vers zéro. L'énergie de bande interdite photonique est d'autant plus faible que l'écart $n_{eff} - n_{air}$ est petit, ce qui explique qu'aucune bande interdite n'apparaisse dans le diagramme de bande de C400#5 en figure C.5(c).

⁸⁰Le cône de lumière correspond au cône dessiné par les angles limites de diffraction dans lequel des ondes créées dans le cristal photonique peuvent s'échapper, les autres ondes étant guidées dans le plan du fait de la différence d'indice entre l'air et le silicium.

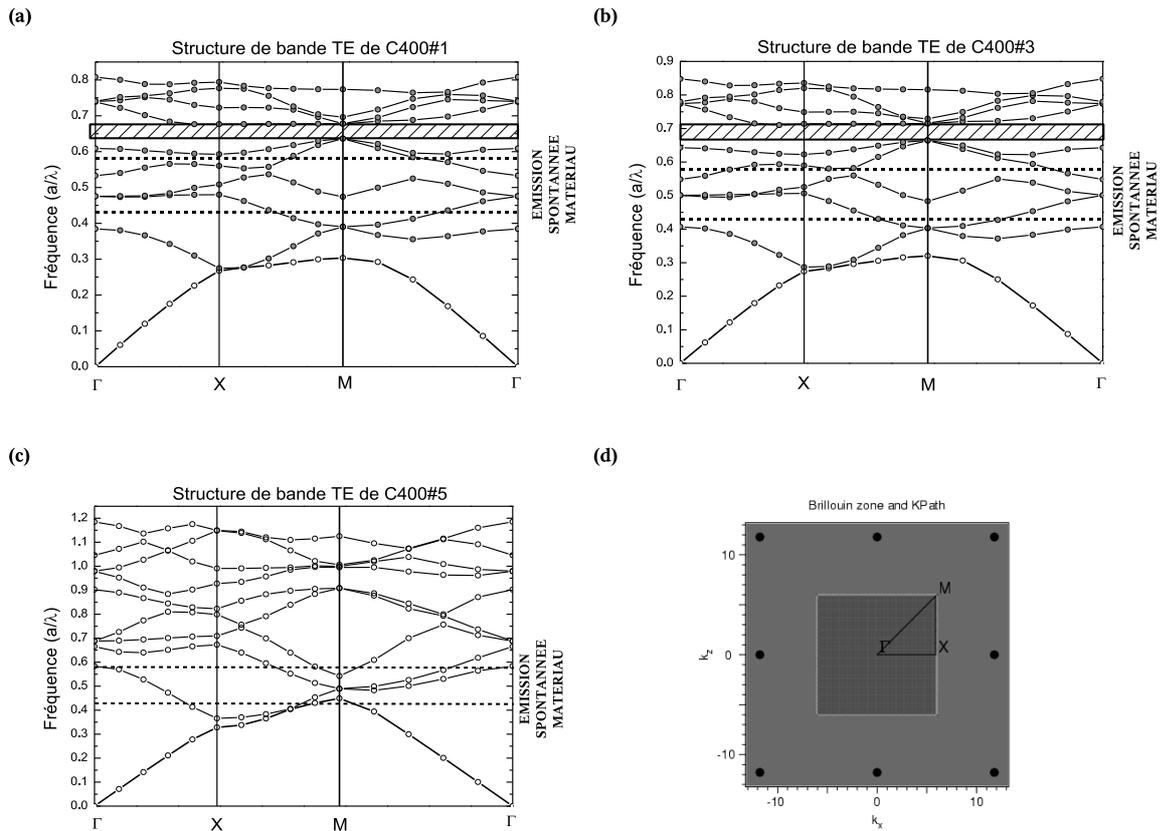


FIG. C.5: Diagrammes de bande des damiers pour une polarisation TE des ondes (champ électrique dans le plan) dans les cas (a) C400#1 ; (b) C400#3 ; (c) C400#5 ; (d) représente le schéma de la zone de Brillouin. Les zones hachurées sur a et b symbolisent la bande interdite photonique.

Il est possible de calculer la distribution du champ électrique dans l'espace lorsque le régime permanent est établi. Les figures C.6 donnent ces différentes distributions pour des damiers de type C400#1 (épaisseur des plots 190nm, carré de côté 400nm et espacement 130nm) pourvus d'oxyde enterré d'épaisseur variable. Ce calcul a été effectué à l'énergie du photon à laquelle la transmission du rayonnement dans le plan et perpendiculairement au plan est maximum. Pour se faire, une source ponctuelle et monochromatique émettant des ondes sphériques est placée au milieu du plot central. Les figures C.7(a) et C.7(b) permettent de situer cette énergie dans le cas de C400#1 à 1.23eV qui est l'énergie à laquelle l'extraction de lumière est maximum. Les spectres de transmission sur les figures C.6 sont d'ailleurs très piqués, ce qui va bien dans le sens de l'apparition dans les spectres de PL de raies discrètes (ce pic rend compte de la bande plate en Γ auquel est associé un mode à longue durée de vie).

Le champ calculé en régime permanent pour le damier C400#1 (figure C.6(d)) montre que celui-ci n'est pas isotrope. En effet, nous pouvons voir notamment que peu de photons traversent le substrat ou fuient dans l'oxyde et que la majorité d'entre eux sont extraits dans l'air suivant des lobes d'émission

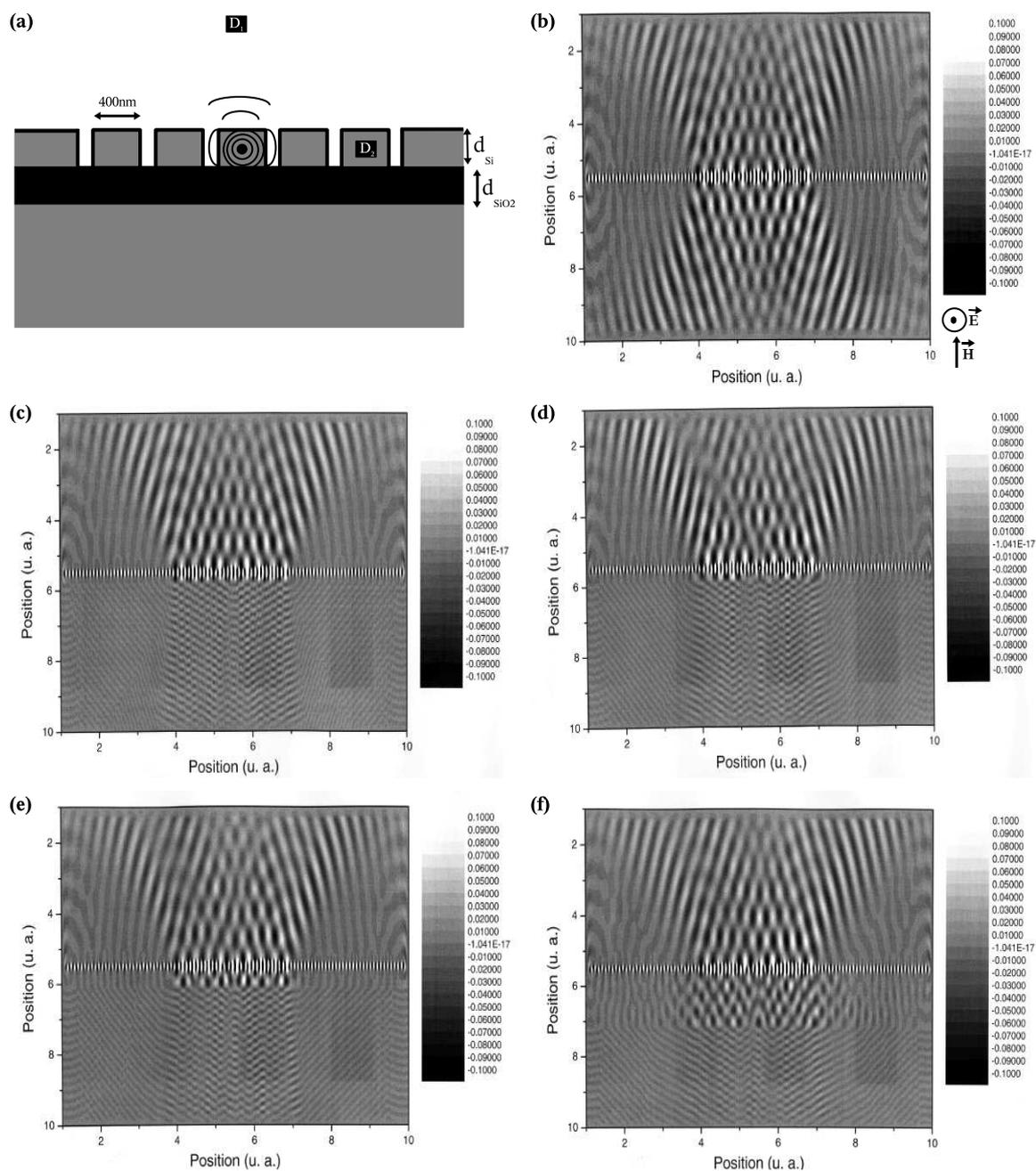


FIG. C.6: (a) Schéma donnant la géométrie de l'échantillon. Dans le cas étudié ici, $d_{Si}=190\text{nm}$ et d_{SiO_2} est variable ; (b) $d_{SiO_2}=0\text{nm}$; (c) $d_{SiO_2}=300\text{nm}$; (d) $d_{SiO_2}=400\text{nm}$; (e) $d_{SiO_2}=700\text{nm}$; (f) $d_{SiO_2}=2000\text{nm}$. Chaque simulation est effectuée en incluant 20 périodes de plot dans le plan. Un film continu de SOI est alors adjoint au bord de ce réseau. Les dimensions réelles des figures sont de $30\mu\text{m}$ en largeur et de $10\mu\text{m}$ en hauteur.

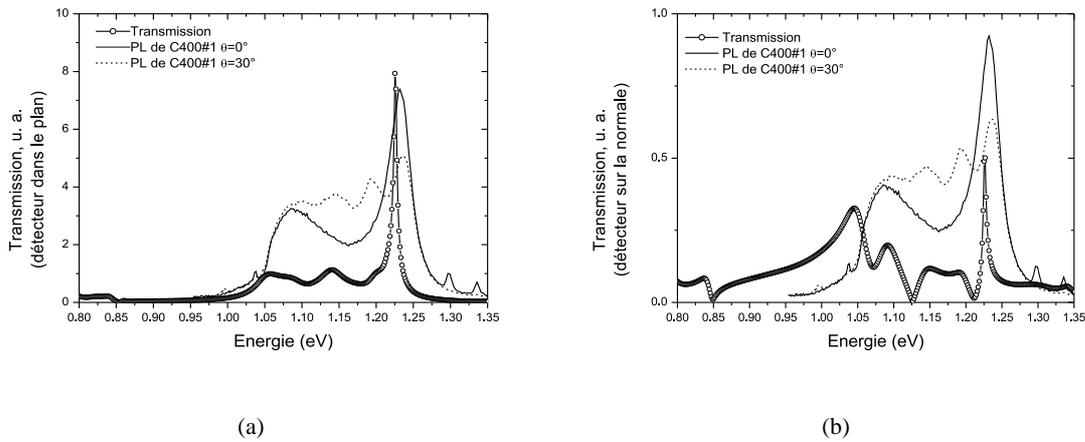


FIG. C.7: (a) Coefficient de transmission dans le plan calculé lorsqu’une source blanche émettant des ondes sphériques est placée au centre d’un plot et qu’un détecteur est placé dans un autre plot de la même rangée ; (b) coefficient de transmission à la verticale du plan lorsque le détecteur est placé à la verticale de la surface structurée et de l’émetteur. Les configurations des détecteurs sont portées en figure C.6(a).

que nous avons mis en évidence expérimentalement. Ce résultat est étonnant puisque l’amplitude du désaccord de constante diélectrique entre le milieu émetteur (le silicium) et le milieu extérieur (l’air dans le cas de l’interface supérieur ou la silice dans le cas de l’interface inférieur) influe grandement sur la capacité d’un photon à sortir de son milieu originel. Dans notre cas, le désaccord le plus grand est calculé pour l’interface air-silicium, ce qui devrait donner lieu à une faible extraction dans ce sens. Les simulations reportées sur les figures C.7 montrent que plus l’épaisseur d’oxyde enterré d_{SiO_2} est grande, et plus l’extraction dans ce milieu est importante, attestant peut-être d’un phénomène d’interférence constructives ou destructives entre les deux interfaces de la couche.

Bien que non fabriqués à cette fin, les échantillons examinés dans cette annexe possèdent de remarquables propriétés de photoluminescence à température ambiante associées à une extraction importante dans le plan normal. Il ne va pas sans dire que l’optimisation des dimensions de telles structures pourrait conduire à l’obtention de dispositifs en silicium émetteurs de rayonnement à $1.14\mu m$ à température ambiante totalement compatibles avec les technologies MOS, en particulier la lithographie optique qui permet aujourd’hui de réaliser facilement des objets dont les dimensions avoisinent les 150nm.

Annexe D

Energie d'un plasma électron trou et énergie de liaison d'un exciton dans des puits de SOI d'épaisseur variable à température nulle

Les équations permettant de calculer les énergies de liaison de l'exciton et du plasma eh dans les puits de SOI sont issues des deux articles de D. A. Kleinman [83] [80]. La bande de conduction est supposée dégénérée g fois (bien que l'énergie de confinement quantique ait levé la dégénérescence d'un certain nombre de bandes suivant la direction d'amincissement du puits). Les vallées sont supposées anisotropes avec deux masses dans le plan du puits $m_x, m_y \leq m_x$ donnant comme masse de l'électron $m_e = \sqrt{m_x m_y}$. La bande de trous est non dégénérée et isotrope avec une masse m_h .

D.1 Energie d'un plasma électron trou à température nulle dans des puits de SOI d'épaisseur variable

Dans l'approche de Kleinman, le potentiel coulombien écranté entre deux porteurs $v(r)$ est posé égal à

$$v(r) = \pm \frac{e^2}{\epsilon} \frac{1 - \exp[-\gamma r]}{r}, \quad (\text{D.1})$$

où ϵ est la constante diélectrique du matériau constituant le puits ($\epsilon=11.4$ pour le silicium) et $\gamma = \gamma(l_z)$ une fonction dépendant de l'épaisseur donnant la distance caractéristique d'écrantage de l'interaction

coulombienne. Les niveaux de Fermi E_{Fe} et E_{Fh} s'écrivent

$$E_{Fe} = \frac{\pi\hbar^2 n}{gm_e} \text{ et } E_{Fh} = \frac{\pi\hbar^2 n}{m_h}, \quad (\text{D.2})$$

où n est la densité bidimensionnelle de paires eh. Cette densité peut s'écrire en fonction de la distance interparticulaire r_s ⁸¹ comme

$$r_s = (\pi n)^{-1/2}. \quad (\text{D.3})$$

Afin d'alléger les calculs, il est commode d'exprimer les énergies et les distances en terme de Rydberg E_x^{2D} et de rayon de Bohr a_x^{2D} excitoniques calculés à partir du jeu de masse propre au puits étudié

$$\begin{aligned} E_x^{2D} &= \frac{e^2}{2\epsilon a_x^{2D}}, \\ a_x^{2D} &= \frac{\epsilon\hbar^2}{e^2} \left[m_h^{-1} + \frac{m_x^{-1} + m_y^{-1}}{2} \right]. \end{aligned} \quad (\text{D.4})$$

Il est aussi utile d'introduire le rapport σ des masses électron trou et le paramètre d'anisotropie κ de la bande d'électrons

$$\sigma = \frac{m_e}{m_h} \text{ et } \kappa = \frac{m_x}{m_y} \leq 1. \quad (\text{D.5})$$

En utilisant les unités d'énergie définies en D.4, l'énergie cinétique moyenne par paire E_{cin} égale à $(E_{Fe} + E_{Fh})/2$ devient

$$E_{cin} = \frac{1 + (g\sigma)^{-1}}{1 + (\kappa^{-1/2} + \kappa^{1/2})/2\sigma r_s^2}. \quad (\text{D.6})$$

Pour les trous, la structure de bande isotrope permet de trouver l'énergie d'échange E_X^h par la sommation (se référer à la section 2.4.2 sur l'énergie de Hartree Fock d'un gaz d'électrons à trois dimensions)

$$E_X^h = \frac{1}{n(2\pi)^4} \int \int_F v(|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|) d\mathbf{k}d\mathbf{k}', \quad (\text{D.7})$$

où \mathbf{k} et \mathbf{k}' sont inclus dans le cercle de Fermi et $v(\mathbf{k})$ est la transformée de Fourier du potentiel coulombien D.1

$$\begin{aligned} v(\mathbf{k}) &= \int v(\mathbf{r}) \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] \\ &= 4\pi \left[k^{-1} - (k^2 + \gamma^2)^{-1/2} \right] \geq 0, \end{aligned} \quad (\text{D.8})$$

l'intégration se faisant dans le plan du puits. A partir de D.7 et D.8, l'énergie d'échange par trou s'écrit

$$E_X^h = -\frac{8\sqrt{2}}{3\pi} \frac{1 - I(p_h)}{r_s}, \quad (\text{D.9})$$

⁸¹Le terme «particule» désigne ici une paire électron trou.

où $p_h = \gamma/f_h$, f_h étant le module du vecteur d'onde de Fermi des trous (dénnoté aussi k_F^h), et $I(p)$ est la fonction

$$I(p) = \frac{3}{8} \int_0^\pi (1 + \cos \phi) \left[(p^2 + 2 - 2 \cos \phi)^{1/2} - p \right] d\phi. \quad (\text{D.10})$$

L'information sur l'épaisseur l_z est contenue dans $I(p)$.

L'énergie d'échange par électron se calcule de la même façon que celle des trous, sauf que l'on doit remplacer n par n/g et que la surface de Fermi n'est plus un cercle mais une ellipse (dans le cas où $\kappa \neq 1$). Après quelques calculs, Kleinman arrive à l'expression

$$\begin{aligned} E_X^e &= -\frac{8\sqrt{2}}{3\pi} \frac{[1 - I(p_e)] \Phi(\kappa)}{r_s \sqrt{g}}, \text{ où} \\ p_e &= \gamma/f_e \\ \Phi(\kappa) &= \frac{2}{\pi} \kappa^{1/4} K(1 - \kappa), \text{ avec} \\ K(1 - \kappa) &= \frac{1}{4} \int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{\sqrt{\sin^2 \theta + \kappa \cos^2 \theta}}. \end{aligned} \quad (\text{D.11})$$

L'énergie d'échange E_X par paire eh s'écrit $E_X = E_X^e + E_X^h$.

Le calcul de l'énergie de corrélation par paire eh est plus compliqué. L'énergie de corrélation *par particule* E_C dans un gaz d'électrons libres a été donnée par Hubbard [110]

$$E_C = -\frac{1}{4\pi n} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^2} \int \hbar d\omega \{ \text{signe}(\Sigma) \frac{\Sigma_0}{\Sigma} \tan^{-1} \left(\frac{|\Sigma|}{1-A} \right) - \Sigma_0 \}, \quad (\text{D.12})$$

où $0 \leq \tan^{-1}(x) < \pi$ et

$$\Sigma(\mathbf{k}, \omega) = [1 - h(k)] \Sigma_0(\mathbf{k}, \omega), \quad (\text{D.13})$$

$$A(\mathbf{k}, \omega) = A_0(\mathbf{k}, \omega) \Sigma(\mathbf{k}, \omega) / \Sigma_0(\mathbf{k}, \omega), \text{ avec} \quad (\text{D.14})$$

$$h(k) = \frac{v \left((k^2 + f^2)^{1/2} \right)}{2v(k)}. \quad (\text{D.15})$$

Pour le cas tridimensionnel d'un gaz d'électrons dans un métal (analogue à celui d'un gaz d'électrons dans un semiconducteur monovallée), la transformée de Fourier du potentiel coulombien prend la forme bien connue $v(k) = 4\pi e^2 / \epsilon k^2$, si bien que $h(k) = \frac{1}{2} \frac{k^2}{k^2 + f^2}$. Pour le cas bidimensionnel $h(k)$ se calcule à partir de D.8. Dans D.14 et D.15 A_0 et Σ_0 sont respectivement la partie réelle et imaginaire de la polarisabilité RPA [111] π^{RPA} . La constante dielectrique ϵ^{RPA} est liée à A_0 et Σ_0 par $\epsilon^{RPA} = 1 - \pi^{RPA}$, si bien que l'énergie de corrélation *par paire dans un semiconducteur multivallée* s'évalue en considérant que $\epsilon(\mathbf{k}, \omega) = 1 - [\pi^e(\mathbf{k}, \omega) + \pi^h(\mathbf{k}, \omega)]$. Les parties réelle et imaginaire totales seront la somme de deux contributions, l'une d'électrons, l'autre de trous.

La partie réelle totale et la partie imaginaire totale de la polarisabilité seront

$$\begin{aligned}\Sigma_0 &= \Sigma_0^e + \Sigma_0^h, \text{ avec } \Sigma_0^e = \Sigma_0^{e1} + \dots + \Sigma_0^{eg}, \\ A_0 &= A_0^e + A_0^h, \text{ avec } A_0^e = A_0^{e1} + \dots + A_0^{eg},\end{aligned}\quad (\text{D.16})$$

où g est la dégénérescence orbitale des électrons, celle des trous étant de un.

Le terme total Σ prend en compte la dégénérescence des bandes ainsi que la présence de deux types de porteurs. W. F. Brinkman et T. M. Rice font l'approximation que

$$\Sigma(\mathbf{k}, \omega) = \left[1 - \frac{h^e(k)}{g^e + g^h}\right] \Sigma_0^e(\mathbf{k}, \omega) + \left[1 - \frac{h^h(k)}{g^e + g^h}\right] \Sigma_0^h(\mathbf{k}, \omega), \quad (\text{D.17})$$

ce qui revient à sommer les contributions de chaque vallée eh dans la polarisabilité totale. Dans D.17, f_e et f_h sont respectivement utilisés dans les expressions de h^e et h^h .

Y. Kuramoto [81] donne l'expression analytique de ces parties réelle et imaginaire pour des porteurs de masse m , évoluant dans un milieu bidimensionnel, ayant une relation de dispersion parabolique et isotrope à température nulle

$$\begin{aligned}\Sigma_0(\mathbf{k}, \omega) &= \frac{mv(k)}{\pi\hbar^2} s(x, y) \\ A_0(\mathbf{k}, \omega) &= \frac{mv(k)}{\pi\hbar^2} a(x, y),\end{aligned}\quad (\text{D.18})$$

dans le cas où $v(k)$ est exprimé en unités du système international. Si l'on utilise l'expression D.8 de $v(k)$, écrite en unités de Rydberg et de rayon de Bohr excitoniques (équation D.4), on obtient

$$\begin{aligned}\Sigma_0^e(\mathbf{k}, \omega) &= \frac{v(k)s(x,y)}{2\pi} \left[\sigma + \frac{1}{2} \left(\sqrt{\sigma} + \frac{1}{\sqrt{\sigma}} \right) \right], \quad A_0^e(\mathbf{k}, \omega) = \frac{v(k)s(x,y)}{2\pi} \left[\sigma + \frac{1}{2} \left(\sqrt{\sigma} + \frac{1}{\sqrt{\sigma}} \right) \right], \\ \Sigma_0^h(\mathbf{k}, \omega) &= \frac{v(k)s(x,y)}{2\pi} \left[\sigma + \frac{1}{2\sigma} \left(\sqrt{\sigma} + \frac{1}{\sqrt{\sigma}} \right) \right], \quad A_0^h(\mathbf{k}, \omega) = \frac{v(k)s(x,y)}{2\pi} \left[\sigma + \frac{1}{2\sigma} \left(\sqrt{\sigma} + \frac{1}{\sqrt{\sigma}} \right) \right],\end{aligned}\quad (\text{D.19})$$

où les exposants e et h dénotent l'utilisation de la masse des électrons ou des trous. Dans les expressions D.19 ci-dessus, les fonctions s et a s'écrivent

$$\begin{aligned}s(x, y) &= \frac{\sqrt{1 - \left(\frac{y+x^2}{2x}\right)^2} - \sqrt{1 - \left(\frac{y-x^2}{2x}\right)^2}}{x}, \\ a(x, y) &= \frac{y+x^2}{2x^2} \sqrt{1 - \left(\frac{2x}{y+x^2}\right)^2} - \frac{y-x^2}{2x^2} \sqrt{1 - \left(\frac{2x}{y-x^2}\right)^2} - 1,\end{aligned}\quad (\text{D.20})$$

où $x = k/f$ et $y = 2m\omega/\hbar f^2$. Dans cette expression, les termes du type \sqrt{x} sont nuls si $x < 0$.

En posant que $t_{\pm} = (y \pm x^2) / 2x$, on obtient

$$\begin{aligned}
 y &= t_+^2 - t_-^2, \\
 x &= t_+ - t_- \\
 s(t_+, t_-) &= \frac{\sqrt{1-t_+^2} - \sqrt{1-t_-^2}}{t_+ - t_-} \\
 a(t_+, t_-) &= \frac{t_+}{t_+ - t_-} \sqrt{1 - \frac{1}{t_+^2}} - \frac{t_-}{t_+ - t_-} \sqrt{1 - \frac{1}{t_-^2}} - 1.
 \end{aligned} \tag{D.21}$$

Pour les bandes d'électron de paramètre d'anisotropie différent de un, la polarisabilité $A_0^e + i\Sigma_0^e$ est aussi une fonction dépendant de l'orientation θ dans l'espace du vecteur \mathbf{k} . Kleinman pose

$$\begin{aligned}
 t_{\pm}^{e_i} &= \frac{\sqrt{g}}{2u_i} [t_+ (\sigma \pm u_i^2) + t_- (\sigma \mp u_i^2)], \text{ où} \\
 u_i &= u(\theta - \theta_i) = \sqrt{\frac{1}{\sqrt{\kappa}} \cos^2[\theta - \theta_i] + \sqrt{\kappa} \sin^2[\theta - \theta_i]},
 \end{aligned} \tag{D.22}$$

où θ_i est la direction de l'axe principal de la $i^{\text{ème}}$ vallée.

Nous avons également la relation $k_{e_i, h} = (t_+^{e_i, h} - t_-^{e_i, h}) f_{e_i, h}$ qui permet d'écrire h^e et h^h en fonction de t_+ et t_- . Finalement, connaissant s et a exprimées en fonction de t_+ et t_- , il est possible d'exprimer Σ_0^e et Σ_0^h respectivement en fonction de t_+ , t_- , θ et de t_+ , t_- .

L'énergie de corrélation E_C par paire s'écrit après quelques calculs

$$\begin{aligned}
 E_C &= -\frac{2}{\pi r_s [1 + (\kappa^{-1/2} + \kappa^{1/2}) / 2\sigma]} \int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{2\pi} \int_0^{\infty} dt_+ \int_{-t_+}^{t_+} dt_- (t_+ - t_-)^2 \times \\
 &\quad \{ \text{signe} [\Sigma(t_+, t_-, \theta)] \frac{\Sigma_0(t_+, t_-, \theta)}{\Sigma(t_+, t_-, \theta)} \tan^{-1} \left[\frac{|\Sigma(t_+, t_-, \theta)|}{1 - A(t_+, t_-, \theta)} \right] - \Sigma_0(t_+, t_-, \theta) \} \tag{D.23}
 \end{aligned}$$

Dans le cas où $\kappa = 1$, l'énergie de corrélation ne varie pas quelle que soit la valeur de θ_i . Ceci provient de l'indépendance de $\Sigma_0^{e_1}$ et $\Sigma_0^{e_2}$ vis-à-vis de κ . De plus ces deux dernières valeurs sont égales si bien que l'on peut poser dans ce cas $\Sigma_0^e = 2\Sigma_0^{e_1}$. Les remarques précédentes valent également pour $A_0^{e_1}$ et $A_0^{e_2}$. Dans le deuxième cas où $\kappa=0.21$, nous avons pris $\theta_1 = -\theta_2 = \pi/2$, ce qui entraîne que $u_1 = u_2$, de sorte que l'on a également $\Sigma_0^e = 2\Sigma_0^{e_1}$ et $A_0^e = 2A_0^{e_1}$.

Les intégrales de D.23 sont calculées numériquement par méthode d'intégration de Gauss-Legendre à l'ordre 12. Le tableau D.1 donne les abscisses x_i et poids ω_i utilisés dans les intégrations effectuées suivant l'équation 3.3. L'intégrale sur t_+ de 0 à $+\infty$ est calculée en séparant le domaine d'intégration en deux : de 0 à 1 en posant $t_+ \rightarrow t_+$, et de 1 à $+\infty$ en posant $t_+ \rightarrow 1/t_+$.

Pour une épaisseur donnée, l'énergie de corrélation, ainsi que toutes les autres énergies du liquide, sont calculées pour r_s de 0.4 à 2, avec un incrément de 0.02. Ces courbes $E(r_s)$ sont enfin calculées pour

n=12		n=16	
$\pm x_i$	ω_i	$\pm x_i$	ω_i
		0.095012509837637440185	0.189450610455068496285
0.125233408511469	0.249147045813403	0.281603550779258913230	0.182603415044923588867
0.367831498998180	0.233492536538355	0.458016777657227386342	0.169156519395002538189
0.587317954286617	0.203167426723066	0.617876244402643748447	0.149595988816576732081
0.769902674194305	0.160078328543346	0.755404408355003033895	0.124628971255533872052
0.904117256370475	0.106939325995318	0.865631202387831743880	0.095158511682492784810
0.981560634246719	0.047175336386512	0.944575023073232576078	0.062253523938647892863
		0.9894000934991649932596	0.027152459411754094852

TAB. D.1: Abscisses x_i et poids ω_i utilisés dans la méthode d'intégration de Gauss-Legendre [112].

des épaisseurs allant de 2nm à 21nm (sans prendre en compte les charges images), et de 5nm à 21nm (en prenant en compte les charges image). L'incrément d'épaisseur est de 0.4nm.

Enfin, la dérivée nécessaire au calcul de l'énergie de renormalisation du gap $\Delta E_{BGR}(r_s)$ est calculée numériquement à partir de la donnée de $f(r_s) = E_X(r_s) + E_C(r_s)$. On pose

$$\Delta E_{BGR}(r_s, dr_s) = f(r_s) - \frac{r_s}{2} \frac{f(r_s + dr_s) - f(r_s)}{dr_s}, \quad (\text{D.24})$$

où $dr_s \approx 10^{-4}$ est suffisamment petit pour que la valeur de la dérivée ne change plus lorsque dr_s diminue. La fonction f aura auparavant été définie pour tout r_s par la fonction mathematica interpolation qui calcule $f(r_s)$ en tout point par la donnée des points calculés.

D.2 Calcul de l'énergie de liaison d'un exciton dans des puits de SOI d'épaisseur variable.

Il est possible de calculer numériquement l'énergie de liaison d'un exciton dans des puits d'épaisseur variable connaissant le potentiel coulombien écranté D.1. Kleinman [80] pose que la fonction d'onde de l'exciton est de la forme

$$\Psi[x, y] = \sqrt{\frac{2}{\pi b_1 b_2}} \exp \left[-\sqrt{\left(\frac{x}{b_1}\right)^2 + \left(\frac{y}{b_2}\right)^2} \right], \quad (\text{D.25})$$

où b_1 et b_2 sont des paramètres variationnels. La minimisation de $\langle \Psi | H_{EX} | \Psi \rangle$, où H_{EX} est l'Hamiltonien de l'exciton, par rapport à b_1 et b_2 permet de trouver le système d'équation

$$\begin{aligned} \frac{\xi^3}{(1 + \xi/2)^2} &= \frac{2\gamma\alpha(d)}{\Phi(d^2)}, \\ \alpha(d) &= \frac{1}{d} + \frac{a}{2} \left(d - \frac{1}{d} \right), \\ \xi &= \gamma b, \end{aligned} \quad (\text{D.26})$$

où Φ est donné par D.12, $d = \frac{b_2}{b_1} \leq 1$, $b = \sqrt{b_1 b_2}$ et $a = \frac{1 + \kappa^{-1/2}/\sigma}{1 + (\kappa^{-1/2} + \kappa^{1/2})/2\sigma}$.

Pour un γ donné, c'est-à-dire pour une épaisseur donnée, la fonction $\xi(d)$ est calculée numériquement pour $d \in [0, 1]$. L'énergie de liaison de l'exciton B_x^{2D} est donnée, en unité de E_x^{2D} par le minimum de

$$B_x^{2D}(d) = \frac{\alpha(d)\gamma^2}{\xi^2} \left[1 - 4\sqrt{\frac{\xi\Phi(d^2)}{2\alpha(d)\gamma}} \right]. \quad (\text{D.27})$$

En pratique, ce minimum est atteint pour $d \approx 1$, quelle que soit la valeur du paramètre d'anisotropie κ . Une conséquence est que la fonction d'onde excitonique est à symétrie cylindrique ($b_1 = b_2$), et que κ ne change pratiquement pas l'énergie de liaison de l'exciton pour une épaisseur donnée. Il est dès lors possible de calculer numériquement B_x^{2D} en fonction de l'épaisseur par la donnée de $\gamma(l_z)$ obtenue par relation d'échelle (voir la partie 6.2.1.0).

Dans le cas des très faibles épaisseurs, γ tend vers l'infini. De la sorte, sous la condition que $d = 1$, $\alpha(d=1) = 1$, et $\Phi(d^2) = 1$, nous obtenons à partir de D.26 $\lim_{\gamma \rightarrow \infty} \xi = \infty$ et $\lim_{\xi \rightarrow \infty} b = \lim_{\xi \rightarrow \infty} 2 \left(\frac{1 + \xi/2}{\xi} \right)^2 = \frac{1}{2}$. Par conséquent, $\lim_{l_z \rightarrow 0} B_x^{2D}(d=1) = -4E_x^{2D}$. La fonction d'onde de l'exciton à symétrie cylindrique est $\Psi(r) = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \exp[-2r]$, qui est un résultat bien connu [81].

Les calculs précédents peuvent être simplifiés considérablement pour inclure l'effet de charges image dans le potentiel coulombien. Nous avons vu que l'anisotropie des bandes d'électron n'a pas d'importance sur le calcul de l'énergie de liaison de l'exciton. Dans le cas où $\kappa=1$, nous avons [83], à partir de D.26

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{\xi^3}{2(1 + \xi/2)^2}, \\ E_x^{2D} &= \frac{2\gamma}{1 + \xi/2} - \frac{\gamma^2}{\xi^2}. \end{aligned} \quad (\text{D.28})$$

Connaissant l'énergie de liaison de l'exciton dans l'approche de Keldysh [86] [87], nous pouvons donc évaluer cette dernière grandeur, fonction de l_z , et E_x^{2D} donnée par D.28. Il suffit par la suite de résoudre le système de deux équations à deux inconnues D.28 ci-dessus pour trouver la loi de variation de $\gamma(l_z)$ dans le cadre de l'inclusion de l'effet des charges image.

Liste des tableaux

1.1	Valeurs des masses des porteurs en bord de bande dans le silicium massif.	9
1.2	Energies de liaison de l'exciton et rayon de Bohr pour le silicium massif. Les valeurs correspondant aux équations 1.3 et 1.4 sont nommées E_x et a_{x0} respectivement. Les autres valeurs mentionnées viennent d'un calcul plus complet prenant en compte l'anisotropie des masses [13].	11
2.1	Variables du liquide eh à l'état fondamental. Toutes les énergies sont en meV, les densités en unité de 10^{18} cm^{-3} et les distances particulières en unité du rayon de Bohr excitonique a_x . La compressibilité χ est exprimée dans les unités légales SI (i. e. Pa^{-1}). Les niveaux de Fermi et les énergies de renormalisation du gap à l'équilibre sont calculés à partir de l'équation 2.5 à 0K (et 2.34 respectivement) et des densités n_0 du tableau.	31
2.2	Grandeurs à l'équilibre du liquide électron-trou pour divers semiconducteurs. Sources : a B. J. Feldman <i>et al</i> [51]; b T. M. Rice <i>et al</i> [9]; c P. L. Gourley et J. P. Wolfe [52]; d D. Bimberg <i>et al</i> [53]; e F. Thuselt [50] et R. Schwabe <i>et al</i> [54]; f R. Shimano <i>et al</i> [48].	47
3.1	Densités n_ϕ et températures T_ϕ de fit pour les spectres de la figure 3.4 correspondant à la température de consigne T_γ et la puissance de pompe \mathcal{P} . Les densités du liquide à l'équilibre pour $T = T_\phi$ sont calculées par la méthode des gouttelettes (n_g) et du plasma (n_p).	59
4.1	Position des raies de PL du liquide eh dans les damiers, largeur à mi-hauteur et décalage énergétique des bandes peuplées dû aux contraintes. Les valeurs de contraintes de type <100> tirées de [52], ainsi que celles de type hydrostatique tirées de [67] sont également indiquées. Les densités et températures issues des ajustements sont portées en considérant le silicium soumis à des contraintes hydrostatiques décalant de manière rigide les bandes de porteur.	87

6.1	Masses effectives m_x et m_y des ellipses d'isoénergie dans le plan du mouvement d'un électron et masse effective m_z perpendiculaire à la surface en fonction de l'orientation cristallographique de celle-ci. La dégénérescence orbitale est notée g (tiré de T. Ando <i>et al</i> [75]).	114
6.2	Regressions issues des figures 6.4 pour la distance interparticulaire à l'équilibre, l'énergie de liaison du liquide eh et l'énergie de renormalisation du gap en fonction de l'épaisseur du puits l_z . CI dénote l'utilisation de charges image.	120
C.1	Résultats des régressions effectuées sur les spectres de la figure C.1(b) relatifs à la PL à température ambiante du silicium massif oxydé (recto est relatif à la face avant et verso à la face arrière).	166
D.1	Abscisses x_i et poids ω_i utilisés dans la méthode d'intégration de Gauss-Legendre [112].	180

Bibliographie

- [1] J. R. Haynes. Experimental observation of the excitonic molecule. *Phys. Rev. Lett.*, 17(16) :860, October 1966.
- [2] E. Hylleraas and A. Ore. Binding energy of the positronium molecule. *Phys. Rev.*, 71(8) :493, april 1947.
- [3] M. A. Lampert. Mobile and immobile effective-mass-particle complexes in nonmetallic solids. *Phys. Rev. Lett.*, 1(12) :862, december 1958.
- [4] V. M. Asnin and A. A. Rogachev. Mott transition in the exciton system in germanium. *JETP Lett.*, 7 :360, 1968.
- [5] L. Keldysh. In *Proceedings of the 9th international conference on the physics of semiconductors, Moscow, 1968*, page 1307. Nauka, 1968.
- [6] Ya. A. Pokrovskii A. S. Kaminskii and N. V. Alkeev. Condensation of nonequilibrium carriers in silicon. *Soviet Physics JETP*, 32 :1048, june 1970.
- [7] A. S. Kaminskii and Ya. A. Pokrovskii. Recombination radiation of the condensed phase of nonequilibrium carriers in silicon. *JETP Lett.*, 11 :255, 1970.
- [8] Ya. E. Pokrovskii. Condensation of non-equilibrium charge carriers in semiconductors. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 11 :385, 1972.
- [9] T. M. Rice, J. C. Hensel, T. G. Phillips, and G. A. Thomas. *Solid State Physics*, volume 32. Academic Press, 1977.
- [10] C. D. Jeffries and L. V. Keldysh. *Electron-hole droplets in semiconductors*. North-Holland, 1983.
- [11] V. M. Agranovich and A. A. Maradudin. *Excitons*. North Holland publishing company, Amsterdam, New York, Oxford, 1982.
- [12] B. Fisher D. C. Herbert J. Lagois K. Cho, P. J. Dean and P. Y. Yu. *Excitons*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979.
- [13] N. O. Lipari and A. Baldereschi. Energy levels of indirect excitons in semiconductors with degenerate bands. *Phys. Rev. B*, 3(8) :2497, April 1971.

- [14] J. P. Wolfe. Thermodynamics of excitons in semiconductors. *Phys. Today*, page 46, March 1982.
- [15] M. L. W. Thewalt and J. A. Rostworowski. Biexcitons in si. *Solid State Commun.*, 25 :991, 1978.
- [16] L. V. Keldysh. *In Bose-Einstein condensation*. Cambridge university press, Cambridge, 1995.
- [17] J. J. Tollet C. C. Bradley, C. A. Sackett and R. G. Hulet. Evidence of bose-einstein condensation in an atomic gas with attractive interactions. *Phys. Rev. Lett.*, 75(9) :1687, August 1995.
- [18] G. Verechaka H. Shi and A. Griffin. Theory of the decay luminescence spectrum of a bose-condensed interacting exciton gas. *Phys. Rev. B*, 50(2) :1119, July 1994.
- [19] M. Combescot and C. Tanguy. New criteria for bosonic behavior of excitons. *Europhys. Lett.*, 55(3) :390, August 2001.
- [20] N. F. Mott. The transition to the metallic state. *Phil. Mag.*, 6 :287, January 1961.
- [21] R. B. Hammond, T. C. McGill, and J. W. Mayer. Temperature dependance of electron-hole liquid luminescence in si. *Phys. Rev. B*, 13(8) :3566, April 1976.
- [22] M. Combescot and P. Nozières. Condensation of excitons in germanium and silicon. *J. Phys. C : Sol. State. Phys.*, 5 :2369, 1972.
- [23] E. Wigner and F. Seitz. On the constitution of metallic sodium. *Phys. Rev.*, 43 :804, May 1933.
- [24] E. Wigner. On the interaction of electrons in metals. *Phys. Rev.*, 46 :1002, December 1934.
- [25] M. Gell-Mann and K. Brueckner. Correlation energy of an electron gas at high density. *Phys. Rev.*, 106(2) :364, April 1957.
- [26] M. Inoue and E. Hanamura. Contribution to the theory of metallic state in electron-hole system. i. *J. Phys. Soc. Japan*, 34(3) :652, March 1973.
- [27] M. Inoue and E. Hanamura. Contribution to the theory of metallic state in electron-hole system. ii. *J. Phys. Soc. Japan*, 35(3) :643, September 1973.
- [28] P. Vashishta and R. K. Kalia. Universal behaviour of exchange-correlation energy in electron-hole liquid. *Phys. Rev. B*, 25(10) :6492, May 1982.
- [29] L. M. Smith and J. P. Wolfe. Time resolved study of electron-hole plasmas near the liquid-gas critical point in si : evidence for a second condensed phase. *Phys. Rev. B*, 51(12) :7521, March 1995.
- [30] M. Combescot. Estimation of the critical temperature of electron-hole droplets in ge and si. *Phys. Rev. Lett.*, 32(1) :15, January 1974.
- [31] C. Kittel. *Physique de l'état solide, septième édition*. Dunod, 1998.

-
- [32] Ya. E. Pokrovskii and K. I. Svistunova. Light scattering by drops of the condensed phase of non equilibrium carriers in germanium. *JETP Lett.*, 13 :212, 1971.
- [33] T. L. Reinecke and S.C. Ying. Droplet model of electron-hole liquid condensation in semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 35(5) :311, August 1975.
- [34] M. Combescot and R. Combescot. On the condensation of electron-hole droplets. *Phys. Lett.*, 56A(3) :228, March 1976.
- [35] V. Grivickas and M. Willander. *Properties of crystalline silicon*. Inspec, 1999.
- [36] J. Shah, M. Combescot, and A. H. Dayem. Investigation of exciton-plasma mott transition in si. *Phys. Rev. Lett.*, 38(25) :1497, 06 1977.
- [37] T. M. Rice. In *Proc. Int. Conf. Phys. Semicond., 12th*, page 23. Teubner, Stuttgart, 1974.
- [38] I. Balslev. The metal-insulator transition in electron-hole systems. *Phys. Stat. Sol. B*, 101 :749, 1980.
- [39] M. Droz and M. Combescot. Phase diagram for electron-hole droplets. *Phys. Lett.*, 51A(8) :473, May 1975.
- [40] T. M. Rice G. A. Thomas and J. C. Hensel. Liquid-gas phase diagram of an electron-hole fluid. *Phys. Rev. Lett.*, 33.
- [41] E. A. Guggenheim. The principle of corresponding states. *J. Chem. Phys.*, 13(7) :253, July 1945.
- [42] R. N. Silver. Lifetime, surface tension, and impurity effects in electron-hole condensation. *Phys. Rev. B*, 11(4) :1569, 1975.
- [43] J. C. Hensel R. E. Miller G. A. Thomas, A. Frova and P. A. Lee. Collision broadening in the exciton gas outside the electron-hole droplets in ge. *Phys. Rev. B*, 13(4) :1692, February 1976.
- [44] A. F. Dite, V. D. Kulakovskii, and V. B. Timofeev. Gas-liquid phase diagram in a non equilibrium electron-hole system in silicon. *Sov. Phys. JETP*, 45(3) :604, March 1977.
- [45] P. T. Landsberg. Electron interaction effects on recombination spectra. *Phys. Stat. Sol.*, 15 :623, 1966.
- [46] V. B. Timofeev V. D. Kulakovskii and V. M. Edel'shtein. Electron-hole liquid and exciton and biexciton gas in elastically deformed silicon crystals. *Sov. Phys. JETP*, 47(1) :193, January 1978.
- [47] R. W. Martin and H. L. Störmer. On the low energy tail of the electron-hole drop recombination spectrum. *Solid State Commun.*, 22 :523, 1977.
- [48] R. Shimano, M. Nagai, K. Horiuchi, and M. Kuwata-Gonokami. Formation of a high tc electron-hole liquid in diamond. *Phys. Rev. Lett.*, 88(5) :057404–1, 2002.

- [49] T. L. Reinecke and S. C. Ying. Scaling relations for electron-hole droplet condensation in semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 43(14) :1054, October 1979.
- [50] F. Thuselet. An analytic expression for the exchange-correlation energy obtained with a simple plasmon-pole model. *Phys. Lett.*, 94A(2) :93, 1983.
- [51] H. H. Chou B. J. Feldman and G. K. Wong. Electron-hole droplets in germanium in the high stress limit. *Solid State Commun.*, 24 :521, 1977.
- [52] P. L. Gourley and J. P. Wolfe. Properties of the electron-hole liquid in si : zero stress to the high stress limit. *Phys. Rev. B*, 24(10) :5970, November 1981.
- [53] M. S. Skolnick D. Bimberg and W. J. Choyke. Observation of an electron-hole liquid in cubic sic. *Phys. Rev. Lett.*, 40(1) :56, January 1978.
- [54] H. Weinert R. Bindermann R. Schwabe, F. Thuselet and K. Unger. Luminescence from electron-hole drops in undoped gap. *Phys. Stat. Sol. B*, 89 :561, 1978.
- [55] R. Shimano M. Nagai and M Kutawa-Gonokami. Electron-hole droplet formation in direct-gap semiconductors observed by mid-infrared pump-probe spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 86(25) :5795, June 2001.
- [56] B. Aspar M. Bruel and A. J. Auberton-Hervé. Smart-cut : A new silicon on insulator material technology based on hydrogen implantation and wafer bonding. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36(3B) :1636, 1997.
- [57] H. Aga M. Tajima, S. Ibuka and T. Abe. Characterization of bond and etch back silicon-on-insulator wafers by photoluminescence under ultraviolet excitation. *Appl. Phys. Lett.*, 70(2) :231, January 1997.
- [58] S. Ibuka and M. Tajima. Temporal decay measurement of condensate luminescence and its application to characterisation of silicon-on-insulator wafers. *J. Appl. Phys.*, 91(8) :5035, April 2002.
- [59] L. Landau and E. Lifchitz. *Physique statistique, quatrième édition*. Mir, 1994.
- [60] B. Etienne, C. Benoît à la Guillaume, and M. Voos. Effect of the surface energy of electron-hole drops on their luminescence spectrum in ge. *Phys. Rev. Lett.*, 35(8) :536, 1975.
- [61] P. Voisin, B. Etienne, and M. Voos. Investigations of the nucleation of electron-hole drops in si. *Phys. Rev. Lett.*, 42(8) :526, 1979.
- [62] B. Etienne, C. Benoît à la Guillaume, and M. Voos. Nucleation studies of electron-hole drops in pure ge. *Nuovo Cimento*, 39B(2) :639, 1977.
- [63] T. M. Rice. Charge of an electron-hole drop. *Phys. Rev. B*, 9(4) :1540, February 1974.

-
- [64] G. Kirczenov and K. S. Singwi. Properties of the one- and two-component electron-hole liquid in stressed si at $t=0$. *Phys. Rev. B*, 21(8) :3597, April 1980.
- [65] A. S. Kaminskii N. V. Akeev and Ya. E. Pokrovskii. Spectrum and polarisation of recombination radiation in deformed silicon. *JETP Lett.*, 18 :393, 1973.
- [66] G. K. Wong H. Chou and B. J. Feldman. Recombination luminescence from "hot" carriers in electron-hole droplets in stressed ge. *Phys. Rev. Lett.*, 39(15) :959, October 1977.
- [67] R. J. Turton. *Properties of crystalline silicon*. Inspec, 1999.
- [68] J. Weber. *Properties of crystalline silicon*. Inspec, 1999.
- [69] Yu. E. Lozovik and V. I. Yudson. A new mechanism for superconductivity : pairing between spatially separated electrons and holes. *Sov. Phys. JETP*, 44(2) :389, August 1976.
- [70] Yu. E. Lozovik and V. I. Yudson. Superconductivity at dielectric pairing of spatially separated quasiparticles. *Sol. State Com.*, 19 :391, 1976.
- [71] J. Gerhold. Liquid helium breakdown as function of temperature and electrode roughness. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 1(3) :432, 1994.
- [72] Chen Y. Wang Chin C. Lee and G. Matijasevic. Au-in bonding below the eutectic temperature. *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing technology*, 16(3) :311, May 1993.
- [73] H. Mathieu. *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, quatrième édition*. Masson, 1998.
- [74] O. Nishikawa and A. R. Saadat. Field emission and field ion microscope study of ga, in and sn on w : structure, work function, diffusion and binding energy. *Surface Science*, 60 :301, 1976.
- [75] A. B. Fowler T. Ando and F Stern. Electronic properties of two dimensional systems. *Rev. Mod. Phys.*, 54(2) :437, April 1982.
- [76] S. M. Sze. *Physics of semiconductor devices*. John Wiley and sons, Inc, january 1969.
- [77] P. D. Altukhov, A. V. Ivanov, and Yu. N. Lomasov and A. A. Rogachev. Recombination radiation of non equilibrium electron-hole pairs associated with a surface charge layer in silicon. *JETP Lett.*, 38(1) :4, 1983.
- [78] E. E. Haller R. S. markiewitz C. kittel J. P. Wolfe, W. L. Hansen and C. D. Jeffries. Photograph of an electron-hole drop in germanium. *Phys. Rev. Lett.*, 34(20) :1292, may 1975.
- [79] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan, and C. Delerue. Electronic states and luminescence in porous silicon quantum dots : the role of oxygen. *Phys. Rev. Lett.*, 82(1) :197, 1999.

- [80] D. A. Kleinman. Binding energy of the electron hole liquid in quantum wells. *Phys. Rev. B*, 33(4) :2540, 1986.
- [81] Y. Kuramoto and H. Kamimura. Theory of two-dimensional electron-hole liquids -application to layer-type semiconductors-. *J. Phys. Soc. Japan*, 37(3) :716, 1974.
- [82] P. K. Isihara, Y. Nakane, and A. Isihara. Theory of electron-hole liquids in two dimensions. *J. Phys C : Solid State Phys.*, 15 :2929, 1982.
- [83] D. A. Kleinman. Binding energy of biexcitons and bound excitons in quantum wells. *Phys. Rev. B*, 28(2) :871, July 1983.
- [84] W. T. Tsang R. C. Miller, D. A. Kleinman and A. C. Gossard. Observation of the excited level of excitons in gaas quantum wells. *Phys. Rev. B*, 24(2) :1134, July 1981.
- [85] V. L. Ginzburg and V. V. Kelle. Surface excitons of electron-hole type and collective phenomena associated with them. *JETP Lett.*, 17 :306, 1973.
- [86] L. V. Keldysh. Coulomb interaction in thin semiconductor and semimetal films. *JETP Lett.*, 29(11) :658, June 1979.
- [87] L. Keldysh. Excitons in semiconductor-dielectric nanostructures. *Phys. Stat. Sol. A*, 164(3A) :3, 1997.
- [88] Y. M. Niquet, C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo. Method for tight binding parametrization : application to silicon nanostructures. *Phys. Rev. B*, 62(8) :5109, 2000.
- [89] E. A. Andryushin, L. V. Keldysh, and A. P. Silin. Electron-hole liquid and the metal-dielectric phase transition in layered systems. *Sov. Phys. JETP*, 46(3) :616, 1977.
- [90] E. A. Andryushin and A. P. Silin. Phase diagram of a two-dimensional electron-hole system. *Sov. Phys. Sol. State*, 21(1) :129, January 1979.
- [91] Y. Takahashi, T. Furuta, Y. Ono, and T. Ishiyama. Photoluminescence from a silicon quantum well formed on separation by implanted oxygen substrate. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34(2B) :950, 1995.
- [92] S. Okamoto and Y. Kanemitsu. Quantum confinement and interface effects on photoluminescence from silicon single quantum wells. *Sol. State Com.*, 103(10) :573, 1997.
- [93] S. Okamoto and Y. Kanemitsu. Visible photoluminescence from silicon single quantum wells. *J. Lumin.*, 72-74 :380, 1997.
- [94] M. Iiboshi Y. Kanemitsu and T. Kushida. Photoluminescence spectrum of a-si/sio₂ and c-si/sio₂ quantum wells. *J. Lum.*, 87-89 :463, 2000.
- [95] Y. Wang, Y. Ishikawa, and N. Shibata. Room temperature visible photoluminescence from single crystal si quantum well structures. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41(8) :5177, 2002.

-
- [96] L. T. Canham. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Appl. Phys. Lett.*, 57(10) :1046, September 1990.
- [97] P. N. Saeta and A. C. Gallagher. Visible luminescence from single crystal-silicon quantum wells. *J. Appl. Phys.*, 77(9) :4639, 1995.
- [98] P. N. Saeta and A. C. Gallagher. Photoluminescence properties of silicon quantum-well layers. *Phys. Rev. B*, 55(7) :4563, 1997.
- [99] B. Diu C. Cohen-Tannoudji and F. Laloe. *Mécanique quantique, tome I et II*. Hermès.
- [100] C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo. Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon. *Phys. Rev. B*, 48(15) :11024, October 1993.
- [101] A. L. Ivanov A. C. Gossard L. V. Butov, C. W. Lai and D. S. Chemla. Towards bose-einstein condensation of excitons in potential traps. *Nature*, 417 :47, may 2002.
- [102] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Harcourt, 1976.
- [103] P. T. Landsberg. A contribution to the theory of soft x-ray emission bands of sodium. *Proc. Phys. Soc.*, A62 :806, May 1949.
- [104] D. Pines. *Elementary excitations in solids*. W. A. Benjamin, Inc, New York, Amsterdam, 1963.
- [105] M. Blume and V. J. Emery. Ising model for the λ transition and phase separation in he^3 - he^4 mixtures. *Phys. Rev. A*, 4(3) :1071, September 1971.
- [106] D. J. Dunstan. *Properties of crystalline silicon*. Inspec, 1999.
- [107] R. Zimmermann M. Rosler and W. Richert. The electron-hole plasma at finite temperatures. CALCULATION OF EXCHANGE-CORRELATION ENERGIES AND PADÉ APPROXIMANTS. *Phys. Stat. Sol. B*, 121 :609, 1984.
- [108] M. J. Chen I. C. Lin C. W. Liu, M. H. Lee and C. F. Lin. Room-temperature electroluminescence from electron-hole plasmas in the metal-oxide-silicon tunneling diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 76(12) :1516, March 2000.
- [109] S. W. Chang P. F. Chung C. Fuh-Lin, M. J. Chen and E. Z. Liang. Electroluminescence at silicon band gap energy from mechanically pressed indium-tin-oxide/si contact. *Appl. Phys. Lett.*, 78(13) :1808, March 2000.
- [110] J. Hubbard. The description of collective motions in terms of many-body perturbation theory. ii. the correlation energy of a free electron gas. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 243 :336, 1957.
- [111] W. F. Brinkman and T. M. Rice. Electron-hole liquids in semiconductors. *Phys. Rev. B*, 7(4) :1508, 1973.

Bibliographie

- [112] M. Abramowitz and I. A. Stegun. *Handbook of mathematical functions*, p887. Dover Publications, 1964.

Liste des publications

ARTICLES

N. Pauc, V. Calvo, J. Eymery, F. Fournel, et N. Magnea. Two dimensional electron-hole liquid in single Si quantum wells with large electronic and dielectric confinement. *Phys. Rev. Lett.*, **92** (23) :236802, juin 2004.

N. Pauc, V. Calvo, J. Eymery, F. Fournel, et N. Magnea. Electron-hole liquid in single Si quantum wells. *Opt. Mat.* (article de conférence), à paraître.

N. Pauc, V. Calvo, J. Eymery, F. Fournel, et N. Magnea. Photoluminescence of nanometric single silicon quantum wells. *Opt. Mat.* (article de conférence), à paraître.

COMMUNICATIONS INTERNES, POSTERS

N. Pauc. Gouttes d'excitons. *Feuille rouge du DRFMC*, mars 2004.

N. Pauc, V. Calvo, J. Eymery, F. Fournel, et N. Magnea. Optical and excitonic properties of silicon nanostructures. *GDR nano, Grenoble*, 2003.

N. Pauc, V. Calvo, J. Eymery, F. Fournel, et N. Magnea. From Si/SiO₂ wells to quantum dots. *Journées boîtes quantiques, LPN Marcoussis*, 2003.

N. Pauc, V. Calvo, J. Eymery, F. Fournel, et N. Magnea. Exciton condensation in Si confined systems. *Conseil scientifique SP2M, CEA, Grenoble*, 2003.

N. Pauc, V. Calvo, J. Eymery, F. Fournel, et N. Magnea. Photoluminescence properties of silicon nanostructures. *Minatec 2003, Grenoble*, 2003.

N. Pauc, V. Calvo, J. Eymery, F. Fournel and N. Magnea, Quantum confinement effect on electron-hole liquid in single Si wells, 14^{èmes} rencontres régionales de la recherche, Saint Etienne, 2003.

RÉSUMÉ

Le travail présenté ici concerne l'étude des différentes phases de porteurs de charge générées sous excitation optique à basse température dans les nanostructures de silicium cristallin.

Après avoir rappelé et décrit brièvement les mécanismes physiques responsables de l'apparition et de l'équilibre entre le gaz d'excitons, le plasma et le liquide électron-trou dans les semiconducteurs massifs, il est montré, en s'appuyant sur les techniques de photoluminescence résolues en longueur d'onde et en temps, que le seuil de condensation des excitons en liquide électron trou est abaissé dans les puits de silicium sur isolant (SOI) du fait du confinement spatial unidimensionnel. Cet effet permet également de mettre en évidence la nucléation et la coalescence des gouttelettes de liquide. Une augmentation de la température de transition liquide-plasma est observée dans les milieux confinés dans les trois directions de l'espace, obtenus à partir de puits de SOI.

L'influence du champ électrique sur le liquide est examinée grâce à la fabrication de jonctions métal-oxyde-semiconducteur pouvant servir à localiser les gouttelettes sous les électrodes.

Enfin, l'effet du confinement quantique sur le liquide est observé dans les puits fins de SOI et conduit à la création d'un liquide bidimensionnel. Les données sont analysées en s'aidant d'un modèle prenant en compte l'abaissement de la dimensionalité du silicium ainsi que l'apparition de charges image dans le matériau barrière. Pour les puits les plus fins, l'apparition de raies de luminescence caractéristiques de celles émises par des nanocristaux de silicium atteste de l'observation de la transition puits/boîte.

Mots-clés : *exciton, liquide électron-trou, plasma électron-trou, silicium, nanostructure, SOI, confinement spatial, confinement quantique, photoluminescence.*

ABSTRACT

This work deals with the study of the different electron-hole phases created in silicon nanostructures at low temperature under ultra-violet illumination. Thanks to wavelength and time resolved photoluminescence techniques the exciton, electron-hole liquid and electron-hole plasma phases are clearly identified in such structures.

The first two chapters give the necessary information to understand the physics of the condensation of excitons in bulk semiconductors. The experimental part developed in the following chapters concerns the spatial confinement of the liquid in Si/SiO₂ heterostructures obtained with Silicon On Insulator SOI (chapter three). The nucleation and coalescence of liquid droplets and a change in the condensation threshold are observed in these samples. The photoluminescence lineshape analysis gives the liquid equilibrium parameters (density, temperature). The chapter four shows that the three dimensional confinement obtained in sub-micronic boxes made on SOI involves an increase in the liquid-plasma transition temperature (pressure cooker effect).

The chapter five deals with the influence of the electric field on the electron-hole liquid in SOI quantum wells. A redshift of the recombination line is observed due to the band curvature of the semiconductor in the Schottky junction.

Finally, the chapter six deals with the study of the effect of quantum confinement on the liquid in thin wells. Data are analyzed with a model that takes account of the lowering of the dimensionality and the dielectric mismatch between the well and the barrier. The transition between ultra-thin SOI quantum wells and nanocrystals has been observed.

Key-words : *exciton, electron-hole liquid, electron-hole plasma, silicon, nanostructure, SOI, spatial confinement, quantum confinement, photoluminescence.*

CONDENSATION D'EXCITONS DANS LES NANOSTRUCTURES DE SILICIUM, Nicolas Pauc, 2004