

# Étude de la dynamique des porteurs dans des nanofils de silicium par spectroscopie térahertz

par

Alexandre Beaudoin

Mémoire présenté au Département de physique  
en vue de l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.)

FACULTÉ DES SCIENCES  
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, 22 mars 2013



# Composition du jury

*Le \_\_\_\_\_, le jury a accepté le mémoire de M. Beaudoin dans sa version finale.*

Prof. Michel Pioro-Ladrière  
Département de physique  
Président-rapporteur

Prof. Denis Morris  
Département de physique  
Directeur de recherche

Prof. David Poulin  
Département de physique



*There was a young man of Sherbrooke,  
Who learned about Science in books ;  
About labs he wonders, "in there must I wear trousers ? !",  
Which worried this young man of Sherbrooke.*



# Sommaire

Ce mémoire présente une étude des propriétés de conduction électrique et de la dynamique temporelle des porteurs de charges dans des nanofils de silicium sondés par rayonnement térahertz. Les cas de nanofils de silicium non intentionnellement dopés et dopés type n sont comparés pour différentes configurations du montage expérimental.

Les mesures de spectroscopie térahertz en transmission montre qu'il est possible de détecter la présence de dopants dans les nanofils via leur absorption du rayonnement térahertz ( $\sim 1 - 12$  meV). Les difficultés de modélisation de la transmission d'une impulsion électromagnétique dans un système de nanofils sont également discutées.

La détection différentielle, une modification au système de spectroscopie térahertz, est testée et ses performances sont comparées au montage de caractérisation standard. Les instructions et des recommandations pour la mise en place de ce type de mesure sont incluses.

Les résultats d'une expérience de pompe optique-sonde térahertz sont également présentés. Dans cette expérience, les porteurs de charge temporairement créés suite à l'absorption de la pompe optique ( $\lambda \sim 800$  nm) dans les nanofils (les photoporteurs) s'ajoutent aux porteurs initialement présents et augmentent donc l'absorption du rayonnement térahertz. Premièrement, l'anisotropie de l'absorption térahertz et de la pompe optique par les nanofils est démontrée. Deuxièmement, le temps de recombinaison des photoporteurs est étudié en fonction du nombre de photoporteurs injectés. Une hypothèse expliquant les comportements observés pour les nanofils non-dopés et dopés-n est présentée. Troisièmement, la photoconductivité est extraite pour les nanofils non-dopés et dopés-n sur une plage de 0.5 à 2 THz. Un lissage sur la photoconductivité permet d'estimer le nombre de dopants dans les nanofils dopés-n.

Mots-clés: nanofil, silicium, térahertz, conductivité, spectroscopie, photoconductivité



# Remerciements

Mes remerciements vont à premier lieu à mon superviseur Denis Morris, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, pour m'avoir offert un projet stimulant, pour son aide constante, pour son partage des connaissances et pour la liberté qu'il m'a laissée de creuser sur ces détails qui constituent la richesse de la démarche scientifique. À mon second superviseur, Bassem Salem, mes remerciements également. Merci pour l'accueil au sein du LTM, pour la motivation, le dynamisme et la perspective différente qu'il m'a apportée.

Mes remerciements vont ensuite à mon comité d'évaluation, Michel Pioro-Ladrière et David Poulin qui ont pris le temps de lire, de commenter et d'apporter le regard extérieur vital au processus de recherche.

Pour reprendre la veine grenobloise, un merci gros comme un caribou à Guillaume Rosaz : scientifique matinal et partenaire de laboratoire indéfectible. Il s'est investi sans compter les heures pour m'aider dans les différentes tâches de mon procédé, me conseiller, m'enseigner des trucs du métier et m'offrir des images MEB à tout vent. Merci à Thierry Baron de m'avoir accueilli dans sa division avec son humour et d'avoir pris sur lui une part des responsabilités administratives de mon dossier. Je remercie Leïla Chappe pour le suivi rigoureux qu'elle a effectué sur mon dossier lors de mon stage au LTM. Merci à messieurs Alexis Potié du LTM et Pascal Gentile de SiNaPS, deux architectes de nanofils qui m'ont fourni les précieux échantillons. De SiNaPS également, merci à Éric Delamadelaïne pour sa patience, son temps ainsi que sa précision dans l'élaboration du système d'alignement et les modifications subséquentes. Merci à Nicolas Pauc pour son assistance et son éveil en matière de sécurité dans la manipulation des nanostructures. Merci à Jean-Luc Thomassin, Marlène Terrier et Thibault Haccart pour leur aide et leur support constant à la PTA. Merci finalement aux collègues du LTM qui donnent aux algecos cette ambiance agréable et décontractée. Merci à Florian et Sébastien pour le rire garanti. Merci à Thierry Lebeau de s'appeler comme tel. Merci à Assawer pour l'humour singulier. Thanks to my pal Romuald for the shared coffees, beers and thoughts.

De ce côté de l'Atlantique je remercie premièrement mes mentors THz, Jean-François Allard et Maxime Bernier (maintenant de retour en Savoie). C'est Jean-François qui m'a appris les fondements des manipulations et de l'utilisation d'un montage de spectroscopie THz. Sa patience, sa passion et sa minutie m'ont permis d'apprendre dans les meilleures

conditions et il restera pour moi un exemple de rigueur. Merci à Maxime Bernier de m'avoir pris sous son aile afin de me montrer toutes les étapes d'élaboration d'un montage pompe-sonde. Je remercie Bertrand Reulet et Christian Lupien pour leur aide dans ma compréhension des amplificateurs synchrone et de la détection synchrone. Merci à Mélanier Cloutier pour les images MEB. Merci à Christian Sarra-Bournet pour sa patience et son aide. Au Département de physique, merci également à Patrick Vachon qui a supporté mes questions idiotes et parfois même mon incapacité à connecter un fil réseau. Merci à Stéphane Pelletier pour son aide avec les connecteurs du vibreur à échantillon. Un grand merci à Gabriel Laliberté sans qui ce fameux dispositif n'aurait jamais vu le jour et pour son soutien constant avec les différents appareils au laboratoire.

À l'extérieur de l'Université, je voudrais remercier Benoît Hamelin pour ses conseils sur les notions de traitement de signal. Un merci spécial aux membres de la famille Seminario qui m'a vu défiler en pyjama, l'heure du souper venu, des mois durant. Leur accueil chaleureux et leurs soins m'ont permis d'écrire ces lignes.

De retour à Sherbrooke, merci aux collègues et aux amis qui rendent si vivants les murs de la faculté. Merci à Maxime Charlebois pour sa présentation bostonnaise sur la FFT, à Alexandre Langlois qui est plus efficace que Google pour les questions sur  $\LaTeX$ , à Maxime Dion pour les discussions Matlabeuses, à Samuel René de Cotret pour le marathon de rédaction, à Branko et David pour le flot de blagues au laboratoire, aux voisins de bureau passés et présents qui ont enduré les pauses cafés avec Guillaume qui dit *non merci*, Benoît et Mathieu.

L'encouragement et le support familial, le plaisir de côtoyer des amis et collègues si enrichissants et l'ambiance stimulante du département m'auront permis de vivre à Sherbrooke des années merveilleuses. Je garderai précieusement avec moi cette magique magie qui n'existe que dans les bons souvenirs.

# Table des matières

Sommaire	vii
Table des matières	xi
Liste des tableaux	xv
Liste des figures	xvii
<b>Chapitre 1 Introduction</b>	<b>1</b>
1.1 Mise en contexte . . . . .	1
1.2 Nanofils . . . . .	2
1.2.1 Origines . . . . .	2
1.2.2 Synthèse . . . . .	4
1.2.3 Intérêts . . . . .	6
1.2.4 Caractérisation électrique . . . . .	8
1.2.5 Caractérisation optique . . . . .	9
1.3 Spectroscopie térahertz . . . . .	11
1.3.1 Origine . . . . .	11
1.3.2 Signature THz des matériaux . . . . .	15
1.4 Nanofils et térahertz . . . . .	17
1.5 Organisation du mémoire . . . . .	24
<b>Chapitre 2 Théorie</b>	<b>27</b>
2.1 Silicium . . . . .	27
2.1.1 Structure de bande . . . . .	28
2.1.2 Absorption optique . . . . .	29
2.1.3 Nanofils de silicium . . . . .	31
2.2 Conductivité et dynamique des porteurs . . . . .	32
2.2.1 Interaction lumière-matière . . . . .	32
2.2.2 Modèles de conductivité . . . . .	35
2.3 Propagation électromagnétique et extraction de la conductivité . . . . .	40
2.3.1 Propagation d'une onde électromagnétique . . . . .	40
2.3.2 Coefficients de Fresnel . . . . .	42

2.3.3	Propagation à travers un échantillon . . . . .	42
2.3.4	Démarche générale d'extraction des indices de réfraction . . . . .	43
2.3.5	Exemple d'extraction de la conductivité . . . . .	45
2.4	Propagation électromagnétique et extraction de la photoconductivité . . . . .	45
2.4.1	Délai pompe-sonde . . . . .	46
2.4.2	Photoconductivité . . . . .	46
2.4.3	Transmission différentielle . . . . .	47
2.4.4	Interprétation de la photoconductivité . . . . .	50
2.5	Modélisation de la dynamique des porteurs . . . . .	51
2.6	Traitement des traces . . . . .	53
2.6.1	Préparation d'une trace . . . . .	54
2.6.2	Transformée de Fourier discrète . . . . .	54
<b>Chapitre 3</b>	<b>Échantillons et montages expérimentaux</b>	<b>57</b>
3.1	Échantillons . . . . .	57
3.1.1	Nanofils . . . . .	57
3.1.2	Alignement des nanofils . . . . .	64
3.2	Montages expérimentaux . . . . .	67
3.2.1	Spectroscopie THz dans le domaine temporel . . . . .	67
3.2.2	Détection différentielle . . . . .	81
3.2.3	Spectroscopie THz résolue en temps . . . . .	83
<b>Chapitre 4</b>	<b>Résultats et analyse</b>	<b>91</b>
4.1	Spectroscopie THz dans le domaine temporel . . . . .	91
4.1.1	Traitement de cas simples : quartz et Si . . . . .	91
4.1.2	NFs dopés-n crus sur quartz . . . . .	94
4.2	Détection différentielle . . . . .	96
4.3	Spectroscopie THz résolue en temps . . . . .	101
4.3.1	Anisotropie d'absorption . . . . .	101
4.3.2	Recombinaison des photoporteurs . . . . .	105
4.3.3	Photoconductivité . . . . .	112
<b>Chapitre 5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>117</b>
<b>Annexe A</b>	<b>Erreurs et incertitudes</b>	<b>121</b>
<b>Annexe B</b>	<b>Estimation de la densité de nanofils</b>	<b>123</b>
<b>Annexe C</b>	<b>Détection électro-optique</b>	<b>129</b>
<b>Annexe D</b>	<b>Calibration et performance du vibreur</b>	<b>145</b>
<b>Annexe E</b>	<b>Estimation de la puissance surfacique</b>	<b>153</b>

*Table des matières*

xiii

**Références**

**155**



# Liste des tableaux

<b>Sommaire</b>	<b>vii</b>
<b>Chapitre 1 Introduction</b>	<b>1</b>
1.1 Tableau de mobilités mesurés dans différents systèmes de NFs de Si. . . . .	9
<b>Chapitre 2 Théorie</b>	<b>27</b>
<b>Chapitre 3 Échantillons et montages expérimentaux</b>	<b>57</b>
3.1 Conditions de croissance des nanofils sur quartz. . . . .	59
3.2 Dimensions des NFs étudiés. . . . .	61
3.3 Réglages des amplificateurs synchrones pour une mesure avec vibreur. . .	83
3.4 Réglages des amplificateurs synchrones pour une mesure POST. . . . .	88
<b>Chapitre 4 Résultats et analyse</b>	<b>91</b>
4.1 Paramètres de lissage de double exponentielle décroissante. . . . .	106
<b>Chapitre 5 Conclusion</b>	<b>117</b>
<b>Annexe A Erreurs et incertitudes</b>	<b>121</b>
<b>Annexe B Estimation de la densité de nanofils</b>	<b>123</b>
<b>Annexe C Détection électro-optique</b>	<b>129</b>
<b>Annexe D Calibration et performance du vibreur</b>	<b>145</b>
<b>Annexe E Estimation de la puissance surfacique</b>	<b>153</b>



# Liste des figures

<b>Sommaire</b>	<b>vii</b>
<b>Chapitre 1 Introduction</b>	<b>1</b>
1.1 Image MEB d'un nanofil de silicium. . . . .	3
1.2 Nombre de publications sur les NFs par année. . . . .	4
1.3 Équivalence énergétique dans le spectre THz. . . . .	12
1.4 Conductivité de Drude en fonction de la fréquence. . . . .	13
1.5 Taux de collision pour le modèle de Drude dans la gamme THz. . . . .	14
1.6 Carte des publications sur NFs et THz. . . . .	18
<b>Chapitre 2 Théorie</b>	<b>27</b>
2.1 Structure de bande du silicium. . . . .	28
2.2 Modèle de Drude. . . . .	37
2.3 Modèle de Drude-Smith. . . . .	39
2.4 Modèle de résonance plasmon. . . . .	41
2.5 Démarche d'extraction des quantités optiques. . . . .	44
2.6 Exemple de dynamique des 3 niveaux du modèle Jepsen. . . . .	53
<b>Chapitre 3 Échantillons et montages expérimentaux</b>	<b>57</b>
3.1 Schéma des étapes de synthèse de NFs par mécanisme VLS. . . . .	58
3.2 Estimation de la longueur des NFs. . . . .	60
3.3 Estimation de la largeur des NFs. . . . .	61
3.4 Estimation du facteur de remplissage surfacique des NFs non dopés. . . . .	62
3.5 Estimation du facteur de remplissage surfacique des NFs dopés n. . . . .	63
3.6 Schéma des composantes pour la méthode d'alignement mécanique. . . . .	65
3.7 Photographie en microscope optique de NFs alignés. . . . .	66
3.8 Redressement optique et biréfringence induite dans le ZnTe. . . . .	68
3.9 Montage expérimental STDT . . . . .	72
3.10 Répartition de la puissance dans le montage STDT . . . . .	73
3.11 Trace THz typique. . . . .	75
3.12 Fluctuations temporelles du maximum de signal THz. . . . .	76
3.13 Durée de l'acquisition pour différente méthode d'échantillonnage . . . . .	77
3.14 Effet de l'épaisseur du cristal de ZnTe sur la trace THz . . . . .	79

3.15	Effet de l'épaisseur du cristal de ZnTe sur le contenu en fréquence. . . . .	80
3.16	Montage expérimental de détection différentielle. . . . .	82
3.17	Signal de détection différentielle. . . . .	83
3.18	Montage expérimental POST . . . . .	85
3.19	Répartition de la puissance dans le montage POST . . . . .	86
3.20	Linéarité du maximum THz généré en fonction de la puissance de pompe. . . . .	89
3.21	Mesure POST sur GaAs et sur quartz. . . . .	90
<b>Chapitre 4 Résultats et analyse</b>		<b>91</b>
4.1	Indice de réfraction complexe du quartz. . . . .	92
4.2	Indice de réfraction réel du Si. . . . .	93
4.3	Traces du quartz et des NFs dopés-n. . . . .	95
4.4	Comparaison des signaux de spectroscopie standard et par détec.diff. . . . .	97
4.5	Comparaison du signal d'amplitude et d'une soustraction de traces. . . . .	98
4.6	Comparaison des reconstructions de traces. . . . .	99
4.7	Comparaison des résultats de FFT. . . . .	100
4.8	Schéma d'orientation de la polarisation pompe et sonde. . . . .	102
4.9	Effet de l'orientation de la pompe sur le signal. . . . .	103
4.10	Effet de l'orientation de la sonde sur le signal. . . . .	104
4.11	Mesures POST sur NFs non-dopés pour différentes fluences. . . . .	107
4.12	Mesures POST sur NFs dopés n pour différentes fluences. . . . .	108
4.13	Hypothèse sur la dynamique de recombinaison dans les NFs dopés-n. . . . .	109
4.14	Hypothèse sur la dynamique de recombinaison dans les NFs non-dopés. . . . .	111
4.15	Indication des délais où la photoconductivité est mesurée. . . . .	113
4.16	Photoconductivité des NFs non-dopés. . . . .	115
4.17	Photoconductivité des NFs dopés-n. . . . .	116
<b>Chapitre 5 Conclusion</b>		<b>117</b>
<b>Annexe A Erreurs et incertitudes</b>		<b>121</b>
<b>Annexe B Estimation de la densité de nanofils</b>		<b>123</b>
B.1	Zone de faible densité de NFs. . . . .	124
B.2	Estimation de la densité de NFs non-dopés avec la méthode du carré. . . . .	125
B.3	Estimation de la densité de NFs dopés-n avec la méthode du carré. . . . .	126
B.4	Point à une distance $x$ d'un trait. . . . .	127
B.5	Bordure le long d'un trait d'où certains NFs peuvent croiser ce dernier. . . . .	127
<b>Annexe C Détection électro-optique</b>		<b>129</b>
C.1	Vecteurs primitifs et de base de la structure du ZnTe. . . . .	130
C.2	Ellipsoïdes d'indices avec et sans champ électrique. . . . .	131
C.3	Système d'axes cristallins pour un faisceau incident selon (110). . . . .	133
C.4	Schéma de l'ellipse d'indices pour la direction d'incidence (110). . . . .	135

<i>Liste des figures</i>	xix
C.5 Calculs des indices de réfraction pour les deux axes de l'ellipsoïde. . . . .	136
C.6 Deux systèmes de coordonnées avec un angle $\theta$ entre les deux. . . . .	138
C.7 Orientation des différentes polarisations pour un signal maximal. . . . .	141
<b>Annexe D Calibration et performance du vibreur</b>	<b>145</b>
D.1 Signal de détection différentielle. . . . .	146
D.2 Effet de la constante de temps sur le signal. . . . .	148
D.3 Effet du débalancement latéral du vibreur. . . . .	150
D.4 Mesure avec vibreur sur un bloqueur d'aluminium. . . . .	151
<b>Annexe E Estimation de la puissance surfacique</b>	<b>153</b>
E.1 Profil gaussien de la puissance pompe. . . . .	154



# Chapitre 1

## Introduction

*«Étudier un matériau, c'est tenter d'observer et de caractériser quantitativement une ou plusieurs de ses propriétés. Ce but est atteint en mesurant la réponse du système à une excitation extérieure.»*

- Chr. Janot, École d'hiver sur les amorphes métalliques - Aussois 1983

Ce chapitre présente les deux concepts importants soit les nanofils (NFs), et l'outil utilisé pour le sonder, la spectroscopie térahertz (THz). La présentation s'amorce avec une mise en contexte des nanofils dans la jungle des nanostructures. L'intérêt scientifique de ces objets est expliqué en s'appuyant sur des exemples de la littérature. Le thème des nanofils ayant été abordé de plusieurs angles expérimentaux et théoriques dans la dernière décennie, quelques résultats pertinents issus de ces études sont ensuite présentés. L'outil expérimental de ce travail, la spectroscopie THz, est introduit en ajoutant à la liste précédente quelques résultats. L'avant-dernière section de ce chapitre réunit les nanofils et le térahertz en présentant les éléments de la littérature les plus proches du projet de recherche décrit dans ce mémoire.

### 1.1 Mise en contexte

Au début du 20<sup>ème</sup> siècle, les connaissances sur la matière ont rapidement progressées avec, entre autre, la découverte de Rutherford sur la structure de l'atome en 1911 et le modèle atomique présenté par Bohr en 1913. Suite à ces découvertes et aux avancées de la mécanique quantique, les bases théoriques de la physique du solide se sont élargies donnant accès aux scientifiques à des concepts d'une grande portée pratique. Le transistor, la brique de base de la microélectronique moderne, est le symbole fort d'une réalisation pratique dont les performances et le développement sont tributaires de la physique du solide. Suite à cette découverte de l'effet transistor, la miniaturisation des composantes électroniques est une motivation pour la recherche afin de développer un meilleur contrôle de la matière à l'échelle microscopique. Les méthodes de dépôt de couches minces et de

gravure se sont améliorées afin d'augmenter la densité et la performance des composants électroniques. Le développement de ces méthodes dans le monde industriel est accompagnée d'efforts dans celui de la recherche pour améliorer la compréhension du comportement des matériaux semiconducteurs. La miniturisation ininterrompue fait passer du monde micrométrique au monde nanométrique soit à l'ordre de  $10^{-9}$ m. À ces échelles, le confinement quantique peut parfois modifier fortement la réponse des porteurs de charges. Les nanostructures sont parfois classées en fonction du potentiel de confinement des porteurs : on parle de points (0D), de fils (1D) et de puits quantiques (2D). Bien que le degré de confinement varie d'une structure à l'autre, la géométrie de ces objets en elle-même peut s'avérer porteuse d'effets intéressants ou technologiquement avantageux. Les *nanofils* sont de telles structures prometteuses.

## 1.2 Nanofils

Un nanofil est une structure cylindrique pleine dont le diamètre est généralement submicronique. La longueur n'est pas limitée mais est généralement de l'ordre de quelques microns ce qui donne un rapport longueur/largeur de  $\sim (5)\mu\text{m}/(200)\text{nm} = 25$ . Il existe en quelque sorte autant de type de nanofils que de méthodes pour les fabriquer. Les forces et les faiblesses des différents outils disponibles pour la synthèse expliquent la vaste gamme retrouvée dans la littérature. Les variations qui résultent de cette diversité doivent inciter le lecteur consultant un article sur la question à porter une attention particulière à la méthode employée pour fabriquer les nanofils. La figure 1.1 présente l'extrémité d'un nanofil de silicium tel qu'utilisé dans le cadre du présent projet.

### 1.2.1 Origines

L'étude des structures filamenteuses de petites tailles et de leur synthèse débute vraisemblablement dans les années 50<sup>1</sup>. Il ne s'agit pas encore de nanofils, ce sont plutôt des structures micrométriques dénommés *whisker* en anglais ou alors des rubans de matériaux métalliques ou semiconducteurs. Au début des années 60, le silicium (Si) est déjà étudié sous forme de microrubans cristallins [2].

Un point tournant de l'histoire des nanofils souvent cité est la découverte du mécanisme de synthèse des fils de Si cristallins par Wagner et Ellis en 1964. Une étude menée sur la synthèse de ces structures [3] suggère que le mécanisme principal de croissance diffère du mécanisme jusque-là accepté de croissance par propagation de déformation cristalline. Les auteurs formulent donc une nouvelle hypothèse [4] sur le mécanisme de synthèse des fils de Si pour la méthode employée à l'époque : le mécanisme de croissance VLS<sup>2</sup>.

---

1. Dans un article sur la croissance de filaments de BeO publié en 1962, Edwards et Happel écrivent : «*Although filamentary crystals, now called whiskers, have been known for many years, there has been an increased interest in them in the last decade, primarily because of the discovery of their phenomenal strength.*» [1]

2. Vapeur-Liquide-Solide

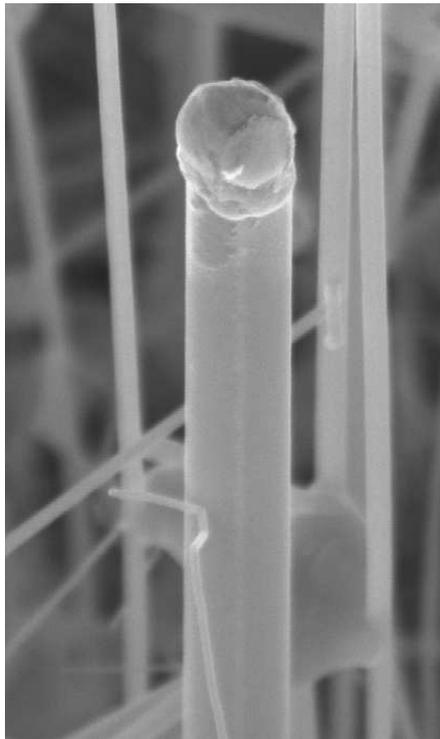


FIGURE 1.1 – Image MEB (microscope électronique à balayage) de l'extrémité d'un nanofil de silicium. Le diamètre est d'environ 350 nm et la pointe du NF est couverte d'une sphère d'or, le catalyseur dans la synthèse de ces structures.

Le chercheur Givargizov est un pionnier de la croissance des fils semiconducteurs [5]. Malgré ces progrès, le sujet des fils cristallins ne sera pas largement étudié avant le début des années 90 où le terme nanofils apparaît pour la première fois (Voir la figure 1.2<sup>3</sup>). À partir de ce moment, l'intérêt pour les nanofils augmente sans cesse. La variété

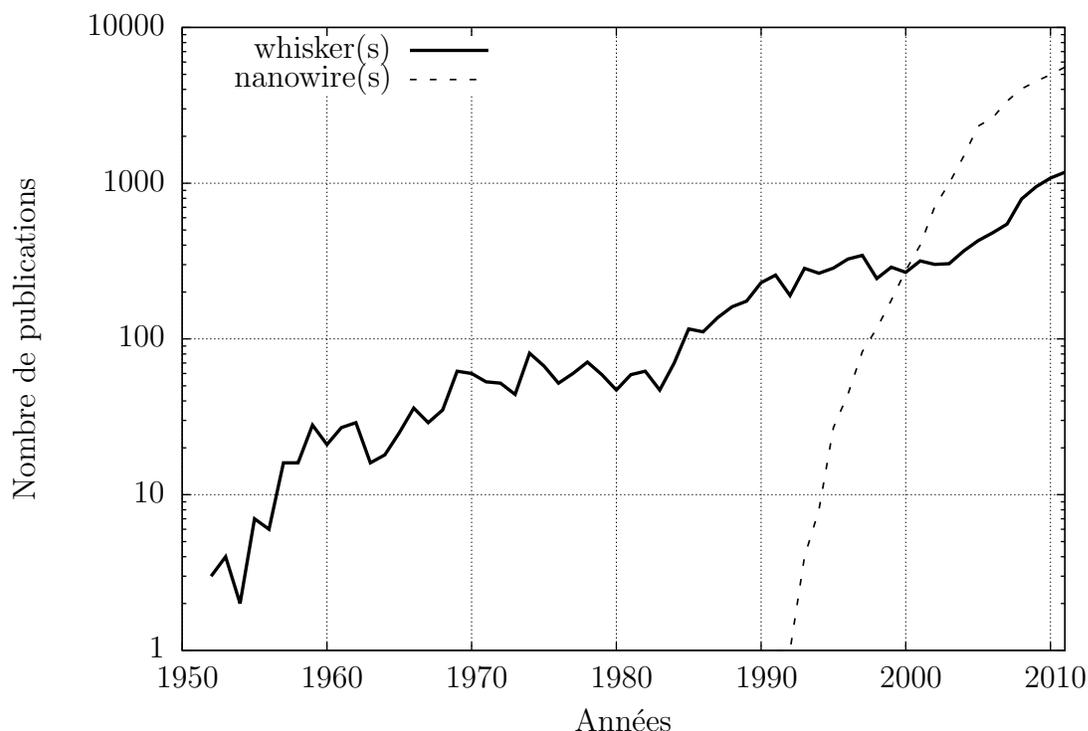


FIGURE 1.2 – Nombre de publication par année pour les mots clés "whisker(s)" et "nanowire(s)".

d'approches pour la synthèse des NFs permet d'attaquer différents problèmes liés, par exemple, à leur intégration. La section suivante présente certaines de ces techniques.

## 1.2.2 Synthèse

La fabrication des nanofils peut se faire selon l'approche traditionnelle nommée *top-down* ou selon l'approche *bottom-up*. L'approche *top-down* utilise un empilement de matériaux d'abord déposés puis gravés selon le motif désiré : gravure s'effectuant à partir du haut (*top*) vers le bas (*down*). L'approche *bottom-up* exploite les propriétés d'auto-assemblage de la matière afin de faire surgir la structure désirée, du bas (*bottom*) vers

---

3. Ces données proviennent d'une recherche sur *scopus.com* avec ces mots-clés limités à "Your query : (TITLE-ABS-KEY(whisker OR whiskers) AND SUBJAREA(MULT OR CENG OR CHEM OR COMP OR EART OR ENER OR ENGI OR ENVI OR MATE OR MATH OR PHYS))".

le haut (*up*). Cette dernière est historiquement la première à avoir été utilisée pour la synthèse des fils cristallins.

### ***Top-Down***

La méthode *top-down*, conceptuellement la plus simple, consiste à définir un motif de nanofil dans une résine électrosensible à l'aide d'un microscope électronique, de retirer la partie de la résine définissant le motif, de déposer le matériau désiré et de soulever la résine restante pour révéler le NF à l'horizontal. Cette méthode a le désavantage de ne produire qu'un nanofil à la fois mais donne un bon contrôle sur la position d'un fil dont la section sera semblable à un carré. L'approche par gravure physique [6] permet de créer un réseau de NFs verticaux suite à la définition d'un motif de section des fils par électrolithographie. Il est également possible de créer un réseau de NFs verticaux avec la gravure chimique catalysée par un métal [7] ce qui ne permet plus de choisir l'emplacement des NFs mais résulte en une grande densité de NFs verticaux. Une façon de contrer l'effet aléatoire de la taille et de l'emplacement des NFs fabriqués par gravure chimique est de définir, par un motif, où le catalyseur de la gravure se trouvera. Cela permet d'obtenir des NFs positionnés avec précision et, dans certains cas, d'avoir une uniformité de NFs verticaux sur la surface d'un substrat. L'utilisation de microbilles calibrées comme masque de gravure permet en plus de s'affranchir de l'étape d'électro-ou de photo-lithographie pour définir le motif diminuant ainsi la difficulté technologique de fabrication [6]. Le contrôle sur le positionnement des nanofils est donc une des forces de l'approche *top-down*.

### ***Bottom-Up***

Les échantillons utilisés dans ce travail sont plutôt issues de l'approche *bottom-up*, plus précisément d'un dépôt chimique en phase vapeur par mécanisme **V**apeur-**L**iquide-**S**olide<sup>4</sup>. Le mécanisme VLS est également le plus utilisé pour la production de nanofils. Il faut premièrement un catalyseur métallique liquide, c'est souvent l'or qui est utilisé pour la croissance de NFs. Tout en chauffant le substrat supportant ce catalyseur, un flux de silane ( $\text{SiH}_4$ ) est introduit dans la chambre de croissance<sup>5</sup>. En chauffant, le catalyseur métallique fond sous forme de petites gouttelettes. Le silane, à proximité de ce catalyseur, se brise pour laisser le silicium s'incorporer au catalyseur. L'hydrogène restant est évacué de la chambre de croissance. Le diagramme de phase du mélange Au-Si possède un point eutectique à environ 18% de fraction molaire de Si dans le mélange. À cette concentration, la température de liquéfaction du mélange Au-Si de 363 °C. L'ajout de silicium sature éventuellement le mélange dans la gouttelette et une partie du Si superflu condense au fond du mélange Au-Si. L'accumulation de ce dépôt de silicium solide forme graduellement

---

4. En anglais, il s'agit de **C**hemical **V**apor **D**eposition-VLS : CVD-VLS

5. Le  $\text{SiCl}_4$  est utilisé au début des années 90 mais les température d'opération on été considérablement réduite par l'utilisation de silane [8].

le NF. Ce mécanisme tient son nom de la phase *vapeur* du silane incident sur la gouttelette *liquide* d’Au-Si dans laquelle le silicium excédant condense sous forme *solide*.

Le catalyseur métallique le plus simple est une couche mince déposée sur le substrat puis recuit afin de former les gouttelettes. Cela donne en général une grande densité de NFs verticaux aux diamètres mal contrôlés. La verticalité dépend du substrat utilisé puisque les NFs ont tendance à se conformer à la direction cristalline du substrat pour une croissance dans la direction  $\langle 111 \rangle$ . Cela est donc facile à contrôler. Le cas du diamètre est beaucoup mieux contrôlé par l’utilisation de billes de catalyseur calibrées. Celle-ci joue le même rôle que les gouttelettes mais sont toutes d’un diamètre semblable. Puisque le diamètre du catalyseur est un facteur déterminant dans le diamètre final du NF, le contrôle sur ce paramètre est augmenté. Cette approche donne également des NFs verticaux. La croissance dans d’autres directions est également possible. Par exemple, si le catalyseur se trouve sur la paroi d’une nanostructure autre, il est possible pour les NFs de croître horizontalement [9].

Le sujet de la croissance *Bottom-up* ou de la fabrication *Top-Down* des NFs est encore aujourd’hui abordé régulièrement [10] [11] [12] et les applications utilisant des NFs issus des deux approches continue d’appuyer leur pertinence respective.

### 1.2.3 Intérêts

L’étude des techniques de fabrication *Bottom-Up* présente un intérêt fondamental dans la compréhension des mécanismes d’auto-assemblage de la matière. Les facteurs thermodynamiques et de chimie des surfaces intervenant dans le processus sont complexes et la variation des multiples paramètres de fabrication donne matière à analyse pour percer la subtilité des phénomènes en jeu.

Les NFs, comme les nanostructures en général, présentent l’avantage d’être des systèmes physiques nouveaux par rapport aux cristaux volumiques. Ce sont des systèmes où la symétrie de translation infinie du cristal n’est pas respectée ce qui permet aux chercheurs de vérifier le comportement de la matière sans cette hypothèse centrale de la physique des cristaux.

Cette compréhension de la physique des nanostructures permet éventuellement d’ouvrir la porte aux applications pratiques. Plusieurs prototypes de diverses applications de nanofils font l’objet de publications depuis une dizaine d’années. Une sélection de ceux-ci est présentée dans cette sous-section. Certains dispositifs utilisent l’indice de réfraction du semiconducteur dans une géométrie cylindrique, d’autres profitent de l’important rapport surface/volume des NFs<sup>6</sup> tandis que la croissance verticale est l’aspect exploité dans d’autres cas.

---

6. Pour un cylindre de rayon  $r$  et de longueur  $h$ , ce rapport est  $\frac{2(r+h)}{rh}$ . Si  $r \ll h$  et que le rayon est donné en nm, le rapport devient  $\frac{2 \times 10^9}{r}$ .

## Électronique

En microélectronique traditionnelle, les semiconducteurs, et particulièrement le Si, jouent un rôle de premier plan. La croissance des NFs de Si étant une des mieux documentées, ces nanostructures sont également à l'avant plan dans les dispositifs électroniques intégrant des NFs. À l'instar du Si volumique, les NFs de Si peuvent être dopés ce qui permet l'assemblage de jonctions  $p-n$  [13]. L'intégration de NFs de Si dans des dispositifs électroniques générant de la chaleur pourrait également permettre de récupérer de l'énergie via l'effet thermoélectrique [14].

L'avenir de la microélectronique dépend de la capacité technique à augmenter la densité de transistors sur chaque puce. La diminution de la taille de chaque transistor est la voie adoptée jusqu'à maintenant mais l'intégration 3D se présente comme une solution alternative. En effet, les composants électroniques étant toujours disposés sur le plan du substrat, l'utilisation de la 3e dimension permettrait d'avoir plus de transistors pour la même surface. Cette approche nécessite une connexion entre les plans empilés de transistors. Le NF vertical serait un bon canal de conduction entre ces plans, un canal dont la conduction pourrait elle aussi être modulée [15]. L'intégration de NFs de Si/Ge en couche, et non pas comme composant intermédiaire, a également été démontrée sur substrat classique et substrat flexible [16].

La possibilité de modifier les matériaux déposés lors de la croissance des NFs permet de faire des jonctions in-situ. Par exemple, en modifiant le gaz dans la chambre de croissance planaire d'épitaxie par jets moléculaires de Si vers Ge, puis en y gravant des NFs verticaux, il est possible de créer des interfaces très abruptes [6] : une hétérostructure longitudinale est ainsi créée. Il est possible de faire de même avec le dopant si bien qu'une jonction  $p-n$  pourrait se faire à même un seul NF.

## Photovoltaïque

La substitution d'un empilement planaire de matériaux par une couche de NFs dans les cellules solaires permet d'augmenter la surface effective et de diminuer les pertes par réflexion spéculaire. Les couches anti-reflets sur les cellules solaires pourraient en effet être remplacées par un traitement chimique de surface analogue à celui développé pour la synthèse de NFs de Si. La diminution de la réflectance de ces NFs de Si par rapport au Si polie est de l'ordre d'au moins 20% dans le spectre visible [7].

La formation de jonction  $p-n$  dans l'axe radiale de NFs est possible sur un ensemble de NFs ce qui permet d'avoir directement la composante de base photovoltaïque à la surface. La géométrie type NFs augmente également la probabilité de capture des photons [17]. Les NFs de Si constitue une alternative intéressante au photovoltaïque classique, la passivation de surface reste cependant un défi important à relever pour le passage vers un technologie viable à grande échelle [18].

## Détection chimique et biologique

Le grand rapport surface/volume est tout aussi avantageux dans la collection de photons qu'il peut l'être pour la détection d'espèces biologiques et chimiques. La détection classique nécessite des tests chimiques qui peuvent être longs et complexes tandis que l'approche électrique, faisant intervenir des électrodes ou une mesure de courant dans une solution par exemple, permet d'avoir les résultats rapidement et parfois une détection en temps réel. Des dispositifs à base de NFs de Si sont testés depuis une dizaine d'années pour la détection biologique ou chimique. Le principe de base est de corrélérer une variation de courant dans un transistor ou un système d'électrodes en solution à la présence d'une espèce chimique ou biologique et de quantifier cette présence si possible. Le NF doit généralement être fonctionnalisé (ajout de molécules ou de particules à la surface) pour qu'une interaction particulière puisse avoir lieu entre la surface du NF et la molécule à détecter.

Des expériences concluantes de détections biologiques sur des formes de biotine [19] et d'albumine [20] prouvent la viabilité de cette approche qui fournit généralement des mesures d'une grande précision. Les mesures en temps réel de PH ou d'ions de calcium est également possible [19].

Malgré les nombreux prototypes de dispositifs à base de NFs, leur intégration future dépend de la capacité à manipuler puis positionner ces objets [21] et à bien comprendre leurs propriétés fondamentales. La prochaine sous-section aborde quelques-unes des études publiées sur ces propriétés électroniques des NFs de Si.

### 1.2.4 Caractérisation électrique

La mise en valeur des nanostructures nécessite une bonne compréhension de leurs propriétés de base. Puisque ce projet concerne la conductivité, les propriétés électroniques des NFs sont ici parcourues en regard des quelques publications sur le sujet.

Des mesures électriques sur NFs de Si indiquent que la surface joue un rôle important dans le transport. Plusieurs études confirment que des considérations particulières doivent être prises en ce qui concerne la surface. Il est par exemple possible de modifier la conductivité de NFs de Si en ajoutant des particules de ZnS à sa surface [22]. Ces nanoparticules injectent des trous dans les nanofils et créent des états accepteur à l'interface. Des mesures sur un ensemble de jonctions  $p-n$  dont les parois sont aplanies par gravure chimique de l'oxyde de silicium suggèrent également que la rugosité et/ou la nature chimique des terminaisons sur la surface des NFs est responsable d'une partie de la réponse électrique dans ces nanostructures [23]. Ces deux derniers exemples sont tirés d'expériences avec des NFs synthétisées par gravure chimique, une méthode qui donne généralement des parois rugueuses aux NFs, l'effet est donc potentiellement moindre pour des NFs issus d'autres méthodes de synthèse.

La littérature contient également des exemples d'effet du traitement de la surface sur le dopage intrinsèque des NFs. Les NFs de Si provenant d'une croissance VLS sans dopage intentionnel présente souvent un dopage type- $p$  [24] [25] [26]. Le renversement de

Type de synthèse ( <i>Bottom-Up/Top-Down</i> )	Diamètre (nm)	Mobilité ( $\frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{s}}$ )	Source
<i>B-U</i>	60-150	Intr : $5.9 \times 10^{-3}$ type- <i>p</i> : 3.2	[24]
<i>T-D</i>	20x20 (carré)	Élec : 375 Trous : 125	[28]
<i>B-U</i>	40-100	Intr : 40 type- <i>n</i> : 288	[25]
<i>B-U</i> (Transistor vertical)	100	Intr : 7	[15]
<i>B-U</i>	> 80	type- <i>p</i> : 200	[26]

TABLEAU 1.1 – Tableau de mobilités mesurés dans différents systèmes de NFs de Si.

ce dopage effectif natif a été observé suite à un traitement d'oxydation thermique affectant la surface [15]. Ces phénomènes suggèrent tous que la surface intervient dans le transport.

Les données disponibles dans la littérature sur la quantification de la concentration de dopants ou de la mobilité ne semblent pas converger. La mobilité des NFs pour différents articles sont compilés dans le tableau 1.1. Parmi la gamme de mobilités estimées, l'augmentation de la mobilité avec le dopage est particulièrement remarquable puisque contraire aux effets pour les semiconducteurs volumiques. Une discussion sur le dopage est présentée à la section 2.1.3, la question étant plus nuancée que dans le cas des semiconducteurs volumiques. Bien qu'une estimation via la mesure de mobilité du dopage soit possible, une interprétation directe peut s'avérer incorrecte, surtout pour les NFs de petits diamètres [27].

### 1.2.5 Caractérisation optique

Les méthodes de caractérisation électriques possèdent certains désavantages dont le nombre de NFs mesurables. À l'exception de quelques applications de basses difficultés techniques où les conditions de caractérisation sont celles d'utilisations potentielles, la caractérisation de prototypes ne peut se faire sur une grande échelle. Pour palier à ce problème, une approche optique peut fournir de l'information sur un ensemble de NFs. Elle permet également de s'affranchir des problèmes inhérents aux caractérisations électriques comme le contact Schottky entre l'électrode métallique et le nanofil par exemple. Ces méthodes de mesures optiques sont dites sans contacts et permettent, selon les cas, d'obtenir de l'information sur le temps de vie des photoporteurs sur de très courtes échelles de temps, inférieure à la picoseconde(ps). Cette sous-section présente quelques résultats d'expériences, excluant ceux liés à la spectroscopie THz qui sont plutôt abordés à la section 1.4, publiées sur les NFs qui utilisent cette approche. Elles sont toutes du

type *pompe-sonde optique* : Excitation de porteurs de charges dans le matériau via la pompe et utilisation de la sonde pour mesurer leur présence.

Les articles publiés jusqu'à maintenant semblent indiquer, comme à la sous-section précédente, que la surface joue un rôle central dans la dynamique des porteurs. Une expérience de pompe visible et de sonde de réflectance micro-onde sur des NFs de Si crus par mécanisme VLS et passivés post-croissance démontre une augmentation du temps de relaxation des porteurs liés à un accroissement du diamètre des NFs [29]. Dans cette expérience, le temps de relaxation passe de  $\sim 0.3$  ns à  $\sim 1$  ns pour un diamètre de NFs de 400 à 700 nm environ. Les auteurs interprètent cette tendance comme une indication que ce ne sont pas les défauts d'Au incorporés dans la croissance qui sont le principal responsable de la recombinaison mais bien des mécanismes liés à la surface qu'ils ne sont pas en mesure d'identifier clairement.

Une étude mentionne l'utilisation d'un processus de croissance de NFs de type VLS dans lequel une couche de Si amorphe se trouve sur la paroi des NFs. Les mesures de photocourant montrent une augmentation de la longueur de diffusion des porteurs dans le cas où une couche de Si amorphe recouvre la surface [30].

Deux autres articles utilisant des mesures de photocourant sur NFs de GaN viennent également renforcer cette idée [31] [32]. Dans ces études, une dépendance du photocourant en fonction du diamètre des NFs et l'existence d'un rayon critique en deça duquel la recombinaison des porteurs augmente drastiquement sont clairement observés. L'existence d'un courant sans illumination résiduel dépendant du diamètre des NFs conjugué à ces observations permettent aux auteurs d'élaborer un modèle de courbure de bandes expliquant toutes leurs observations. Ce modèle fait intervenir le diamètre des NFs comme un paramètre qui détermine si les effets de bords sont présents dans la totalité de son volume.

Des expériences pompe-sonde en transmission sur des NFs de Si crus par VLS donnent également des résultats intéressants [33] [34]. L'utilisation d'une pompe à 266 ou 420 nm et d'une sonde à 570, 840, 1045 ou 1350 nm permet de mesurer l'occupation de différents niveaux d'énergie. La sonde à 1350 nm est particulièrement utile puisqu'elle permet de prouver l'existence d'états dans le gap du Si volumique. Les résultats de ces manipulations démontrent une fois de plus l'énorme influence du diamètre des NFs sur le temps de vie des porteurs. Les NFs mesurés sont de diamètre entre 10 et 100 nm et la dynamique observée ressemble à une décroissance exponentielle dont les temps de relaxation sont tous en deça de 100 ps. Une estimation de la vitesse de recombinaison de surface sur des NFs individuels montre une diminution de moitié de celle-ci en passant de diamètres de NFs de 50 à 200 nm.

Les exemples présentés ici ne constituent qu'un échantillon de la littérature disponible sur le sujet des NFs étudiés par méthodes optiques, la revue de la littérature de Prasankumar et al. [35] peut être consultée pour voir la grande gamme de phénomènes observables dans les NFs semiconducteurs.

Les mesures optiques et électriques sur les NFs semiconducteurs, et particulièrement dans le cas du Si, indique une grande importance de la taille des NFs sur le transport et

le temps de vie des porteurs.

## 1.3 Spectroscopie térahertz

Les différents exemples de la section précédente montre la vaste gamme de chemins expérimentaux disponibles pour obtenir de l'information sur les nanofils. Les techniques expérimentales se complètent afin d'obtenir le plus grand nombre de points de vue différents sur une même interrogation. La présente section introduit l'angle expérimental choisie pour ce projet : la spectroscopie térahertz. Le principe de la méthode est premièrement présenté. Son application sur divers matériaux permet ensuite de démontrer son utilité. La dernière partie de cette section présente l'ensemble des études de spectroscopie THz sur NFs semiconducteurs publiés au moment d'écrire ces lignes.

### 1.3.1 Origine

À partir de 1888, les travaux de Hertz confirme qu'il est possible de générer et détecter une onde électromagnétique. La communauté scientifique peut alors utiliser la notion de spectre électromagnétique pour se munir de générateur et de détecteur couvrant des plages différentes de celle du visible accédant ainsi à un monde de nouvelles informations et de nouveaux outils. Soit  $c$ ,  $\lambda$ ,  $\nu$  la vitesse de la lumière dans le vide, la longueur d'onde et la fréquence d'une onde électromagnétique, l'équation les unissant est

$$c = \lambda\nu \quad (1.1)$$

et l'énergie  $\epsilon$  d'un photon s'écrit

$$\epsilon = h\nu \quad (1.2)$$

où  $h$  est la constante de Planck : différentes longueurs d'ondes sont associées à différentes énergies. Chaque partie du spectre électromagnétique présente un intérêt différent puisque les différentes énergies associées aux photons permettent de sonder différents phénomènes physiques, chimiques ou biologiques. Le préfixe *téra* correspond à un facteur  $10^{12}$  de sorte qu'une oscillation de 1 térahertz possède une période temporelle de 1 picoseconde,  $10^{-12}$ s. Les équivalences énergétiques et de longueur d'onde sont approximativement 1 THz-4.1meV-33.36cm<sup>-1</sup>-48K-0.3mm, comme montré à la figure 1.3. La génération d'ondes électromagnétiques dans la partie THz du spectre n'est technologiquement possible que depuis les années quatre-vingt [36] et la fabrication de la première antenne THz utilisant des porteurs à faible durée de vie se fait en 1983 [37]

Pour le présent travail, le rayonnement THz s'avère utile à l'étude des matériaux semiconducteur puisque l'énergie des photons est située en deça du gap de ces matériaux qui est normalement  $\sim 1$ eV mais les électrons libres peuvent absorber ce rayonnement. Le rayonnement térahertz est sensible aux porteurs libres dans les matériaux semiconducteurs ce qui est déjà en soit intéressant mais qui ne le distingue pas du rayonnement micro-onde par exemple (0.001–0.3THz). D'un point de vue pratique, la longueur d'onde

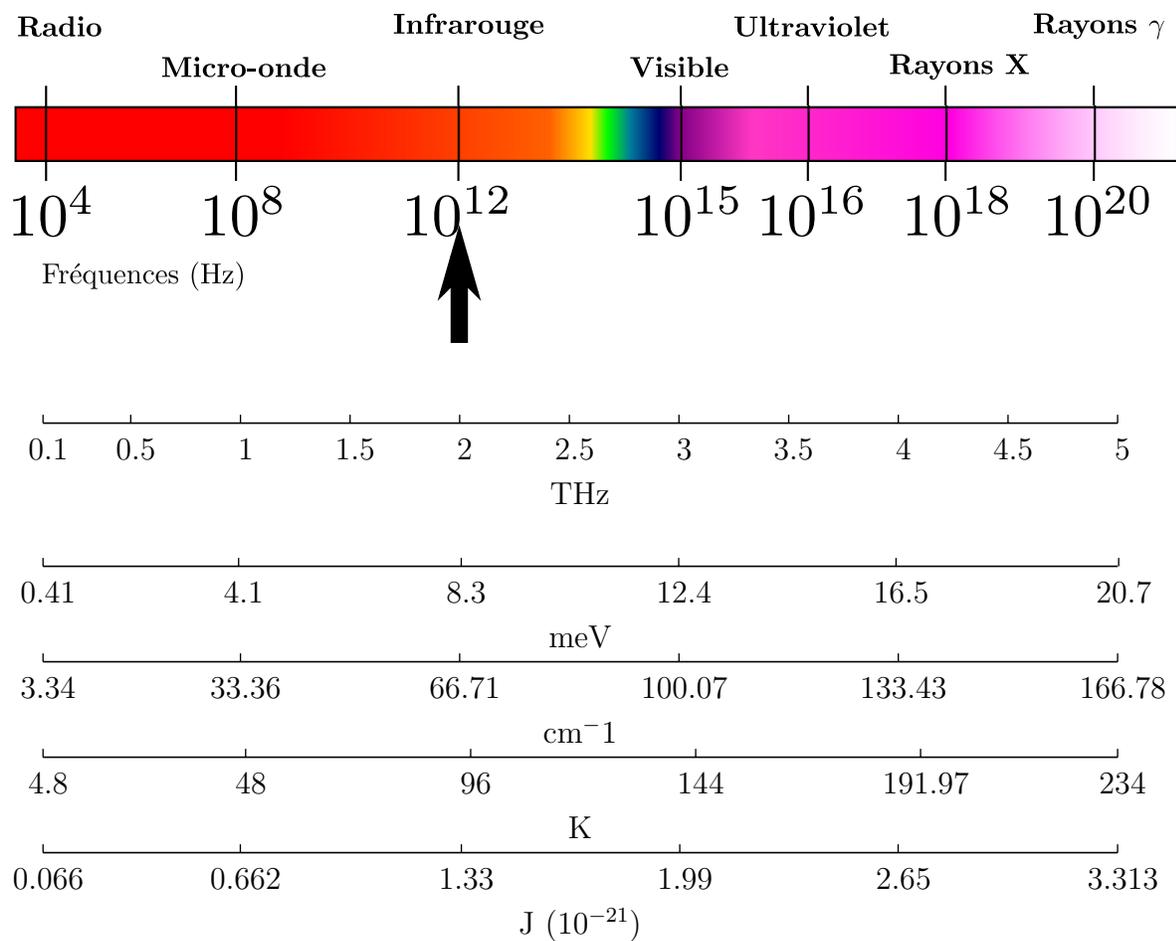


FIGURE 1.3 – Équivalence énergétique dans le spectre THz. Le rayonnement THz se situe dans l'infrarouge lointain. Spectre électromagnétique tiré de [38].

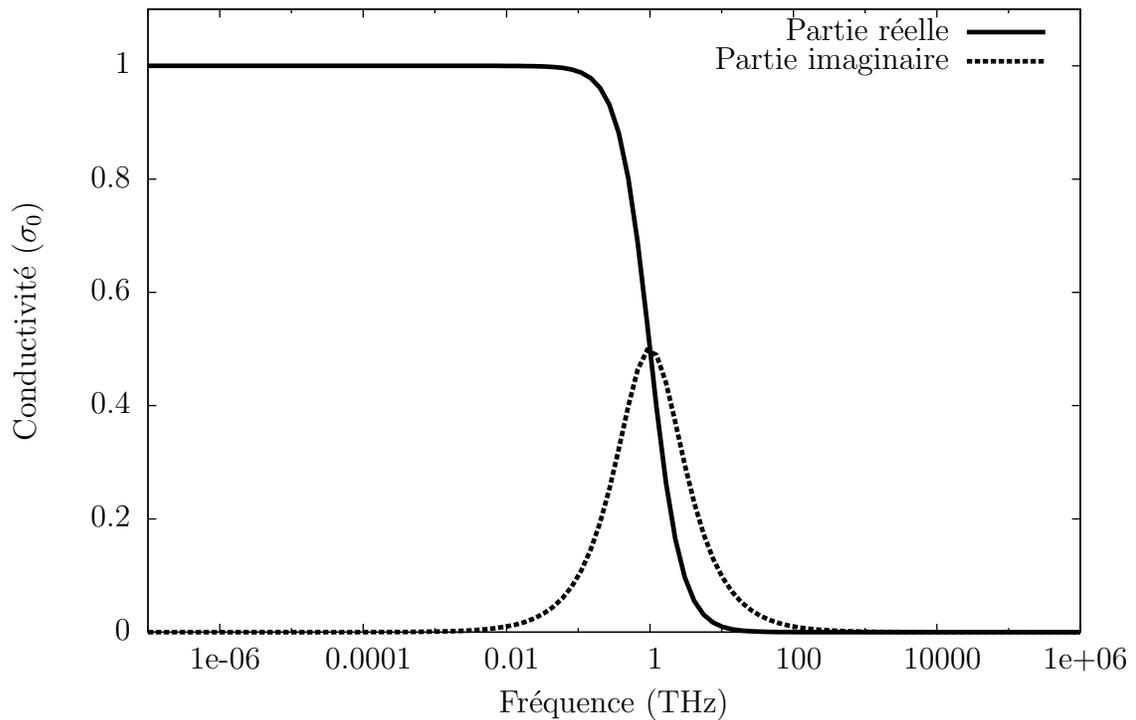


FIGURE 1.4 – Conductivité de Drude en fonction de la fréquence pour  $\tau = \frac{1}{2\pi \text{ THz}} \simeq 0.16$  ps. Pour un matériau dont la conductivité est de type Drude avec un taux de collision  $\tau$ , une sonde mesurant les fréquences inférieures à  $\omega = 1/\tau$  verra une conductivité constante en fréquence. Les sondes dont la sensibilité est au-delà de ce point de croisement ne verront que peu ou pas de signal.

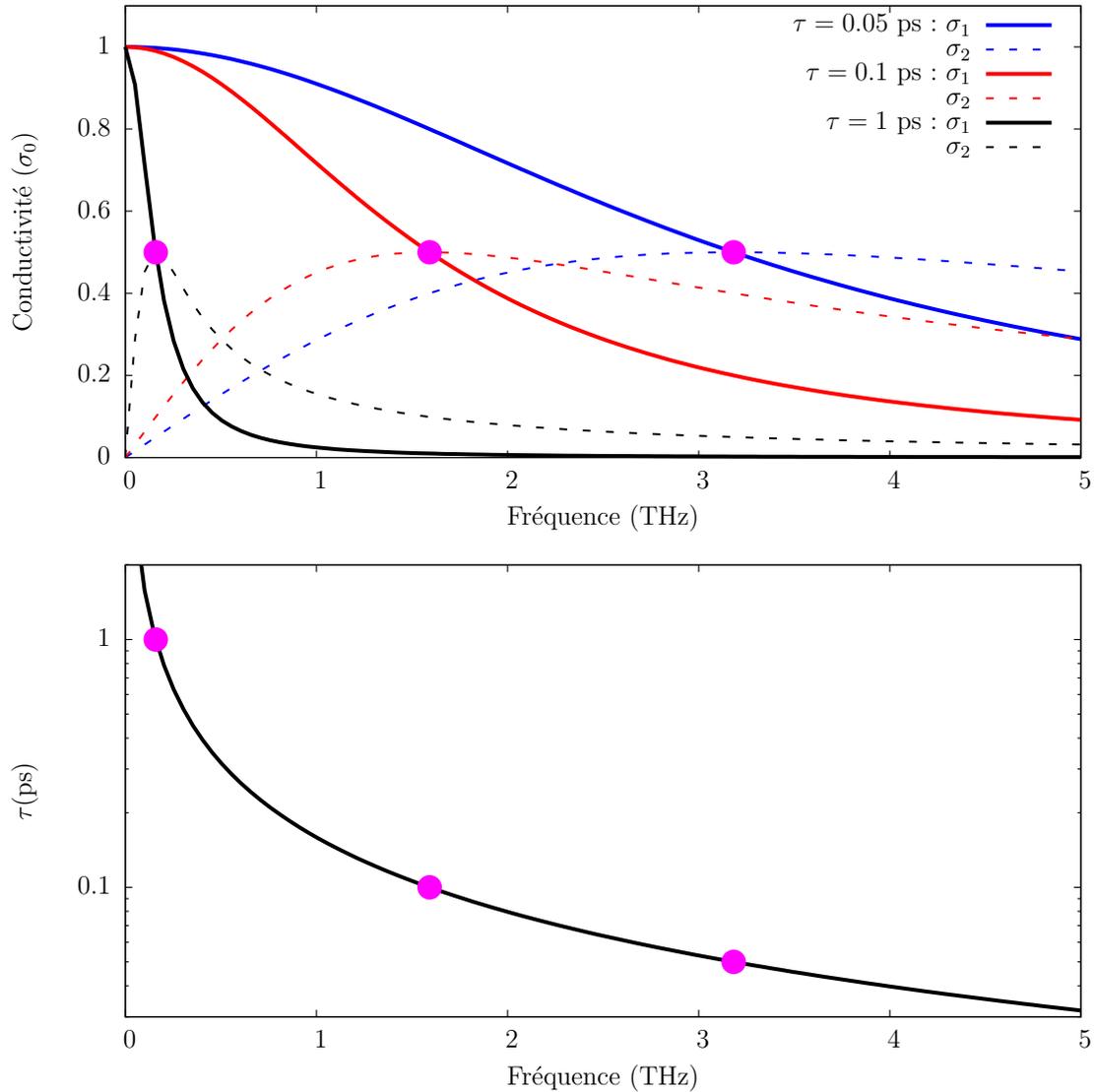


FIGURE 1.5 – Le modèle de conductivité de Drude fait intervenir un temps moyen,  $\tau$ , entre les collisions porteurs-réseaux cristallins. Ce  $\tau$  détermine la valeur en fréquence du point de croisement de la partie réelle et de la partie imaginaire de la conductivité. Le graphique du haut montre les parties réelle ( $\sigma_1$ ) et imaginaire ( $\sigma_2$ ) de la conductivité de Drude pour différentes valeurs de taux de collision ( $\tau$ ). Le graphique du bas montre le  $\tau$  nécessaire dans le modèle de conductivité de Drude pour que le croisement se produise à la fréquence désignée.

entre également en jeu puisque le rayonnement micro-onde est de l'ordre du centimètre ce qui peut poser problème pour la mesure de petits échantillons.

La plage THz se distingue plus particulièrement dans l'étude des matériaux puisqu'elle donne accès à la partie intéressante de la dynamique des porteurs. En effet, une simple considération du modèle de Drude<sup>7</sup> permet de constater qu'une des quantités physiques qui dicte le comportement de la conductivité est le temps moyen  $\tau$  entre deux collisions d'un électron avec le réseau d'atomes. La signature caractéristique de la conductivité de Drude se trouve dans la transition où les parties réelle et imaginaire se croisent, comme montré à la figure 1.4. Ce croisement se fait à  $\omega = 1/\tau$ . La figure 1.5 montre que le  $\tau$  nécessaire pour avoir la fréquence de croisement dans la gamme autour de 1 THz est de l'ordre de la picoseconde or, c'est précisément la plage dans laquelle se trouvent les semi-conducteurs et les métaux. En d'autres mots, la signature intéressante des électrons libres dans ces matériaux est dans la gamme THz ce qui fait de la spectroscopie THz un outil de choix pour étudier le transport dans ces matériaux.

### 1.3.2 Signature THz des matériaux

Cette sous-section présente l'utilité de la spectroscopie THz pour l'étude des systèmes semiconducteurs autres que les NFs. La façon dont les mesures sont faites et les détails du schéma expérimental sont présentés au chapitre 3. Mentionnons simplement que la spectroscopie THz permet d'obtenir les parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction ou de la conductivité en fonction de la fréquence sur une plage de fréquences qui s'étend typiquement de 0.1 à 3 THz. Il est aussi possible de mesurer l'influence d'une pompe optique sur la transmission THz en fonction du temps, il s'agit alors d'une mesure du temps de vie des photoporteurs.

Les premières mesures sur Si remontent à 1990 où la conductivité de Si type- $n$  et  $p$  est mesurée par Exter et Grischkowsky [39] puis mesurée sur un substrat haute résistivité par Grischkowsky et al. [40]. Les mesures sur le substrat haute résistivité donnent un indice de réfraction réel de  $n \sim 3.418$  et un coefficient d'absorption  $\alpha < 0.1 \text{cm}^{-1}$  de 0.1 à 2.0 THz. Les mesures sur le Si dopé donnent des valeurs de conductivité sur la même plage qui reproduisent bien un comportement de Drude. Les temps de relaxation pour le Si type- $p$  est tel que  $\frac{1}{\tau 2\pi} = 1.51$  THz et de 0.64 THz pour le type- $n$ . Les mobilités extraites sont au-delà du niveau attendu dans ce cas soit 1680 et 500  $\frac{\text{cm}^2}{\text{V s}}$  pour les électrons et les trous respectivement.

Un comportement de ce type est également observé pour le GaAs type- $n$  avec des mesures de spectroscopie THz en réflexion [41]. Le pompage optique pulsé combiné à la spectroscopie THz permet d'obtenir de l'information sur la dynamique des porteurs dans un matériau. Par exemple, le pompage optique du Si type  $n$  et  $p$  donne un comportement de la conductivité déviant du Drude standard, un comportement dit de *Drude-Smith* et

---

7. Il s'agit d'un modèle simple décrivant le comportement de la conductivité complexe en fonction de la fréquence. Le modèle de Drude et quelques-unes de ses variantes sont présentées à la section 2.2.2.

une constante de temps de relaxation<sup>8</sup> du changement de transmission du THz supérieure à la nanoseconde [42].

Une expérience semblable dans le Si à des températures de 30 et 60 K permet de mettre en évidence la dynamique des excitons [43]. Lorsque le matériau dévie de l'approximation volumique standard, la spectroscopie THz permet d'observer le changement dans la signature de conductivité.

Toujours en ce qui concerne le Si, un endommagement du cristal par bombardement d'ions fait passer le temps de vie des photoporteurs de l'ordre de la nanoseconde à une durée inférieure à 50 ps [44].

La mesure de Si microcristallin ( $\mu$ C-Si) indique également des déviations par rapport à la signature THz du matériau volumique : un passage d'une longue décroissance à une décroissance partielle sur une échelle de quelques picosecondes est observable en mesures pompe optique-sonde térahertz [45]. Cette dynamique est possiblement l'effet d'une capture d'une fraction des photoporteurs par des états de pièges qui saturent à forte fluence pour ne laisser que le chemin de recombinaison plus long aux porteurs restants. Une variation du degré de microcristallinité jusqu'à un état amorphe permet de voir cette dynamique à deux temps disparaître pour ne laisser place qu'à un signal court temps, signe que le transport est effectivement influencé par la cristallinité du milieu [46].

Il est également possible d'observer la transition de percolation sur des couches de nanocristaux de Si avec la spectroscopie THz. La croissance de nanocristaux nécessite le choix d'un ratio O/Si lors du dépôt de matériau : en général, un plus grand ratio donne des nanocristaux plus petits et moins denses. En variant ce ratio, la dynamique pompe optique-sonde térahertz et la signature de la conductivité change. Les nanocristaux de plus grands diamètres peuvent se connecter entre-eux offrant ainsi aux porteurs un plus grand parcours dans le matériau. Cela se traduit par une conductivité de type Drude-Smith plus grande mais pas nécessairement par un temps caractéristique de la dynamique plus élevé. Ces temps sont de l'ordre de 25 ps dans la référence. [47] pour différents ratio O/Si et une double exponentielle avec un temps inférieur à 3 ps et un plus long temps de l'ordre de 100 ps dans la ref. [48] pour un ratio O/Si de 1. Puisque ces nanocristaux se trouvent dans une matrice de SiO<sub>2</sub>, il est possible que la qualité de cette matrice ou des nanocristaux explique cette différence.

Les transitions de percolation pour des couches minces d'Au ont également été étudiées par spectroscopie THz [49]. Dans ces systèmes, les couches d'Au d'épaisseurs inférieures à 15 nm ne présentent pas d'uniformité et forment plutôt des îlots. En variant l'épaisseur des couches, on voit la signature THz changer drastiquement près de 6-7 nm d'Au où les îlots commencent à se rejoindre et la transition de percolation s'effectue. Une augmentation de l'épaisseur de la couche d'Au fait passer la conductivité de type Drude-Smith à Drude.

Des membranes nanoporeuses d'InP possèdent également une signature particulière dans le spectre THz [50]. Des mesures de conductivité montre qu'il est possible de distinguer différents niveaux de porosité, la signature déviant de Drude lors du passage de

---

8. Pour une décroissance du type  $e^{-t/\tau}$ .

l'InP volumique vers la membrane nanoporeuse. La conductivité du matériau retourne cependant à un comportement de Drude lorsqu'il est optiquement pompé. Le changement de conductivité selon l'orientation cristalline de la membrane peut également être mesuré. La dynamique des porteurs est particulière pour ces systèmes puisque le temps de vie mesuré de l'InP volumique est de 330 ps tandis que les échantillons nanoporeux présente des temps de vie supérieurs à 3 ns. De plus, la photoconductivité augmente avec la porosité ce qui fait croire aux auteurs de l'étude qu'un effet de courbure de bande confinant les électrons au centre des filaments de la membrane est probablement annulé, du moins en partie, par la présence des photoporteurs suite à un effet d'écrantage.

La spectroscopie THz permet également d'obtenir de l'information sur des matériaux fondamentalement différents des semiconducteurs comme le montre les observations de l'effet du désordre sur poly-3-methylthiophène [51].

Ces exemples exposent donc l'intérêt de la spectroscopie THz pour l'étude des matériaux de différentes composition et géométrie. Il est clair que cette méthode expérimentale est en mesure de détecter des changements de conductivité et de dynamique des porteurs attribuable à un passage du volumique vers la nanostructure ou aux conditions de transport électrique.

## 1.4 Nanofils et térahertz

Appliquée aux nanofils semiconducteurs, la spectroscopie THz permet de tirer le même type d'information que pour les autres nanostructures et semiconducteurs volumiques. Comme il sera explicité à la section 2.3.4, la difficulté des mesures de spectroscopie dans le domaine temporel se trouve dans le choix d'une modélisation adéquate de la transmission dans le milieu étudié. La forte inhomogénéité que présente généralement les systèmes de nanoparticules constitue donc une étape supplémentaire dans l'interprétation des données THz. À condition d'avoir un substrat donnant une réponse neutre au pompage optique, les mesures térahertz avec pompe optique sont généralement plus directes. La figure 1.6 montre une carte des publications sur les mesures de NFs semiconducteurs avec un rayonnement THz en fonction de la taille des NFs étudiés. Ces articles présentent six matériaux différents pour des NFs de tailles variées. Cette section aborde chacun de ces systèmes de nanofils ainsi que les principaux résultats expérimentaux associés.

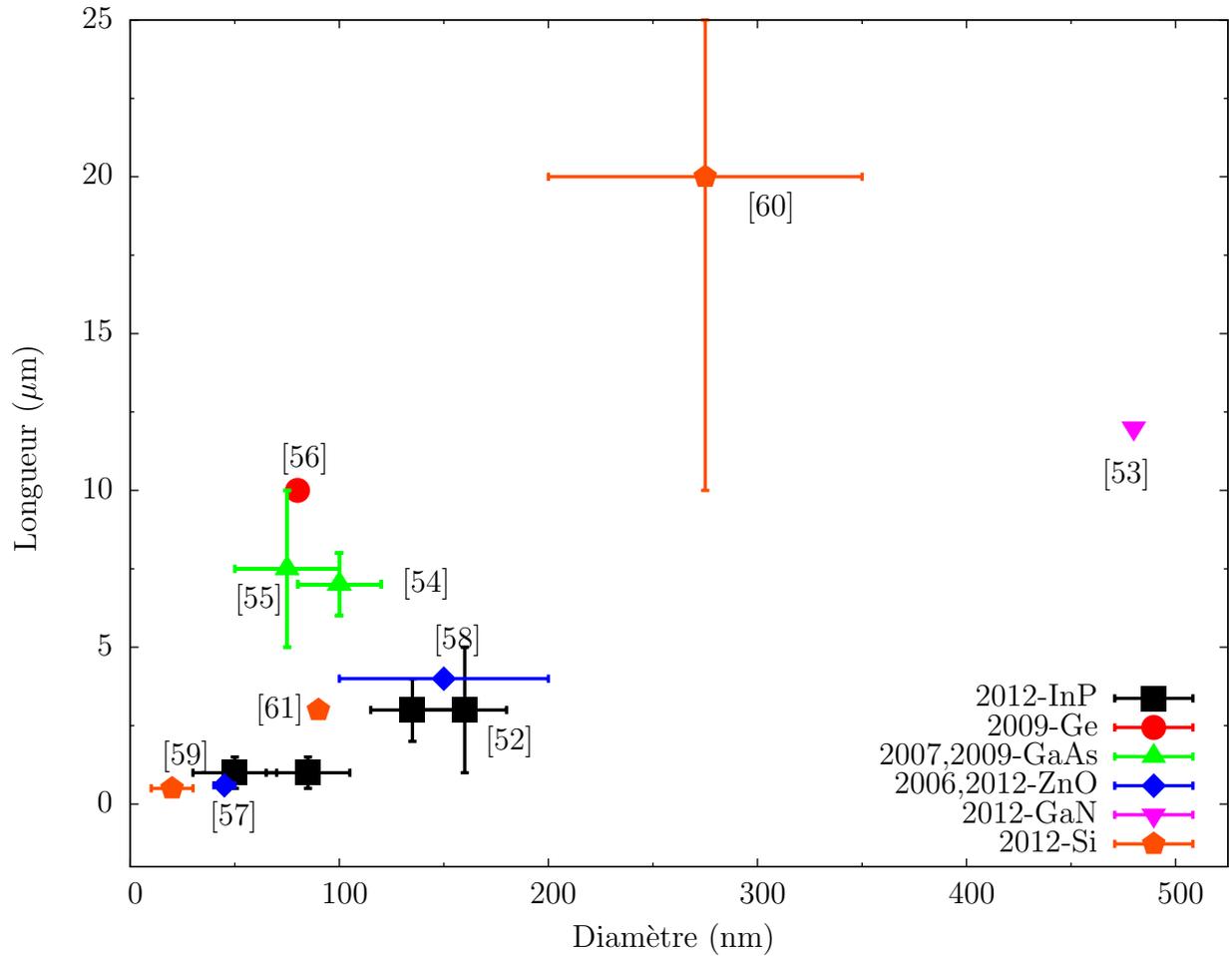


FIGURE 1.6 – Carte des publications dans lesquelles des NFs sont mesurés par spectroscopie térahertz, dans le domaine temporel ou résolue en temps. Les différents matériaux de synthèse sont placés selon leur diamètre et leur longueur approximative. Les références aux articles sont marquées sur la carte. La légende indique également les années de publication sur ces matériaux. Cette figure montre la diversité de taille des NFs et la relative nouveauté de leur étude par spectroscopie THz. Le cas de l’InP est traité dans un seul article mais les tailles de tous les échantillons sont présentés.

## ZnO

L'oxyde de zinc est un semiconducteur à gap direct de  $\sim 3.4$  eV. En 2006, Baxter et Schmuttenmaer étudient la conductivité du ZnO sous forme de nanoparticules, couches minces et nanofils [58]. Les NFs sont fabriqués sur un substrat de verre par une technique *bottom-up* de déposition en bain chimique. Les NFs produits sont perpendiculaires au substrat et d'une forme partiellement conique : la largeur de la tête est de  $\sim 200$  nm et  $\sim 100$  nm pour la base. Les NFs sont d'une longueur d'environ  $4 \mu\text{m}$ . Deux échantillons, passivé et non-passivé, sont comparés pour chaque type de nanoparticules. La mesure de conductivité des NFs non-passivé est lissée par le modèle de Drude-Smith qui donne une concentration de porteurs  $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  et  $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  pour l'échantillon passivé. La mobilité extraite est de  $16 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Le pompage optique montre une dynamique de recombinaison des photoporteurs à deux exponentiels de 160 ps et 5.6 ns respectivement. La conductivité des photoporteurs dans les NFs non-passivés est un ordre de grandeur plus faible que pour les porteurs intrinsèques. La passivation fait passer la mobilité des photoporteurs de 138 à  $189 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Les auteurs expliquent qu'il est possible que l'augmentation de la mobilité lors du pompage optique soit dû à du remplissage de pièges. Finalement, la passivation semble s'approcher d'un comportement en conductivité de type Drude.

Les nanofils de ZnO sont également étudiés par Zidek et al. en 2012 [57]. L'étude se concentre sur l'effet des points quantiques de CdSe sur la surface de NFs de ZnO. Les NFs étudiés ont une largeur de 40-50 nm et une longueur d'environ 600 nm. La photoconductivité est semblable au cas Drude-Smith habituellement invoqué pour ces structures mais les paramètres ne sont pas extraits. La dynamique des porteurs dans ce système est reproduite par deux temps caractéristiques de 12 et 100 ps dans un modèle de transfert de charge.

## InP

Le phosphore d'indium est un matériau à gap direct de  $\sim 1.3$  eV. Une étude par Joyce et al. présente des résultats sur des NFs d'InP placés horizontalement sur un substrat de quartz [52]. Ces NFs synthétisés par une méthode *bottom-up*, déposition chimique en phase vapeur aux organométalliques. La fabrication nécessite des catalyseurs de croissance qui permettent aux auteurs de régler le diamètre des NFs à 50, 85, 135 et 160 nm. La forme des NFs est cylindrique ou légèrement conique, la longueur varie entre 1 et  $3 \mu\text{m}$ . Les temps de vie des porteurs dans ce système sont entre 1 et 1.5 ns et augmente avec le diamètre des NFs. En considérant la diffusion des porteurs vers les parois des NFs, une vitesse de recombinaison de surface de  $170 \text{ cm/s}$  est extraite. Les mesures de photoconductivité sont lissées avec un modèle de résonance plasmon et la mobilité extraite est de  $570\text{-}730 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , environ un ordre de grandeur plus faible que la mobilité volumique. La densité initiale de porteurs est estimée à  $5.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

## GaN

Le nitrure de gallium est un matériau à gap direct de  $\sim 3.2$  eV. Le système de NFs de GaN étudié par Parkinson et al. [53] est constitué de NFs crus par épitaxie par jets moléculaires et déposés sur un substrat de quartz. Les NFs ont 480 nm de diamètre et 12  $\mu\text{m}$  de longueur. Le temps caractéristique de recombinaison des porteurs dans le système de nanofils est d'environ 2.5 ns ce qui est supérieur au temps mesuré pour le GaN volumique de 200-400 ps. Les auteurs attribuent cette différence à la faible densité de pièges de surface et à la qualité du cristal des NFs de GaN par rapport au cas volumique. La photoconductivité est lissée par la somme d'un terme de Drude et d'un terme de plasmon pour extraire une mobilité de  $820 \pm 120 \text{ cm}^2/\text{V s}$ .

## GaAs

L'arséniure de gallium est un matériau à gap direct de  $\sim 1.4$  eV. Un premier système de NFs de GaAs est étudié en 2007 pour un échantillon non-aligné : les NFs sont crus directement sur un substrat de quartz par déposition chimique en phase vapeur et mécanisme VLS [55]. Le catalyseur utilisé est l'Au et puisque le quartz ne permet pas de dicter une direction cristalline préférentielle aux NFs en croissance, ils ne sont pas tous parfaitement verticaux. Les NFs possèdent un diamètre de 50-100 nm et une longueur de l'ordre de 5-10  $\mu\text{m}$  pour une densité de  $\sim 3 \text{ NFs}/\mu\text{m}^2$  ce qui donne un facteur de remplissage surfacique de  $10 \pm 2\%$ . La dynamique des porteurs est mesurée pour des fluences entre 44  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  et 1.3  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ . Elle révèle une décroissance monoexponentielle du signal pompe-sonde pour la plus faible fluence. Selon les auteurs, la plus forte fluence voit sa dynamique modifiée par une saturation des pièges : la décroissance du signal est donc plus lente. Le temps de décroissance est très faible, inférieur à 2 ps pour toutes les fluences utilisées. Une modélisation de la dynamique utilisant un niveau de piège (modèle de Jepsen) permet d'extraire une densité de pièges de  $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ . La conductivité est lissée par le modèle de plasmon de surface et une mobilité de  $2600 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  est extraite, un facteur 3 plus faible que pour le cas volumique.

La seconde étude sur les NFs de GaAs explore un aspect critique dans l'intégration future de ces nanostructures : la passivation de surface [54]. Les NFs sont fabriqués par déposition chimique en phase vapeur aux organométalliques à l'aide d'un catalyseur d'Au avant d'être transférés à l'horizontale sur un substrat de quartz. Les NFs ont un diamètre de 40-60 nm avant passivation, environ 80-120 nm après le traitement de surface et 6-8  $\mu\text{m}$  de longueur. L'étude compare 4 échantillons : NF sans traitement(1), NF avec coquille de AlGaAs(2), NF avec 2 coquilles d'AlGaAs(3) et NF avec défauts cristallins + 2 coquilles d'AlGaAs(4). Les trois premiers échantillons sont crus par une méthode à deux paliers de température pour diminuer le nombre de défauts structuraux, ce qui n'est pas le cas pour le dernier échantillon. Cela permet de découpler les effets de volume des effets de surface. La dynamique est explorée sur une plage de fluences de 4-300  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ . Les temps de décroissance sont (1) :  $3 \pm 1 \text{ ps}$ , (4) :  $7 \pm 2 \text{ ps}$ , (3) :  $13 \pm 2 \text{ ps}$ , (2) :  $15 \pm 4 \text{ ps}$ .

L'ajout d'une couche de passivation ((1)Vs(2)) permet donc d'augmenter le temps de vie des porteurs d'un facteur 4 environ. La présence de défauts dans le volume((4)Vs(3)) des NFs semble diminuer le temps de vie d'un facteur 2. Le temps de recombinaison sature légèrement aux plus fortes fluences ce qui suggère encore une fois la présence d'états de pièges saturables. Une modélisation de la dynamique faisant intervenir un temps de recombinaison volumique et un mécanisme de piègeage indique une réduction du nombre de pièges de surface d'un facteur 5 lors de l'ajout d'une couche d'AlGaAs. La photoconductivité est lissée par un modèle combinant Drude et des plasmons de surface. La mobilité augmente d'un facteur 2 lorsque la technique de croissance à deux températures est utilisée ((3)Vs(4)) passant de  $1200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  à  $2250 \pm 70 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  ce qui est aussi reflété par le modèle de dynamique où des temps de recombinaison extrait pour le volume passe de 10 à 28 ps.

## Ge

Le germanium est un matériau à gap direct de  $\sim 0.7 \text{ eV}$ . L'étude de Strait et al. sur les NFs de Germanium met en évidence l'anisotropie de ces systèmes puisque les NFs sont alignés horizontalement sur un substrat de quartz [56]. La croissance par déposition chimique en phase vapeur et catalysée par l'Au produit des NFs de 80 nm de largeur et  $10 \mu\text{m}$  de longueur. Ceux-ci sont alignés horizontalement sur un substrat de quartz. La dynamique des photoporteurs montre un temps caractéristique de décroissance de  $80 \pm 20 \text{ ps}$  où le maximum de signal est atteint après 5 ps. Cette dynamique est lissée par un mécanisme de Shockley-Reed-Hall. La photoconductivité est lissée par un modèle de plasmons de surface et une mobilité de  $1590 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  est extraite, un facteur 3 plus faible que dans le cas volumique. En utilisant un polariseur THz derrière l'échantillon et fixant le rayonnement THz incident sur l'échantillon à 45 degrés par rapport aux NFs, il est possible de mesurer la réponse de photoconductivité en fonction de l'angle. Les mesures montrent que la réponse perpendiculaire aux NFs est pratiquement nulle ce qui est en accord avec l'idée des plasmons dans les NFs : les charges déplacées par le THz dans les NFs voient leur mouvement limité par les parois des NFs et l'attraction dipolaire entre les électrons et les trous. Pour le cas perpendiculaire, la largeur des NFs empêche les charges d'absorber suffisamment d'énergie THz pour obtenir un signal mesurable. Le cas parallèle présente un signal maximal et la dépendance en angle du signal est proportionnelle au cosinus de l'angle entre les NFs et le polariseur. Cette mesure indique donc que pour un échantillon où les NFs ne sont pas alignés, le signal provient principalement des NFs colinéaires avec la polarisation THz.

## Si

Le silicium est un matériau à gap indirect de  $\sim 1.1 \text{ eV}$ . Des articles THz sur NFs de Si ne sont pas publiés avant 2012 malgré le grand nombre d'études sur ces structures via d'autres méthodes de caractérisation. La conductivité des NFs verticaux a été étudiée par

Lim et al. pour un échantillon fabriqué par gravure chimique catalysée par un métal [61]. Suite à un dépôt d'Or sur un substrat de Si dopé aux trous, le recuit et la gravure chimique produisent des NFs de 90 nm de diamètre et 3  $\mu\text{m}$  de longueur, tous verticaux. La conductivité du substrat est lissée par une expression du modèle de Cole-Davidson. Les NFs sont mesurés pour un rayonnement THz à incidence normale et à 40 degrés de la normale ce qui permet d'extraire le tenseur de conductivité composé de la composante longitudinale et la composante transverse. Le lissage pour ces deux composantes est effectué avec un modèle de Drude-Smith modifié et un modèle de plasmons de surface. La conductivité réelle transversale est plus importante que pour la composante longitudinale ce que les auteurs attribuent à la contamination par l'Or. L'augmentation de la fréquence plasma mesurée pour les NFs par rapport au substrat,  $\sim 5.5$  THz par rapport à 0.47 THz, est également attribué à une contamination par l'Or.

Certaines applications des NFs peuvent nécessiter une utilisation directement à partir du substrat de croissance. Ce sont les conditions dans lesquelles les mesures faites par Ulbricht et al. se sont effectuées [59]. Les NFs obtenus par gravure chimique possèdent un diamètre de 12 nm à la tête, 36 nm à la base et une longueur d'environ 600 nm. Les mesures se font en comparant un échantillon passivé et échantillon non-passivé. La dynamique de la photoconductivité est très différente des autres cas mentionnés précédemment puisque l'ensemble substrat+NFs est mesuré. En comparant avec la réponse du substrat, la photoconductivité indique que les porteurs initialement créés dans les NFs diffusent vers le substrat. La dynamique du substrat est une brusque montée du signal et une très lente décroissance. Le signal pompe-sonde des NFs présente une montée du signal sur plus de 300 ps pour les plus fortes fluences. Dans le cas de plus faible fluence, le signal des échantillons est semblable à celui du substrat. L'origine de cette différence est attribuée à du piégeage : Si le nombre de photoporteurs est supérieur au nombre de pièges, ceux-ci pourront diffuser vers le substrat tandis que dans le cas inverse, le signal sera celui du substrat puisque les NFs ne contribuent pas au signal. Une variation de la polarisation de la pompe montre l'anisotropie d'absorption : le nombre de photoporteurs injectés est plus important lorsque la polarisation est colinéaire aux NFs. L'analyse de la photoconductivité se fait en considérant la somme de la conductivité dans le substrat et dans les NFs. La conductivité du substrat est considérée de type Drude tandis que la contribution NFs est considérée comme de type plasmon. Le lissage de la conductivité totale permet de découpler les deux contributions. L'évolution de la photoconductivité en fonction du délai pompe optique-sonde térahertz montre une contribution des NFs qui diminue de 60% en 200 ps, la tendance après 400 ps étant une réponse du substrat uniquement. Une simulation de la diffusion des porteurs vers le substrat reproduit bien les courbes de dynamique avec une constante de diffusion de  $12 \pm 2$   $\text{cm}^2/\text{s}$ . L'effet de la passivation diminue le nombre de pièges d'un facteur 2, de  $4.5 \pm 1.5 \times 10^9$   $\text{cm}^2$  à  $2 \pm 1 \times 10^9$   $\text{cm}^2$ . Les auteurs mentionnent que cette valeur peut sembler faible, surtout pour la densité de pièges issus des liens pendants pour le silicium qu'ils avaient estimés à  $1 \times 10^{12}$   $\text{cm}^2$  pour des NFs passivées de 10 nm de diamètre. Ils suggèrent que certains pièges sont

possiblement inactifs.

Une mesure de dynamique sur des NFs de Si sans substrat a également été publiée par Tang et al [60]. Les NFs fabriqués par gravure chimique catalysée par Ag à partir d'un substrat de Si haute résistivité ont 200-350 nm de diamètre et plus de 10  $\mu\text{m}$  de long. Ceux-ci sont transférés sur substrat de quartz avec une densité moyenne de 0.15 NF/ $\mu\text{m}^2$ . Le substrat de quartz a une réponse neutre à la pompe optique et à la sonde térahertz ce qui permet d'isoler la réponse des NFs. La photoconductivité induite par le pompage optique provoque une absorption THz de l'ordre de quelques pourcents du signal maximal. La dynamique est semblable à une décroissance monoexponentielle avec une constante de temps de l'ordre de 700 ps tandis qu'un substrat de Si présente plutôt une photoconductivité de l'ordre de plusieurs nanosecondes. La photoconductivité présente une signature semblable aux autres systèmes de NFs : un pic à fréquence non-nulle. Cette photoconductivité est lissée pour plusieurs délais pompe-sonde et fluences par une expression de Lorentz assimilable au modèle de plasmon de surface. Lorsque le système est plus près de l'équilibre (grand délai pompe-sonde), une mobilité d'environ 1000  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  est extraite. Une mesure par contact électrique d'un seul NF est également effectuée et révèle un comportement de type p, ce qui est souvent le cas pour les NFs de Si, et une mobilité des trous de 0.25  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ , quatre ordres de grandeur inférieures à la mobilité des photoporteurs. Les auteurs expliquent cette différence en supposant que les photoporteurs sont majoritairement des électrons confinés au centre des NFs par effet de courbure de bande tandis que les trous sont principalement en interaction avec la surface des NFs sous le même effet de courbure : La mobilité des trous est donc beaucoup plus petite que celle des électrons.

## Contexte et objectifs du mémoire

Le LTM<sup>9</sup>, laboratoire associé dans ce projet, fabrique des NFs de Si et s'intéresse à ses applications en nanoélectronique et photovoltaïque ainsi qu'aux hétérostructures à même les NFs et à l'intégration 3D en microélectronique grâce aux NFs. Des tels développements exigent une meilleure caractérisation des effets de la géométrie, du dopage et de la surface sur les propriétés de conductivité des NFs. C'est dans ce contexte que ce projet propose l'utilisation de la méthode sans contact de spectroscopie THz pour étudier la conductivité des porteurs et la dynamique des photoporteurs dans ces nanostructures.

Les derniers exemples mettent en évidence les capacités de la spectroscopie THz dans l'étude des nanofils. Il est possible de mesurer des échantillons aux concentrations de NFs très différentes, de mesurer différents matériaux, d'obtenir de l'information sur la dynamique avec une résolution sous la picoseconde, d'effectuer une mesure avec ou sans pompe optique afin d'évaluer la réponse du matériau dans différentes conditions, d'isoler l'effet de différents traitements sur la conductivité des NFs, de caractériser un ensemble de NFs en une seule mesure, de faire une mesure directement sur le substrat de crois-

---

9. Laboratoire des Technologies de la Microélectronique

sance, d'obtenir de l'information sur l'anisotropie du transport et d'estimer la densité de porteurs ou de pièges. Le tout se fait sans contact direct avec l'échantillon.

Dans ces différentes études des NFs par des techniques de spectroscopie THz, une question d'un intérêt physique et surtout technologique de premier plan n'a pas été abordée : l'effet du dopage des nanofils sur la réponse THz. Que ce soit l'effet du dopage sur la dynamique des porteurs ou une tentative de quantification de la concentration de dopants, aucune données dans la partie THz du spectre électromagnétique ne sont disponibles à ce sujet. Le cas des NFs de Si synthétisés par dépôt chimique en phase vapeur n'est pas non plus abordés sous l'angle de la spectroscopie THz dans la littérature. De plus, la dynamique des NFs de Si n'a été étudiée que pour des diamètres substantiels, 200 à 350nm, alors que des effets intéressants peuvent être exploités pour de plus petits diamètres. Les questions à ce sujet restent donc ouvertes ce qui rend d'autant plus pertinente l'exploration des caractéristiques électroniques des échantillons de NFs fabriqués au LTM.

## 1.5 Organisation du mémoire

Les défis abordés dans ce travail de maîtrise concernent autant les nanofils que la spectroscopie THz. L'intérêt d'une connaissance approfondie des propriétés des nanofils a déjà été présenté mais l'introduction faite sur la technologie THz ne rend cependant pas compte de la richesse et de la complexité de cet outil. Comme il sera démontré plus en détail, cette méthode expérimentale est sensible à un grand nombre de paramètres et peut être modulée en fonction des besoins comme ce fût fait durant l'exécution de ces travaux. Pour cette raison, une importante partie des explications et des résultats portent sur la spectroscopie THz et ses capacités afin que ces notions soient réutilisables dans le futur.

Le chapitre 2 présente les notions essentielles à la compréhension du système étudié, les nanofils de silicium. Le cas du silicium volumique dont les nanofils héritent plusieurs de leurs propriétés est premièrement présenté. Les spécificités des NFs eux-même sont ensuite abordées. La suite du chapitre traite de conductivité, la propriété centrale à cette étude, et de propagation électromagnétique, le concept central de l'outil expérimental.

Le chapitre 3 détaille les conditions expérimentales. Un résumé de la fabrication des échantillons ainsi qu'une estimation de la taille des NFs sont premièrement abordés. Le fonctionnement des différents montages de spectroscopie est ensuite présenté en détail. Quelques mesures de calibrations permettent d'établir les performances du système de caractérisation.

Le chapitre 4 présente les résultats et l'analyse de l'étude des nanofils de silicium ainsi qu'une analyse des performances d'une technique de détection différentielle. Une comparaison des mesures de la dynamique pompe optique-sonde térahertz des porteurs montre une signature claire des dopants. Des hypothèses sont formulées pour expliquer

le comportement en fonction de la fluence pour un échantillon dopés-n et un échantillon non-dopé. Finalement, une évaluations de la photoconductivité permet une estimation du niveau de dopage



# Chapitre 2

## Théorie

Les différents aspects théoriques qui guident l'interprétation des résultats ou la compréhension de la méthode de caractérisation sont présentés dans ce chapitre. Bien que les nanofils possèdent une géométrie particulière, leurs propriétés électroniques sont fortement liées au comportement du silicium volumique qui est abordé en première partie. Les effets de surface sur la dynamique des porteurs et les hypothèses sur l'origine de ces comportements sont ensuite abordés. La conductivité peut être modélisée de différentes façons pour le cas des nanofils, ces modèles sont abordés en quatrième partie. Le chapitre se termine avec une discussion sur la propagation des impulsions THz, l'interaction lumière-matière et sur la façon de combiner ces concepts pour le traitement des données THz. La progression de ce chapitre se fait du microscopique vers le macroscopique et les considérations pratiques : le chemin inverse de celui emprunté par l'expérimentateur.

### 2.1 Silicium

Le silicium est le matériau de base de l'électronique moderne de part son abondance et la facilité de le doper afin de modifier ses propriétés électroniques. Le silicium possède un numéro atomique de 14 et sa forme cristalline est une structure de type diamant avec un paramètre de maille de 5.43 ångströms. Un cristal de  $1 \text{ cm}^3$  de silicium est constitué de  $5 \times 10^{22}$  atomes [62] et l'activation thermique à 300 K injecte environ  $1.5 \times 10^{10}$  électrons dans la bande de conduction [63]. À cette température, la mobilité électronique est de  $1500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  et la mobilité des trous de  $450 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [63]. Cette mobilité chute à  $\sim 100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  ( $\sim 50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) pour les électrons (trous) pour une densité de donneurs (accepteurs) de  $10^{19} - 10^{20}/\text{cm}^3$ . Ces valeurs sont bien en deçà des valeurs typiques de mobilité électronique de  $8500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  et  $3900 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  pour le GaAs et le Ge par exemple [63]. La résistivité du silicium passe de  $10^3 \Omega \text{ cm}$  à  $10^{-2} \Omega \text{ cm}$  pour une concentration d'impuretés passant de  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$  à  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

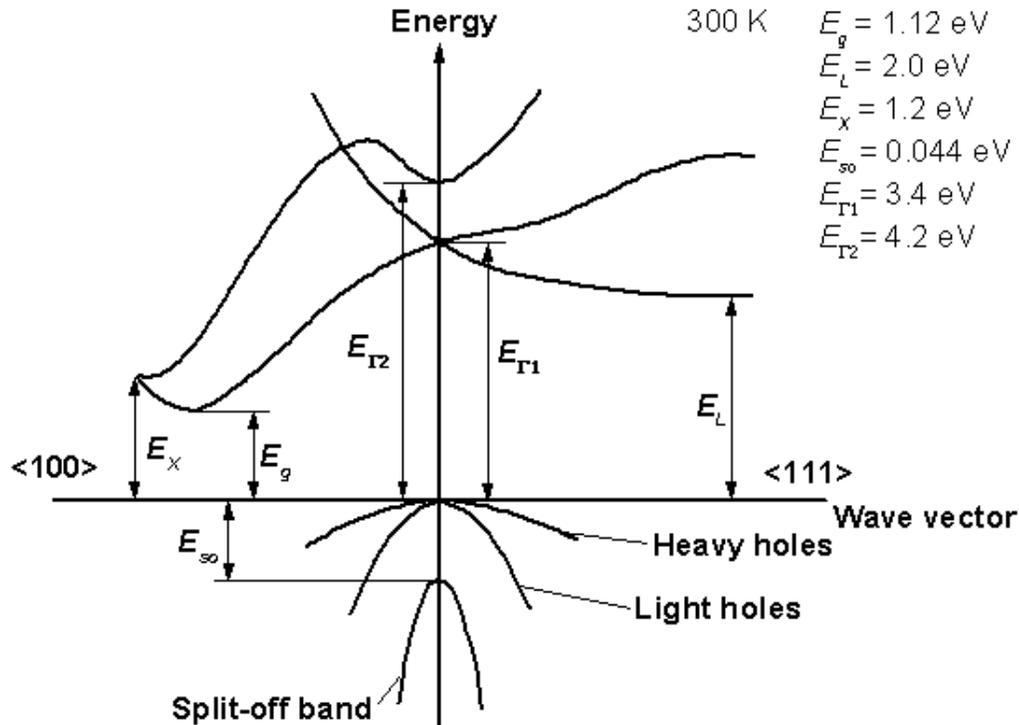


FIGURE 2.1 – Structure de bande du silicium. Tirée de [65]

### 2.1.1 Structure de bande

Les propriétés électroniques d'un matériau sont dictées principalement par sa structure de bande. La structure de bande des états électroniques dans le silicium est présentée à la figure 2.1. Le gap indirect du silicium à 300 K est de 1.12 eV. La masse effective électronique longitudinale,  $m_{el}^*$ , à l'axe  $\langle 100 \rangle$  est de  $0.98 m_0$  et de  $0.19 m_0$  pour la direction transverse,  $m_{et}^*$ . Le terme  $m_0$  désigne la masse de l'électron, dans le cas des trous, la masse effective est de  $0.49 m_0$  et  $0.16 m_0$  pour les trous lourds,  $m_{tlo}^*$ , et légers,  $m_{tle}^*$ , respectivement [62]<sup>1</sup>.

Certains échantillons mesurés dans le cadre de ce projet sont dopés au phosphore

1. Le terme *masse effective* à une signification différente dépendamment du contexte. Le sens strict lié à la courbure de bande donne les valeurs mentionnées. Il existe cependant des masses effectives pour le calcul de conductivité par exemple. Dans le cas de la conductivité,  $m_e^* = 0.26 m_0$  et  $m_t^* = 0.36 m_0$ . Voir <http://ecee.colorado.edu/~bart/book/effmass.htm> et [63] ou [64] pour la masse effective de densité d'états.

(P). Le phosphore possède un numéro atomique de 15 donc un électron de plus qu'un atome de silicium. Son incorporation dans un cristal de silicium ajoute un électron dans le système, c'est un dopant dit *donneur*. L'électron supplémentaire se trouve sur un niveau d'énergie à 0.045 eV sous le niveau de la bande de conduction [62].

Une autre impureté à considérer est l'or (Au). Bien que l'incorporation de cet élément soit indésirable, il ne peut être totalement évité dans le procédé de fabrication des échantillons. L'Au dans le Si est considéré comme un *piège profond* puisque les états dans le Si sont dans le centre du gap, loin des bandes de conduction et de valence. L'état donneur est situé 0.35 eV au-dessus de la bande de valence et le niveau accepteur est 0.55 eV sous la bande de conduction [66].

### 2.1.2 Absorption optique

Les niveaux d'énergie électroniques et les modes de vibrations atomiques d'un cristal sont susceptibles d'interagir avec une onde électromagnétique. Cette sous-section aborde quelques-unes des interactions lumière-cristal via la structure de bande et la relation de dispersion phononique dans le cas du silicium. Les photons utilisés dans ce projet se trouvent dans la partie visible et THz du spectre électromagnétique. Un photon associé à une longueur d'onde de 800 nm (rouge) possède une énergie de 1.55 eV tandis qu'un photon de 1 THz possède une énergie de 4.1 meV. Les impulsions THz utilisés couvrent les énergies 1 – 12 meV.

#### Transitions interbandes

Malgré le gap indirect du silicium, il est possible de combiner l'énergie d'un photon et la quantité de mouvement d'un phonon pour permettre à un électron de la bande de valence d'effectuer une transition vers la bande de conduction : une *transition interbande*. Ce type de transition est impossible dans la gamme THz (4.1 meV  $\ll$  1.12 eV) mais un photon visible, 1.55 eV, couplé à un phonon est par contre en mesure d'amener des électrons sur le côté de la bande de conduction de la vallée **X**. À la température de la pièce, le coefficient d'absorption<sup>2</sup> pour 1.55 eV est  $\alpha \sim 1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  [63].

#### Phonons

Les photons possèdent une faible quantité de mouvement ce qui veut dire qu'il ne peuvent exciter directement que les phonons à  $k \sim 0$ . Cela correspond aux branches désignée, à juste titre, *branches optiques* qui croisent  $k = 0$  dans la relation de dispersion phononique. Dans le cas du Si, cela se produit à une fréquence de 15.5 THz [62]. Il est également possible d'exciter une combinaison de phonons de façon à conserver la quantité de mouvement mais ces combinaisons ne peuvent se faire à des fréquences inférieures au

---

2. La puissance  $I$  en fonction de la profondeur de matériau traversée  $x$  s'exprime  $I(x) = I_0 e^{-\alpha x}$  où  $I_0$  est la puissance en entrée.

phonon optique. Puisque le montage expérimental utilisé ne dépasse guère 3 THz en contenu spectral, l'excitation d'un phonon optique n'est donc pas possible.

### Transitions intrabandes

Un électron dans la bande de conduction peut effectuer des transitions intrabandes lorsqu'il est sous l'influence d'un champ électrique comme une impulsion THz. Le modèle de Drude est un modèle simple de transport électronique dans lequel les électrons sont considérés comme des particules qui sont accélérées par le champ électrique local tout en subissant des collisions. Le concept de collision est l'élément limitant la conductivité dans ce modèle. L'origine de ces collisions est discutée ici, le transport et la conductivité seront abordées à la sous-section 2.2.

Il est possible de conserver le modèle de l'électron libre de Drude tout en y incluant des aspects du formalisme de Bloch<sup>3</sup>. En effet, le traitement semi-classique du transport électronique via l'équation de Boltzmann permet de prendre en compte la structure de bande tout en conservant l'image corpusculaire de l'électron. Sans énoncer les détails de ces calculs, voici le raisonnement qui sous-tend cette approche :

1. L'équation de Boltzmann est utilisée pour évaluer les fluctuations de la distribution de Fermi-Dirac des électrons par rapport à l'équilibre.
2. L'approximation du temps de relaxation<sup>4</sup> est introduite, le retour à l'équilibre de la fonction de distribution se fait via ce temps  $\tau$ .
3. Le temps  $\tau$  contient tout l'aspect microscopique de la diffusion des électrons. Ce terme est calculé à l'aide de la règle d'or de Fermi.

L'essentiel du calcul est de trouver la forme de  $\tau$ . L'approche semi-classique permet ensuite un retour vers la description corpusculaire où la constante de proportionnalité entre la vitesse d'un électron et le champ électrique ressentie est  $\mu$ , la mobilité. Avec la charge élémentaire  $q$  et la masse effective de cet électron  $m^*$ , la mobilité s'écrit.

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*} \quad (2.1)$$

ce qui permet de joindre cette quantité macroscopique et le processus macroscopique contenu dans  $\tau$ . Si plus d'un processus est responsable des collisions et que ceux-ci sont indépendants dans le système considéré, il est possible d'utiliser l'approximation de la règle de Mathiesen :

$$\frac{1}{\mu} = \sum_i \frac{1}{\mu_i} \quad (2.2)$$

où  $\mu$  est la mobilité totale et  $\mu_i$  sont les mobilités calculées pour chacun des processus. Dans le cas des semiconducteurs, les deux processus les plus souvent mentionnés sont

---

3. L'explication de cette approche se trouve au chapitre 4 de [63]. Les calculs des taux de diffusions pour les différents processus sont présentées au chapitre 5 du même ouvrage.

4. RTA : *relaxation time approximation* en anglais.

la diffusion *électron-impureté chargée* et la diffusion *électron-phonon* qui dominent normalement à basse et haute température respectivement. Un autre processus possible est la diffusion *électron-électron* qui survient en cas de forte injection.

Les collisions électron-impureté sont le résultat d'une interaction de Coulomb entre l'impureté chargée et l'électron circulant dans le cristal. Pour une concentration d'impuretés ionisées  $N_i$ , une température  $T$  et une masse effective électronique  $m^*$ , la mobilité résultant de ces collisions,  $\mu_I$ , s'écrit [63]

$$\mu_I \propto \frac{T^{3/2}}{\sqrt{m^* N_i}} \quad (2.3)$$

Les collisions électron-phonon augmentent avec la température. Les phonons acoustiques sont de plus faibles énergies que les phonons optiques, à la température de la pièce, les collisions concernent donc principalement les phonons acoustiques. La mobilité résultant des interactions électron-phonon,  $\mu_P$ , s'écrit [63]

$$\mu_P \propto \frac{1}{(m^*)^{5/2} T^{3/2}} \quad (2.4)$$

### 2.1.3 Nanofils de silicium

Les propriétés de transport dans les nanostructures ne sont pas simplement celles des cristaux volumiques. En excluant le confinement des porteurs, un autre facteur peut modifier radicalement la réponse des nanofils de Si : les effets de surface. L'important ratio surface/volume de ces structures implique forcément que les effets à la surface d'un cristal volumique dominant le comportement des NFs. À ce titre, l'effet de courbure de bande est souvent mentionnée comme une propriété dont l'importance se démarque dans le cas des NFs.

Deux semiconducteurs en contact mais dont les niveaux de Fermi différent verront leurs bandes de conduction et de valance respectives se courber à la jonction afin d'accommoder cette différence : les bandes sont spatialement courbées. Dans le cas des NFs, des états de surfaces, associés entre autre aux liens pendants du Si [27] ou à l'adsorption d'humidité à la surface [67], peuvent provoquer la capture ou l'injection de charges et provoquer une courbure analogue. La capture d'électrons par ces pièges provoquerait, par exemple, une déplétion à proximité de la surface ce qui crée une barrière (puits) pour les électrons (trous) qui se dirige vers la surface. La distance sur laquelle cet effet de courbure se produit peut être telle que tout le NF est soumis à cette déplétion. Par contre, si le diamètre du NF est suffisamment petit, l'effet de courbure est réduit et la barrière est moins importante. Si la barrière empêche des porteurs de se recombiner en surface, elle joue donc un rôle important dans le temps de vie de ceux-ci : Une diminution du diamètre entraîne, pour une taille donnée de NF, une diminution rapide du temps de vie. Des calculs présentés dans [27] pour le cas du Si explique l'existence de ce *rayon critique* à partir duquel la conductivité chute drastiquement. Cet effet a été mesuré sur des NFs de GaN [31] [32].

L'effet du dopage sur cette courbure est de diminuer la région de déplétion et le rayon critique [32]. Leur inclusion dans les NFs n'a pas non plus la même conséquence puisque l'activation des dopants est moindre dans ces structures [27]. Cela signifie que le nombre de dopants n'est pas égal au nombre de porteurs injectés par ceux-ci.

Finalement, la mobilité des porteurs dans ces structures peut être difficile à estimer. La diffusion sur la surface est possiblement accrue et les dopants inactifs ne dégradent pas la conductivité de la même façon ce qui complique les comparaisons avec les valeurs des cristaux volumiques [27]. Le cas de NFs synthétisés par gravure chimique a montré une augmentation de la mobilité suite à un traitement de passivation de la surface mais à une baisse du nombre de porteurs [67]. Bien que la quantification des effets de la surface sur les propriétés physiques des nanofils ne soit pas toujours aisée, la littérature est claire sur l'importance dominante de la surface sur le transport dans ces nanostructures [34,68].

## 2.2 Conductivité et dynamique des porteurs

Les sous-sections précédentes présentaient les différents comportements attendus des porteurs de charge dans le silicium. Dans le cadre de ce projet, l'outil expérimental utilisé pour sonder ces propriétés est du domaine de l'optique. Cette sous-section fait le lien entre ces deux mondes, il faut maintenant considérer l'interaction lumière-matière. Bien que les origines physiques de l'absorption optique ait été présentée à la sous-section 2.1.2, sa description en quantités optiques mesurables sera fait ici. Le modèle de conductivité de Drude est ensuite abordé pour compléter le lien entre l'optique et la physique du solide. Finalement, l'effet du pompage optique est abordé, un outil qui permet d'ajouter des porteurs au système.

### 2.2.1 Interaction lumière-matière

Les transitions intrabandes sont responsables de l'absorption pour la plage THz. Le taux de collision des porteurs,  $\tau$ , est la quantité liée aux processus microscopiques à déterminer et qui influence la conductivité d'un matériau. La conductivité,  $\tilde{\sigma}$ , est une quantité complexe reliant le courant de porteurs libres,  $J$ , au champ électrique qui le provoque,  $E$ , via la relation

$$J = \tilde{\sigma}E \tag{2.5}$$

Comme il sera expliqué à la section 2.3 la spectroscopie THz permet d'obtenir l'indice de réfraction complexe,  $\tilde{n} = n_1 + in_2$ . Les étapes **A** à **D** décrivent la procédure pour lier  $\sigma$  et  $\tilde{n}$ . La sous-section 2.2.2 complète la démarche en reliant  $\sigma$  à  $\tau$ .

## A) Équations de Maxwell

En considérant les dépendances spatiale et temporelle implicites ( $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \rightarrow \mathbf{E}$ ), les équations de Maxwell s'écrivent

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0} \quad (2.6)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.7)$$

$$\nabla \wedge \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.8)$$

$$\nabla \wedge \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J} + \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (2.9)$$

où  $\rho = \rho_l + \rho_m$ , la charge totale  $\rho$  est la somme des charges libres  $\rho_l$  et liée au matériau  $\rho_m$ . De même, le courant total  $\mathbf{J}$  est la somme du courant des dipôles liés à la matière  $\mathbf{J}_m$  et du courant des charges libres  $\mathbf{J}_l$ . Il est possible d'inclure les charges et le courant liés à la matière dans les champs vectoriels de déplacement électrique

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \mathbf{E} = \varepsilon \mathbf{E} \text{ où } \mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E} \quad (2.10)$$

et de champ magnétique

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M} = \frac{1}{\mu} \mathbf{B} \quad (2.11)$$

La quantité  $\varepsilon_r$  est la permittivité relative du matériau et s'exprime, en fonction de la susceptibilité électrique  $\varepsilon_r = 1 + \chi$ . La polarisation  $\mathbf{P}$  est le moment dipolaire électrique par unité de volume. La quantité  $\mu$  est la perméabilité magnétique et la magnétisation  $\mathbf{M}$  est le nombre de moments magnétiques par unité de volume. En toute rigueur,  $\varepsilon$  et  $\mu$  devraient être des tenseurs mais le cas traité est supposé isotrope et homogène. La charge liée au matériau s'exprime  $\rho_m = -\nabla \cdot \mathbf{P}$  tandis que le courant lié s'écrit  $\mathbf{J}_m = \nabla \wedge \mathbf{M} + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t}$  et les équations de Maxwell se réécrivent donc

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_l \quad (2.12)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.13)$$

$$\nabla \wedge \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.14)$$

$$\nabla \wedge \mathbf{H} = \mathbf{J}_l + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (2.15)$$

La loi d'Ohm mentionnée précédemment s'applique seulement aux charges libres. Pour un milieu linéaire, homogène et isotrope, la conductivité complexe s'exprime  $\tilde{\sigma} = \sigma_1 + i\sigma_2$  et la loi d'Ohm s'écrit

$$\mathbf{J}_l = \tilde{\sigma} \mathbf{E} \quad (2.16)$$

## B) Équation d'onde

Pour la suite, la partie magnétique est négligée, l'onde électromagnétique est traitée comme un champ électrique oscillant. Pour déterminer la relation entre la partie temporelle et la partie spatiale d'un champ électrique se propageant, le rotationnel de l'éq.2.14 est combiné avec l'éq.2.15 tout en prenant en compte les relations 2.10 et 2.11.

$$\nabla \wedge \nabla \wedge \mathbf{E} = -\mu \frac{\partial}{\partial t} \left( \mathbf{J}_l + \varepsilon \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right) \quad (2.17)$$

Après réécriture<sup>5</sup>, l'équation d'onde est obtenue.

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \tilde{\sigma} \mu \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \varepsilon \mu \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} \quad (2.18)$$

Pour une solution<sup>6</sup>  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$  avec un vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  et oscillant à la fréquence  $\omega$ , l'éq.2.18 donne

$$\begin{aligned} k^2 &= \omega^2 \mu \left( \varepsilon + \frac{i\tilde{\sigma}}{\omega} \right) \\ k &= \omega \sqrt{\mu \left( \varepsilon + \frac{i\tilde{\sigma}}{\omega} \right)} \end{aligned} \quad (2.19)$$

## C) Permittivité

Sans charges libres, l'équation d'onde permet de trouver la vitesse de la lumière propre au milieu de propagation,  $v$ , comme elle est habituellement présentée

$$k = \omega \sqrt{\mu \varepsilon} \rightarrow \frac{\omega}{k} = \frac{1}{\sqrt{\mu \varepsilon}} = v \quad (2.20)$$

Par analogie avec cette forme, l'éq.2.19 contient donc une permittivité *avec conductivité* qui est défini :

$$\frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{1}{\underbrace{\mu \left( \varepsilon + \frac{i\tilde{\sigma}}{\omega} \right)}_{\tilde{\varepsilon}}}} = \frac{1}{\sqrt{\mu \tilde{\varepsilon}}} \quad (2.21)$$

Cette nouvelle permittivité complexe contient une partie due aux charges liées, ce qui est généralement appelé la permittivité, et une partie due aux charges libres. La forme

5. À l'aide de l'identité vectorielle  $\nabla \wedge \nabla \wedge \mathbf{A} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) - \nabla^2 \mathbf{A}$  et en supposant que  $\nabla \rho = 0$

6. Les expressions de champ électrique oscillant sont exprimées en notation complexe. La quantité physique sous-entendue par cette notation est par contre réelle :  $\Re(\mathbf{E}(\mathbf{r}, t))$

relative,  $\tilde{\varepsilon}_r = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ , de cette quantité s'écrit

$$\tilde{\varepsilon}_r = \underbrace{\varepsilon_r}_{\text{liées}} + \frac{i\tilde{\sigma}}{\underbrace{\varepsilon_0\omega}_{\text{libres}}} \quad (2.22)$$

L'équation précédente met en relation  $\tilde{\varepsilon}$  et  $\tilde{\sigma}$ . Il ne reste plus qu'à trouver le lien avec  $\tilde{n}$  pour compléter le trio de ces quantités.

### D) Indice de réfraction

L'indice de réfraction,  $n$ , d'un milieu est le ratio entre la vitesse de la lumière dans le vide et la vitesse de la lumière dans le milieu :  $n = \frac{c}{v}$ . Selon la définition de la vitesse de la lumière rappelée à l'éq.2.20, l'indice de réfraction devient

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\frac{\tilde{\varepsilon}\mu}{\varepsilon_0\mu_0}} = \sqrt{\tilde{\varepsilon}_r\mu_r} \quad (2.23)$$

où  $\mu_r$  est la perméabilité magnétique relative et vaut l'unité dans un matériau non-magnétique. En écrivant l'indice de réfraction sous forme complexe,  $\tilde{n} = n_1 + in_2$ , la forme générale de l'indice de réfraction complexe est

$$\tilde{n} = \sqrt{\tilde{\varepsilon}_r} \quad (2.24)$$

L'équation 2.22 permet finalement de lier l'indice de réfraction et la conductivité

$$\tilde{n}^2 = \varepsilon_r + \frac{i\tilde{\sigma}}{\varepsilon_0\omega} \quad (2.25)$$

$$\sigma_1 = 2n_1n_2\omega\varepsilon_0 \quad (2.26)$$

$$\sigma_2 = (\varepsilon_r - n_1^2 + n_2^2)\omega\varepsilon_0 \quad (2.27)$$

Le développement précédent ne tenait pas compte explicitement de la dépendance en fréquence de l'indice de réfraction, de la permittivité et de la conductivité. Si les relations trouvées sont valides pour une fréquence, elles sont considérées valides pour toutes les fréquences :  $\tilde{n} \rightarrow \tilde{n}(\omega)$ .

### 2.2.2 Modèles de conductivité

La conductivité est une quantité macroscopique qui a pour origine les mécanismes de transport énoncés à la section 2.1.2 et qui relie le courant des charges libres,  $\mathbf{J}_l$ , au champ électrique qui le cause  $\mathbf{E}$ . Un des modèles parmi les plus connus expliquant le comportement en fréquence de la conductivité est le modèle élaboré par Paul Drude en 1900. Malgré les succès du modèle de Drude, entre autre au niveau de la description de la conductivité électrique, des déviations sont observées lorsqu'il est appliqué aux nanomatériaux. Ces écarts de comportement par rapport au modèle sont présentées dans cette sous-section.

### Modèle de Drude

Le modèle original considère un cristal d'ions fixes où se déplacent des électrons corpusculaires libres obéissant aux lois du mouvement de Newton. Lorsqu'un champ électrique est appliqué au matériau, les électrons sont accélérés et diffusent sur les ions. Soit  $\mathbf{p}$  la quantité de mouvement d'un électron qui subit en moyenne  $\tau^{-1}$  collisions par seconde, l'équation du mouvement est alors

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \frac{\mathbf{p}}{\tau} - q\mathbf{E} \quad (2.28)$$

où  $\mathbf{E}$  est le champ électrique appliqué. Si le champ électrique oscille à la fréquence  $\omega/(2\pi)$  ( $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$ ) la quantité de mouvement s'exprime

$$\mathbf{p} = \frac{-q\tau}{1 - i\omega} \mathbf{E} \quad (2.29)$$

En considérant le déplacement de  $\mathbf{n}$  électrons de  $-q$  coulomb se déplaçant à une vitesse  $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$  où  $m$  est la masse de l'électron, le courant s'écrit :  $\mathbf{J}_l = -\frac{en\mathbf{p}}{m}$ . En remplaçant  $\mathbf{p}$  dans cette expression par l'éq.2.29, il est possible d'écrire la loi d'Ohm

$$\mathbf{J}_l = \underbrace{\frac{nq^2\tau}{m(1 - i\omega\tau)}}_{\tilde{\sigma}} \mathbf{E} \quad (2.30)$$

La conductivité de Drude permet donc de lier la conductivité  $\tilde{\sigma}$  et le taux de diffusion des porteurs  $\tau$  via l'expression communément écrite

$$\tilde{\sigma}(\omega) \equiv \tilde{\sigma} = \sigma_1 + i\sigma_2 = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} \quad \text{où} \quad \sigma_0 = \frac{nq^2\tau}{m} \quad (2.31)$$

$$\sigma_1 = \frac{\sigma_0}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.32)$$

$$\sigma_2 = \frac{\sigma_0\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.33)$$

La figure 2.2 montre un graphique des parties réelle et imaginaire de la conductivité de Drude pour un temps de diffusion de 1, 0.1 et 0.05 ps. L'effet d'un temps de collision moyen plus faible est de déplacer le maximum de conductivité imaginaire ainsi que le point de croisement avec la partie réelle vers les hautes fréquences.

### Modèle de Drude-Smith

Les nanomatériaux sont loin de présenter la même uniformité que les matériaux volumiques et le comportement des électrons s'en trouve affecté. Pour expliquer la modification de signatures de conductivité observées, N.V. Smith a élaboré en 2001 un modèle

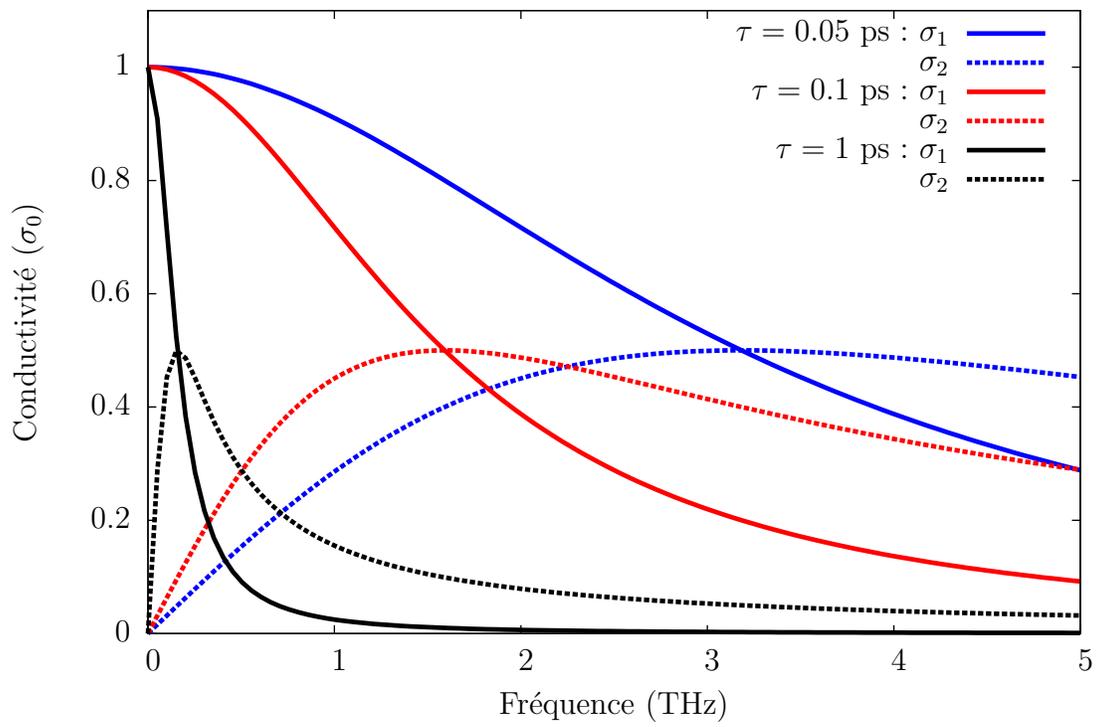


FIGURE 2.2 – Conductivité dans le modèle de Drude pour  $\tau = 1, 0.1$  et  $0.05$  ps.

de conductivité de Drude modifié pour prendre en compte une conservation de la vitesse suite à une collision [69]<sup>7</sup>.

Le modèle de Drude suppose que chaque collision retourne l'électron à une vitesse nulle. L'ajout de Smith est essentiellement de suggérer que l'électron conserve une partie de son énergie cinétique suite à une collision. En utilisant la statistique de la loi de Poisson pour décrire les collisions qui donnent lieu au courant, Smith écrit la conductivité complexe

$$\tilde{\sigma} = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} \left[ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\mathbf{c}_n}{(1 - i\omega\tau)^n} \right] \quad (2.34)$$

où  $n$  est l'indice de la collision et  $\mathbf{c}_n$  est la fraction de la vitesse de l'électron restant après la  $n$ -ième collision. Ce modèle est souvent utilisé en supposant que la vitesse est partiellement conservée pour une seule collision. En notant  $\mathbf{c}_1 \rightarrow \mathbf{c}$  et en séparant les partie réelle et imaginaire, la somme tronquée donne

$$\sigma_1 = \frac{\sigma_0}{(1 + \omega^2\tau^2)} \left[ 1 + \frac{\mathbf{c}(1 - \omega^2\tau^2)}{(1 + \omega^2\tau^2)} \right] \quad (2.35)$$

$$\sigma_2 = \frac{\sigma_0\omega\tau}{(1 + \omega^2\tau^2)} \left[ 1 + \frac{2\mathbf{c}}{(1 + \omega^2\tau^2)} \right] \quad (2.36)$$

En posant que la vitesse conservée après cette collision est nulle,  $\mathbf{c} = 0$ , le résultat original de Drude est retrouvée. La figure 2.3 montre la partie réelle et imaginaire de la conductivité pour différentes fractions de vitesse résiduelle. Les courbes pour  $\mathbf{c} < 0$  (rétrodiffusion) présente la particularité d'un maximum se déplaçant de la fréquence nulle, signature particulière que Smith cherchait à reproduire avec son modèle. Pour le cas limite  $\mathbf{c} = -1$ , la conductivité DC est nulle. Pour  $\mathbf{c} < -0.5$ , la partie imaginaire devient négative.

## Modèle de résonance plasmon

Un autre modèle expliquant les déviations du comportement de Drude des matériaux fut élaboré en 2005 par Nienhuys et Sundström [70]. Insatisfait de l'explication de Smith<sup>8</sup>, ils conçurent un modèle de conductivité basé non pas sur la rétrodiffusion des porteurs aux

---

7. Une section de l'article contient une discussion sur d'autres versions de la formule de Drude. Bien que ces autres versions puissent présenter un comportement en fréquence semblable au résultat de Smith, il commente sur ces dernières en disant « *These various formulas [...] imply a distribution of relaxation times, and there is an extensive literature on what this might mean. The formulas themselves, however, are essentially empirical* ». Le résultat de Smith repose sur des suppositions physiques simples et est souvent mentionné dans la littérature ce qui explique le choix de ce modèle sur d'autre comme celui de *Cole-Davidson*.

8. Tout en citant les différents modèles utilisés précédemment pour modéliser cette déviation, ils commentent en particulier celui de Drude-Smith : « *To explain the observed deviations from the Drude model one needs to assume that each charge carrier scatters only once, which has no clear physical basis* ».

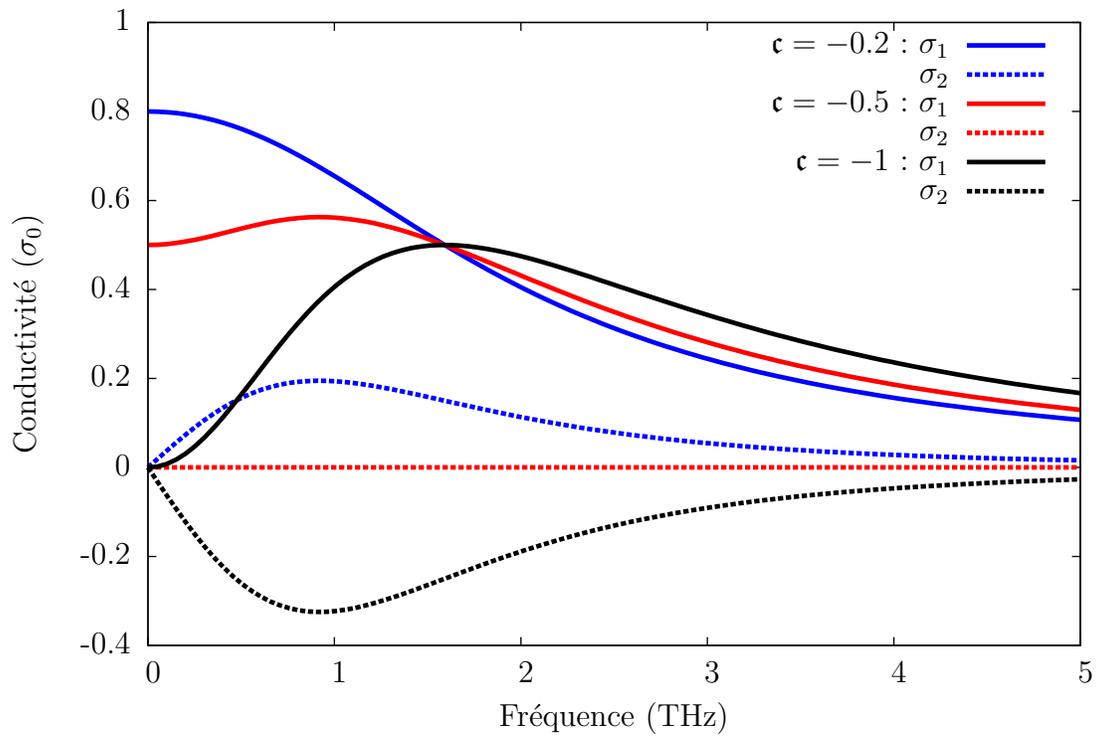


FIGURE 2.3 – Conductivité dans le modèle de Drude-Smith pour des vitesses post-collisions de  $\mathbf{c}=-1, -0.5$  et  $-0.2$ .

frontières des nanoparticules, mais sur l'influence électrostatique du plasma de porteurs confiné dans ces dernières. Leur explication se base sur le fait que, puisque les porteurs de charges ne peuvent s'échapper des nanostructures lorsqu'ils sont sous l'effet d'un champ électrique, ceux-ci s'accumulent aux frontières de la nanoparticule. Le mouvement des porteurs de charge dans ces conditions est celui d'un oscillateur harmonique amorti : la fréquence naturelle,  $\omega_0$ , de l'oscillateur étant la fréquence plasma confinée. L'expression pour ce modèle de résonance plasmonique est

$$\tilde{\sigma} = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau (1 - \omega_0^2/\omega^2)} \quad (2.37)$$

$$\sigma_1 = \frac{\sigma_0}{1 + \omega^2\tau^2 (1 - \omega_0^2/\omega^2)^2} \quad (2.38)$$

$$\sigma_2 = \frac{\sigma_0\omega\tau (1 - \omega_0^2/\omega^2)}{1 + \omega^2\tau^2 (1 - \omega_0^2/\omega^2)^2} \quad (2.39)$$

La figure 2.4 montre la conductivité dans ce modèle pour des fréquences de résonances  $\omega_0/2\pi = 0.5, 1.5$  et  $2.5$  THz. Tout comme le cas  $\mathbf{c} = -1$  du modèle de Drude-Smith, la conductivité réelle à  $\omega = 0$  est nulle et le maximum de conductivité est déplacé vers les plus hautes fréquences pour  $\omega_0 > 0$ . Le modèle de Drude est retrouvé pour  $\omega_0 = 0$ .

## 2.3 Propagation électromagnétique et extraction de la conductivité

Les données brutes de la spectroscopie THz dans le domaine temporel sont contenues dans une quantité appelée *trace*. La quantité contenue dans la trace est proportionnelle au champ électrique de l'impulsion THz,  $\mathbf{E}_{\text{THz}}$ , en ce point de l'espace pour différent temps ( $t$ ). Puisque le rayonnement THz utilisé dans ce type d'expérience est polarisé linéairement, la notation scalaire est suffisante pour décrire l'amplitude du champ électrique en fonction du temps :  $E(t)$ . L'objectif des prochains paragraphes est de faire le lien entre la quantité mesurée,  $E(t)$ , et les quantités optiques ( $\tilde{n}(\omega)$ ,  $\tilde{\sigma}(\omega)$ ,  $\tilde{\varepsilon}_r(\omega)$ ) présentées à la sous-section 2.2.1.

### 2.3.1 Propagation d'une onde électromagnétique

La spectroscopie THz dans le domaine temporel utilise la comparaison entre deux traces pour obtenir de l'information sur un échantillon. La trace de référence est prise sans le matériau d'intérêt, la trace *échantillon* est prise avec le matériau étudié. La spectroscopie THz abordée dans ce mémoire se fait en transmission, l'impulsion THz traverse l'échantillon étudié. La trace *échantillon* est prise à travers le matériau à étudier tandis que la trace *référence* est prise à travers tout le système qui peut modifier la trace sans contenir l'information recherchée. Par exemple, l'étude d'une couche mince métallique se fait en comparant une trace d'un substrat sans couche avec une trace d'un

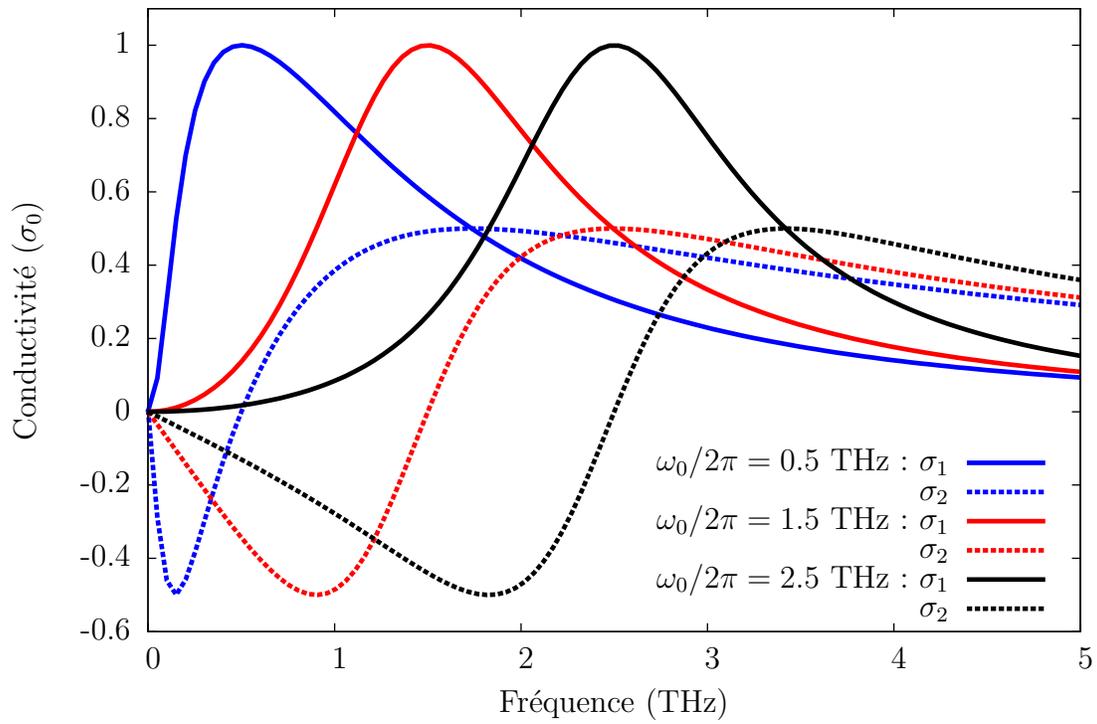


FIGURE 2.4 – Conductivité dans le modèle de résonance plasmon pour  $\omega_0/2\pi = 0.5, 1.5$  et  $2.5$  THz.

substrat avec couche mince, la contribution du substrat est éliminée. Soit une impulsion THz à la sortie de l'émetteur,  $E_0(t)$ , sa transformée de Fourier par rapport au temps  $t$  est notée  $\mathcal{F}_{t,\omega}[E_0(t)] = E_0(\omega)$ . Si le détecteur est à une distance « $l$ » de l'émetteur et que le milieu de propagation possède un indice de réfraction « $n_0$ », un terme de propagation ( $in_0\frac{\omega l}{c}$ ) s'ajoute sous la forme d'une phase dans le contenu en fréquence de la trace mesurée :

$$E_0(\omega)e^{in_0\frac{\omega l}{c}}$$

Si l'impulsion THz traverse un échantillon quelconque durant son trajet de l'émetteur au détecteur, deux phénomènes modifient le spectre mesuré : la réflexion aux interfaces et la propagation dans l'échantillon.

### 2.3.2 Coefficients de Fresnel

La réflexion et la transmission d'une onde électromagnétique à une interface peut être traitée en utilisant les conditions de continuités des champs électrique et magnétique aux interfaces, le résultat de ce traitement donne les coefficients en réflexion et en transmission de Fresnel. Ces coefficients sont le rapport de l'amplitude du champ électrique réfléchi/transmis par rapport au champ incident. La composante d'un champ électrique réfléchi et transmis à une interface dépend de l'indice de réfraction de part et d'autre de l'interface ainsi que de l'angle d'incidence de ce champ. Les conditions expérimentales pour ce projet place l'angle d'incidence perpendiculaire à l'interface. Pour ce cas, le coefficient de réflexion de l'amplitude du champ électrique s'écrit

$$r_{ab} = \frac{n_a - n_b}{n_a + n_b} \quad (2.40)$$

où l'onde va du milieu  $a$  vers le milieu  $b$ . Le coefficient de la composante transmise du champ s'écrit

$$t_{ab} = \frac{2n_a}{n_a + n_b} \quad (2.41)$$

En général, les indices de réfraction sont complexes et dépendent de la fréquence.

### 2.3.3 Propagation à travers un échantillon

En combinant les coefficients de Fresnel un terme de propagation dans l'échantillon, il est maintenant possible de prendre en compte les effets d'un échantillon sur le trajet d'une impulsion THz. À partir du résultat 2.3.1, une onde THz traversant un échantillon d'épaisseur  $d$  et d'indice de réfraction  $n$ , aura un spectre en fréquence

$$E_1(\omega) = E_0(\omega)t_{01}t_{10}e^{in_0\frac{\omega(l-d)}{c}}e^{in\frac{\omega d}{c}} + \left(E_0(\omega)t_{01}t_{10}e^{\frac{in_0\omega(l-d)}{c}}e^{in\frac{\omega d}{c}}\right)r_{10}r_{10}e^{i2n\frac{\omega d}{c}} + \dots$$

$$E_1(\omega) = E_0(\omega)t_{01}t_{10}e^{in_0\frac{\omega(l-d)}{c}}e^{in\frac{\omega d}{c}} \sum_{x=0}^k \left(r_{10}^2 e^{i2n\frac{\omega d}{c}}\right)^x \quad (2.42)$$

Le premier terme de la sommation représente l'onde ayant traversé l'échantillon en un seul passage, le second terme désigne la partie de l'onde ayant subi une réflexion sur les 2 faces internes de l'échantillon avant de retourner vers le détecteur. Les termes subséquents représentent aussi des parties du champ incident ayant fait des aller-retour dans l'échantillon,  $k$  désigne le nombre d'aller-retour considéré. Les deux cas souvent invoqués lorsque l'éq.2.42 est utilisée sont ceux de *l'échantillon épais* et de *l'échantillon mince*.

Puisque l'acquisition de données en spectroscopie THz se fait dans le domaine temporel, il est possible de repérer les réflexions, qui sont généralement retardées de quelques picosecondes, puis d'exclure celles-ci de la trace. C'est le cas pour un échantillon *épais* pour lequel, le spectre en fréquence est donné par l'éq.2.42 pour le cas  $k = 0$ .

Inversement, si l'échantillon est suffisamment mince pour que les aller-retour soit indiscernables dans la trace THz, la somme dans l'éq.2.42 doit être portée à l'infini ( $k \rightarrow \infty$ ). Le contenu en fréquence pour l'échantillon mince est donnée par<sup>9</sup>

$$E_1(\omega) = -\frac{E_0(\omega)t_{01}t_{10}e^{in_0\frac{\omega(l-d)}{c}}e^{\frac{in\omega d}{c}}}{-1 + r_{10}r_{10}e^{i2n\frac{\omega d}{c}}} \quad (2.43)$$

Les expressions présentées ne sont pas générales, il faut toujours adapter la modélisation de transmission de l'impulsion à l'échantillon mesuré. Par exemple, si une couche mince repose sur un substrat épais, les deux expressions de transmission précédentes doivent être combinée pour bien modéliser les modifications de l'impulsion THz produite par l'ensemble de l'échantillon. De plus, les coefficients de Fresnel doivent être adaptés aux différentes interfaces.

### 2.3.4 Démarche générale d'extraction des indices de réfraction

Pour extraire l'information pertinente des mesures de spectroscopie THz dans le domaine temporel, il faut lier les données aux quantités d'intérêt via une modélisation de la transmission de l'impulsion. Soit des traces de référence et d'échantillon mesurées (notées «m») dont les contenus en fréquence sont données par  $E_{\text{ref}}^m(\omega)$  et  $E_{\text{ech}}^m(\omega)$  respectivement. Le ratio de ces deux quantités complexes donne un autre nombre complexe

$$\frac{E_{\text{ech}}^m(\omega)}{E_{\text{ref}}^m(\omega)} = A^m(\omega)e^{i\varphi^m(\omega)} \quad (2.44)$$

De façon générale, la modélisation de la transmission s'exprime comme

$$E_{\text{ech}}(\omega) = E_0(\omega)e^{in_0\frac{\omega(l-d)}{c}}\Gamma_{\text{ech}}(\omega) \quad (2.45)$$

$$E_{\text{ref}}(\omega) = E_0(\omega)e^{in_0\frac{\omega(l)}{c}}\Gamma_{\text{ref}}(\omega) \quad (2.46)$$

---

9. La sommation utilisée est  $\sum_{x=0}^{\infty} (Be^{iC})^x = -\frac{1}{-1+Be^{iC}}$  pour  $|B| < e^{\Im(C)}$ ,  $\Im$  désigne la partie imaginaire. Cette écriture suppose également que les termes de réflexions et l'indice de réfraction  $n$  sont purement réels.

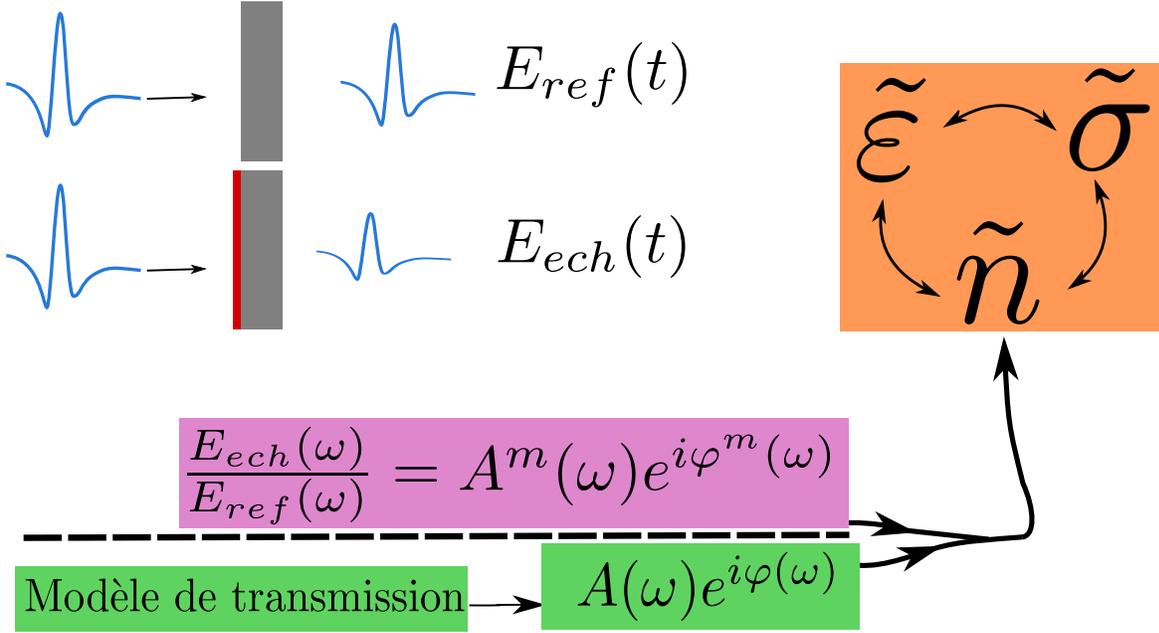


FIGURE 2.5 – Schéma résumant le processus d'extraction des quantités optiques par spectroscopie THz dans le domaine temporel. Les mesures sur la référence et l'échantillon sont comparées à un modèle de transmission. La minimisation de l'écart entre les mesures et la théorie permet l'extraction des quantités optiques recherchées.

où «d» est l'épaisseur de l'échantillon mesuré et  $\Gamma(\omega)$  contient toute la modélisation. Le ratio de ces deux quantités s'écrit

$$\frac{E_{\text{ech}}(\omega)}{E_{\text{ref}}(\omega)} = \frac{\Gamma_{\text{ech}}(\omega)}{\Gamma_{\text{ref}}(\omega)} = (A(\omega)e^{i\varphi(\omega)}) (n_1(\omega), n_2(\omega)) \quad (2.47)$$

Cette notation indique que les seules inconnues sont la partie réelle ( $n_1(\omega)$ ) et la partie imaginaire ( $n_2(\omega)$ ) de l'indice de réfraction du composé étudié. Le lien entre ces deux inconnues et les mesures se fait en posant l'égalité entre l'éq.2.44 et l'éq.2.47. La difficulté principale se trouve dans le choix des  $\Gamma(\omega)$  appropriés. Il faut ensuite résoudre l'égalité  $A^m(\omega)e^{i\varphi^m(\omega)} = A(\omega)e^{i\varphi(\omega)}$  pour isoler les indices de réfraction. Cette résolution est immédiate pour les cas simples et nécessite une approche numérique dans les cas plus complexes<sup>10</sup>. La démarche décrite ici est résumée à la figure 2.5.

10. La résolution d'équations non-linéaires est souvent implémentée dans les logiciels de calcul numérique comme la fonction `fsolve` dans MATLAB et OCTAVE. Une autre approche numérique permettant de traiter une vaste gamme de cas rencontrés dans le domaine de la spectroscopie THz a été élaborée par Duvillaret et al. [71]

### 2.3.5 Exemple d'extraction de la conductivité

Prenons pour exemple un échantillon composé d'une couche déposée sur un substrat. La couche est d'épaisseur  $d$ , le substrat d'épaisseur  $s$  et la distance émetteur-détecteur est  $l$ . L'indice de réfraction de la couche est noté  $\tilde{n}$  tandis que ceux du substrat et du milieu environnant sont notés  $n_s$  et  $n_0$  respectivement. Les deux matériaux sont suffisamment épais de sorte que les réflexions aux interfaces sont coupées dans la trace mesurée. La référence est le substrat supportant le matériau. La transmission à travers la référence s'écrit

$$E_{\text{ref}}(\omega) = \underbrace{E_0(\omega)e^{in_0\frac{\omega(l-s)}{c}}}_{\text{émetteur-détecteur}} \underbrace{t_{0s}t_{s0}e^{in_s\frac{\omega s}{c}}}_{\text{substrat}} \quad (2.48)$$

La transmission à travers l'échantillon s'écrit

$$E_{\text{ech}}(\omega) = \underbrace{E_0(\omega)e^{in_0\frac{\omega(l-d-s)}{c}}}_{\text{émetteur-détecteur}} \underbrace{t_{0d}e^{i\tilde{n}\frac{\omega d}{c}}}_{\text{couche}} \underbrace{t_{ds}t_{s0}e^{in_s\frac{\omega s}{c}}}_{\text{substrat}} \quad (2.49)$$

Le ratio des deux expressions donne

$$\frac{E_{\text{ech}}(\omega)}{E_{\text{ref}}(\omega)} = \frac{E_0(\omega)e^{in_0\frac{\omega(l-d-s)}{c}} t_{0d}e^{i\tilde{n}\frac{\omega d}{c}} t_{ds}t_{s0}e^{in_s\frac{\omega s}{c}}}{E_0(\omega)e^{in_0\frac{\omega(l-s)}{c}} t_{0s}t_{s0}e^{in_s\frac{\omega s}{c}}} = \frac{t_{0d}t_{ds}e^{-in_0\frac{\omega d}{c}} e^{i\tilde{n}\frac{\omega d}{c}}}{t_{0s}} \quad (2.50)$$

En utilisant l'expression des coefficients de Fresnel, en considérant que  $n_0 = 1$ , le ratio s'écrit

$$\frac{E_{\text{ech}}(\omega)}{E_{\text{ref}}(\omega)} = \frac{2\tilde{n}(1+n_s)e^{-i\frac{\omega d}{c}} e^{i\tilde{n}\frac{\omega d}{c}}}{(1+\tilde{n})(\tilde{n}+n_s)} \quad (2.51)$$

L'indice de réfraction du substrat,  $n_s$ , est souvent considéré comme réel et constant sur la plage de fréquence considérée<sup>11</sup>. Puisque l'indice de réfraction du composé étudié est complexe ( $\tilde{n} = n_1 + in_2$ ), il faut ensuite développer cette expression en partie réelle et imaginaire. Le dernier défi est de faire intervenir les valeurs mesurées pour résoudre numériquement

$$A^m(\omega)e^{i\varphi^m(\omega)} = (A(\omega)e^{i\varphi(\omega)})(n_1(\omega), n_2(\omega)) \quad (2.52)$$

pour chaque valeur de  $\omega$  ce qui donne au final les valeurs de  $n_1(\omega)$  et de  $n_2(\omega)$ . Le passage de l'indice de réfraction à la conductivité se fait via les expressions 2.26 et 2.27. Ces calculs simples donnent directement  $\sigma_1(\omega)$  et  $\sigma_2(\omega)$  : l'objectif est atteint.

## 2.4 Propagation électromagnétique et extraction de la photoconductivité

Un montage expérimental de spectroscopie THz dans le domaine temporel peut être, sans trop de difficultés, modifié pour faire des expériences de *spectroscopie THz résolue en*

11. Il est possible de caractériser le substrat au préalable afin d'obtenir la dépendance en fréquence de son indice de réfraction au lieu d'utiliser une valeur approximative et constante en fréquence.

*temps.* Cette expérience permet de mesurer l'évolution de la conductivité dans le temps suite à une excitation optique de l'échantillon. Cette section présente le raisonnement derrière cette expérience ainsi que les deux types de quantités qu'il est possible d'obtenir : la photoconductivité et la transmission différentielle.

### 2.4.1 Délai pompe-sonde

Lorsqu'une impulsion THz est incidente sur un échantillon dans une expérience de spectroscopie standard, les porteurs dans l'échantillon sont initialement supposés à l'équilibre. Si une impulsion de lumière visible excite préalablement des porteurs de la bande de valance vers la bande de conduction dans le matériau, la réponse mesurée par la sonde THz sera alors celle du matériau perturbé par cette impulsion<sup>12</sup>. Le faisceau visible incident sur le matériau est appelé *faisceau pompe* puisqu'il *pompe* les porteurs dans la bande de conduction. Dans ce type d'expérience, l'impulsion mesurant l'effet du pompage optique, l'impulsion THz dans ce cas, est appelé *sonde*. Le décalage temporel entre l'arrivée de l'impulsion pompe et de l'impulsion THz sur l'échantillon se nomme *délai pompe-sonde*. Ce délai est noté  $t'$  où  $t' < 0$  désigne la sonde arrivant avant la pompe,  $t' = 0$  est la coïncidence pompe-sonde et  $t' > 0$  désigne un retard de la sonde sur la pompe.

La quantité mesurable dans cette expérience est la même que pour la spectroscopie THz dans le domaine temporel, il s'agit d'une trace. Il faut par contre conserver le délai,  $t$ , de la spectroscopie dans le domaine temporel de sorte qu'une trace existe en 2 dimensions pour cette expérience :  $E(t) \xrightarrow{+\text{pompe}} E(t, t')$ . Avec cette notation, le cas traité à la section précédente s'écrit  $E(t, t' < 0)$ .

### 2.4.2 Photoconductivité

La prise de données peut se faire de telle façon qu'une série de traces prises pour différents délais pompe-sonde ; ces délais sont ici indicés par  $j$ . Cette sous-section explique comment extraire l'évolution de la photoconductivité en fréquence de ces mesures.

Le pompage optique a pour effet de modifier l'indice de réfraction du matériau. Pour un délai pompe-sonde  $t'_j$ , l'indice de réfraction du matériau pompé est modifié par rapport à sa valeur à l'équilibre ( $\tilde{n} \rightarrow \tilde{n}'_j = n'_{1j} + in'_{2j}$ ) et évolue pour chaque  $j$ . Sans pompe, la conductivité se calcule<sup>13</sup> comme expliqué précédemment

$$\frac{\mathcal{F}_{t,\omega} [E_{\text{ech}}(t, t' < 0)]}{\mathcal{F}_{t,\omega} [E_{\text{ref}}(t, t' < 0)]} = \frac{E_{\text{ech}}(\omega)}{E_{\text{ref}}(\omega)} \rightsquigarrow \tilde{\sigma}(\omega) \quad (2.53)$$

Pour un échantillon pompé, la conductivité est modifiée et s'écrit

$$\frac{\mathcal{F}_{t,\omega} [E_{\text{ech}}(t, t'_j)]}{\mathcal{F}_{t,\omega} [E_{\text{ref}}(t, t' < 0)]} = \frac{E_{\text{ech}}(\omega)'_j}{E_{\text{ref}}(\omega)} \rightsquigarrow \tilde{\sigma}(\omega)'_j \quad (2.54)$$

12. Il est supposé que le matériau retourne à l'équilibre entre chaque impulsion visible.

13. Le symbole  $\rightsquigarrow$  est utilisé ici pour exprimer la possibilité d'extraire une quantité, comme la conductivité, de la façon décrite à la section 2.3.4.

La photoconductivité,  $\Delta\tilde{\sigma}(\omega)'_j$ , est une mesure de conductivité qui ne concerne que les photoporteurs. Pour isoler cet effet du comportement du matériau au repos, le calcul suivant est effectué

$$\Delta\tilde{\sigma}(\omega)'_j = \tilde{\sigma}(\omega) - \tilde{\sigma}(\omega)'_j \quad (2.55)$$

En traçant cette quantité pour différents  $j$ , l'évolution de la photoconductivité peut être étudiée en fonction de la relaxation des photoporteurs.

### Cas de la couche mince

Dans le cas où l'échantillon examiné est mince par rapport à la longueur d'onde de la sonde, il est possible d'utiliser une expression simple qui donne directement la photoconductivité complexe. Cette expression est une adaptation de la relation de transmission à travers une couche mince pour le cas où elle est pompée optiquement. La dérivation présentée dans [72] indique que pour  $Z_0$ , l'impédance du vide,  $d$  l'épaisseur de la couche mince considérée et  $n_s$  l'indice de réfraction du substrat, il est possible d'écrire

$$\frac{E_{\text{ref}}(\omega)}{E_{\text{ech}}(\omega)'_j} = 1 + \frac{Z_0 \Delta\sigma_1(\omega)'_j d}{1 + n_s} + i \frac{Z_0 \Delta\sigma_2(\omega)'_j d}{1 + n_s} \quad (2.56)$$

En utilisant les valeurs mesurées, il est possible d'isoler les parties imaginaire et réelle pour reconstruire la photoconductivité complexe. Il suffit donc de mesurer une trace avant l'impulsion pompe et une pour différents délais  $j$  pour calculer cette quantité en fonction de la fréquence.

### 2.4.3 Transmission différentielle

Expérimentalement, il est également possible de fixer le délai  $t$  et de faire varier le délai pompe-sonde  $t'$ . Cette méthode permet de ne pas balayer les 2 dimensions du spectre de  $E(t, t')$  et d'obtenir malgré tout de l'information sur la dynamique de recombinaison des photoporteurs. L'approche présentée ici ne concerne pas la phase du signal, les quantités importantes sont supposées réelles.

Le point  $t$  choisi est généralement le pic maximal de l'impulsion THz. Une fois ce  $t$  fixé, le délai  $t'$  est changé et la variation de transmission THz, la quantité  $\Delta T(t')$ , est enregistrée. Cette quantité s'exprime

$$\Delta T(t') = E_{\text{ech}}(t, t') - E_{\text{ech}}(t, t' < 0) \quad (2.57)$$

La méthode suppose que la phase varie peu entre les 2 traces si bien que  $\Delta T(t')$  est bien une quantité proportionnelle à la variation d'amplitude et non pas un effet du décalage temporel d'une trace par rapport à l'autre. Puisque le pompage optique augmente généralement le nombre de porteurs libres, l'absorption THz augmente et cette

quantité est négative. Afin de connaître l'effet relatif du pompage optique, cette quantité doit être divisée par  $T_0$ , la transmission sans pompe.

$$\frac{\Delta T(t')}{T_0} = \frac{E_{\text{ech}}(t, t') - E_{\text{ech}}(t, t' < 0)}{E_{\text{ech}}(t, t' < 0)} \quad (2.58)$$

La quantité généralement utilisée est

$$\left| \frac{\Delta T(t')}{T_0} \right| = 1 - \left| \frac{E_{\text{ech}}(t, t')}{E_{\text{ech}}(t, t' < 0)} \right| \quad (2.59)$$

Il n'est pas encore clair qu'il s'agit là de photoconductivité. Bien qu'il soit intuitif que ce sont bien les photoporteurs qui provoquent l'absorption supplémentaire, le lien entre la mesure et la conductivité n'est pas explicite. Un argument souvent utilisé pour appuyer ce lien fait intervenir l'expression de la transmission des couches minces conductrices [72], cette sous-section présente une approche avec un terme de transmission type couche épaisse. L'objectif est de montrer que la quantité mesurable de l'éq.2.59 est proportionnelle à la photoconductivité

Puisque la variable de délai pompe-sonde est maintenant traitée comme une variable continue, la notation suivante est utilisée pour désigner les traces

$$E_{\text{ech}}(t, t') = \mathcal{F}_{\omega, t}^{-1} [E_{\text{ech}}(\omega, t')'] \quad (2.60)$$

$$E_{\text{ech}}(t, t' < 0) = \mathcal{F}_{\omega, t}^{-1} [E_{\text{ech}}(\omega)] \quad (2.61)$$

où le cas de l'échantillon pompé est noté par l'apostrophe (') et la transformée de Fourier inverse d'une fonction  $X(\omega)$  est notée  $\mathcal{F}_{\omega, t}^{-1} [X(\omega)]$ . En utilisant cette notation, pour le cas d'un échantillon de type épais, les expressions en fréquence pour le cas pompé et non-pompé s'écrivent

$$E_{\text{ech}}(\omega, t')' = \tilde{B}(\omega) \mathbf{t}_{xy'} \mathbf{t}_{y'z} e^{i\tilde{n}' \frac{\omega d}{c}} \quad (2.62)$$

$$E_{\text{ech}}(\omega) = \tilde{B}(\omega) \mathbf{t}_{xy} \mathbf{t}_{yz} e^{i\tilde{n} \frac{\omega d}{c}} \quad (2.63)$$

où  $\tilde{B}(\omega)$  contient toute l'information inchangée par le pompage optique sur les autres parties de la transmission qui ne contient pas un terme  $\tilde{n} = n_1 + in_2$ . Le milieu pompé ( $y$ ) est situé entre deux autres milieux ( $x, z$ ). L'apostrophe sur  $y$  et  $\tilde{n}$  indique la dépendance en  $t'$ . Le ratio des expressions avec et sans pompe s'écrit

$$\begin{aligned} \frac{E_{\text{ech}}(\omega, t')'}{E_{\text{ech}}(\omega)} &= \frac{\tilde{B}(\omega) \mathbf{t}_{xy'} \mathbf{t}_{y'z} e^{i\tilde{n}' \frac{\omega d}{c}}}{\tilde{B}(\omega) \mathbf{t}_{xy} \mathbf{t}_{yz} e^{i\tilde{n} \frac{\omega d}{c}}} \\ &\simeq e^{i(\tilde{n}' - \tilde{n}) \frac{\omega d}{c}} \\ &\simeq e^{-(n'_2 - n_2) \frac{\omega d}{c}} e^{i(n'_1 - n_1) \frac{\omega d}{c}} \end{aligned} \quad (2.64)$$

L'approximation de l'égalité des coefficients de Fresnel est faite et le développement en partie réelle et complexe met en évidence un terme d'exponentiel décroissant. Une

approximation supplémentaire faite ici est que la partie imaginaire de la conductivité est négligeable et que la partie réelle est une constante<sup>14</sup> :  $\tilde{\sigma}(\omega) \sim \sigma_1 \equiv \sigma$ . En utilisant les expressions 2.26 et 2.27 liant l'indice de réfraction et la conductivité , il est possible d'écrire

$$\begin{aligned}
 n_2 &= \sqrt{\frac{1}{2} \left[ \sqrt{\varepsilon_r^2 + \left(\frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega}\right)^2} - \varepsilon_r \right]} \\
 n_2 &= \sqrt{\frac{1}{2} \left[ \varepsilon_r \sqrt{1 + \left(\frac{\sigma}{\varepsilon_r \varepsilon_0 \omega}\right)^2} - \varepsilon_r \right]} \\
 n_2 &\simeq \sqrt{\frac{1}{2} \left[ \varepsilon_r \left(1 + \left(\frac{\sigma}{\sqrt{2} \varepsilon_r \varepsilon_0 \omega}\right)^2\right) - \varepsilon_r \right]} \\
 n_2 &\simeq \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{\sqrt{2} \varepsilon_r \varepsilon_0 \omega}\right)^2} \\
 n_2 &\simeq \frac{\sigma}{2\sqrt{\varepsilon_r \varepsilon_0 \omega}}
 \end{aligned} \tag{2.65}$$

où le développement en série de Taylor pour  $\sqrt{1+x} \simeq 1 + \frac{x}{2}$  est utilisé. En reprenant cette forme de l'indice de réfraction pour l'éq.2.64, l'équation devient

$$\begin{aligned}
 \frac{E_{\text{ech}}(\omega, t')'}{E_{\text{ech}}(\omega)} &\simeq e^{-(n'_2 - n_2) \frac{\omega d}{c}} e^{i(n'_1 - n_1) \frac{\omega d}{c}} \\
 &\simeq e^{-(\sigma' - \sigma) \frac{d}{2c\sqrt{\varepsilon_r \varepsilon_0}}} e^{i(n'_1 - n_1) \frac{\omega d}{c}} \\
 &\simeq e^{-(\sigma' - \sigma) \frac{dZ_0}{2\sqrt{\varepsilon_r}}} e^{i(n'_1 - n_1) \frac{\omega d}{c}}
 \end{aligned} \tag{2.66}$$

où le terme d'impédance du vide  $Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}}$  est inséré. Une dernière approximation nécessaire est le développement en série de Taylor de la fonction exponentielle :  $e^x \simeq 1+x$ .

$$\frac{E_{\text{ech}}(\omega, t')'}{E_{\text{ech}}(\omega)} \simeq \left(1 - \frac{dZ_0(\sigma' - \sigma)}{2\sqrt{\varepsilon_r}}\right) e^{i(n'_1 - n_1) \frac{\omega d}{c}} \tag{2.67}$$

Si la différence de phase est négligeable, cette dernière équation permet d'exprimer la trace avec pompe en fonction de la trace sans pompe à l'aide un préfacteur indépendant de la fréquence.

$$E_{\text{ech}}(\omega, t')' = \left(1 - \frac{dZ_0(\sigma' - \sigma)}{2\sqrt{\varepsilon_r}}\right) E_{\text{ech}}(\omega) \tag{2.68}$$

---

14. Ce qui correspond au cas  $\omega\tau \ll 1$  dans le modèle de Drude

En reprenant cette formulation et l'expression initiale utilisant la transformée de Fourier inverse 2.61 dans l'eq.2.59, la combinaison donne

$$\begin{aligned}
\left| \frac{\Delta T(t')}{T_0} \right| &= 1 - \left| \frac{E_{\text{ech}}(t, t')}{E_{\text{ech}}(t, t' < 0)} \right| \\
&= 1 - \left| \frac{\mathcal{F}_{\omega, t}^{-1} [E_{\text{ech}}(\omega, t')]}{\mathcal{F}_{\omega, t}^{-1} [E_{\text{ech}}(\omega)]} \right| \\
&\simeq 1 - \left| \frac{\left(1 - \frac{dZ_0(\sigma' - \sigma)}{2\sqrt{\varepsilon_r}}\right) \mathcal{F}_{\omega, t}^{-1} [E_{\text{ech}}(\omega)]}{\mathcal{F}_{\omega, t}^{-1} [E_{\text{ech}}(\omega)]} \right| \\
&\simeq \frac{dZ_0(\sigma' - \sigma)}{2\sqrt{\varepsilon_r}} \tag{2.69}
\end{aligned}$$

La dépendance par rapport à  $t'$  se trouve dans  $\sigma'$ . Il ne s'agit pas d'une preuve formelle mais d'un argument en faveur d'une interprétation de cette mesure comme celle de la photoconductivité. En effet, comme montrée à la figure 2.2, ne considérer que la partie réelle de la conductivité est contradictoire avec une potentielle signature de type Drude dans la plage de fréquence sondée. La validité de cette approximation dépend donc du type de matériau sondé mais est malgré tout souvent invoquée puisqu'elle permet ensuite de formuler des hypothèses physiques qualitatives sur la dynamique des porteurs car  $\sigma(t) \propto \mathbf{n}(t)$ .

#### 2.4.4 Interprétation de la photoconductivité

L'aspect quantitatif le plus évident de cette mesure concerne les temps de relaxation : peu importe la relation entre la mesure et la conductivité dans le matériau, lorsque le signal  $\left| \frac{\Delta T(t')}{T_0} \right|$  retourne à zéro, le matériau peut être considéré à l'équilibre. Le temps nécessaire pour que ce phénomène se produise est forcément lié au temps de vie des photoporteurs. L'interprétation des mécanismes responsables de la forme exacte d'un signal de photoconductivité résolu en temps est plus délicate.

La discussion suivante suppose que la conductivité totale est purement réelle et indépendante de la fréquence comme dans l'approximation de la section précédente. Cette approximation permet d'écrire la conductivité provenant d'une contribution des électrons et des trous<sup>15</sup> comme

$$\sigma(t') = \mu_n(t') \mathbf{n}(t') q + \mu_p(t') \mathbf{p}(t') q \tag{2.70}$$

où  $(\mu_n, \mu_p)$  désigne la mobilité,  $(\mathbf{n}, \mathbf{p})$  désigne le nombre de porteur de chaque type et  $q$  est la charge électrique fondamentale. La photoconductivité est décrite de manière analogue

$$\Delta\sigma(t') = \Delta\mu_n(t') \Delta\mathbf{n}(t') q + \Delta\mu_p(t') \Delta\mathbf{p}(t') q \tag{2.71}$$

---

15. La notation traditionnelle utilisant  $n$  pour désigner les électrons et  $p$  pour désigner les trous est adoptée.

Une mesure de photoconductivité donne donc le produit des mobilités et du nombre de porteurs. Les termes de mobilité peuvent varier selon les mécanismes mentionnés à la section 2.1.2. La contribution des collisions électron-électron, par exemple, peut augmenter lorsque des photoporteurs sont injectés dans un matériau dopés. Il est possible que la mobilité soit également affectée par un phénomène propre au pompage optique. La mobilité est, dans ce cas également, une fonction de  $t'$ . La courbure de bande dans les nanofils peut se voir modifiée par l'injection de porteurs supplémentaires. Cette modification peut, à l'instar du dopage, réduire la taille de la zone de déplétion et donc la taille effective du canal de conduction. Il est difficile, en toute rigueur, de déterminer la dépendance en  $t'$  de la mobilité si bien que celle-ci est souvent approximée à une constante.

$$\Delta\sigma(t') = \mu_n\Delta\mathbf{n}(t')q + \mu_p\Delta\mathbf{p}(t')q \quad (2.72)$$

Cette simplification permet d'introduire quelques hypothèses sur les mécanismes de recombinaison.

## 2.5 Modélisation de la dynamique des porteurs

Dans un semi-conducteur volumique pur, la présence d'un électron dans la bande de conduction suite à l'absorption du photon à une durée limitée. L'électron se recombine éventuellement avec le trou et le cristal retourne à l'équilibre. De plus, les défauts chargés dans un cristal peuvent accélérer la diminution du nombre de porteurs libres. Les défauts neutres peuvent également servir de centre de recombinaison sans nécessairement capturer des porteurs. Suite au pompage optique, tous ces phénomènes contribuent à diminuer  $\Delta\mathbf{n}(t')$ ,  $\Delta\mathbf{p}(t')$  jusqu'à zéro sur une échelle de temps qui, dans le cas du Si volumique, est de l'ordre de la ns. Le cas des NFs de Si présente vraisemblablement un mélange de plusieurs mécanismes de recombinaison appelés à modifier grandement la dynamique des porteurs. Par exemple, le simple fait d'introduire du désordre dans une couche de silicium fait passer le temps de vie des porteurs en deça de 50ps [44]. Le modèle utilisé ne présentent pas un niveau de complexité aussi élevé que le nombre d'hypothèses physiques disponibles pour expliquer la dynamique. Au niveau pratique, la résolution numérique et le lissage sont complexifiés chaque fois qu'une variable supplémentaire est introduite. Au niveau de l'interprétation, l'ajout de degrés de libertés permet généralement un meilleur lissage sans toutefois signifier qu'il s'agit là d'une bonne hypothèse. Ces raisons expliquent le choix d'un modèle simple qui reflètent la faible connaissance des facteurs importants sur la mesure.

### Modèle à trois niveaux

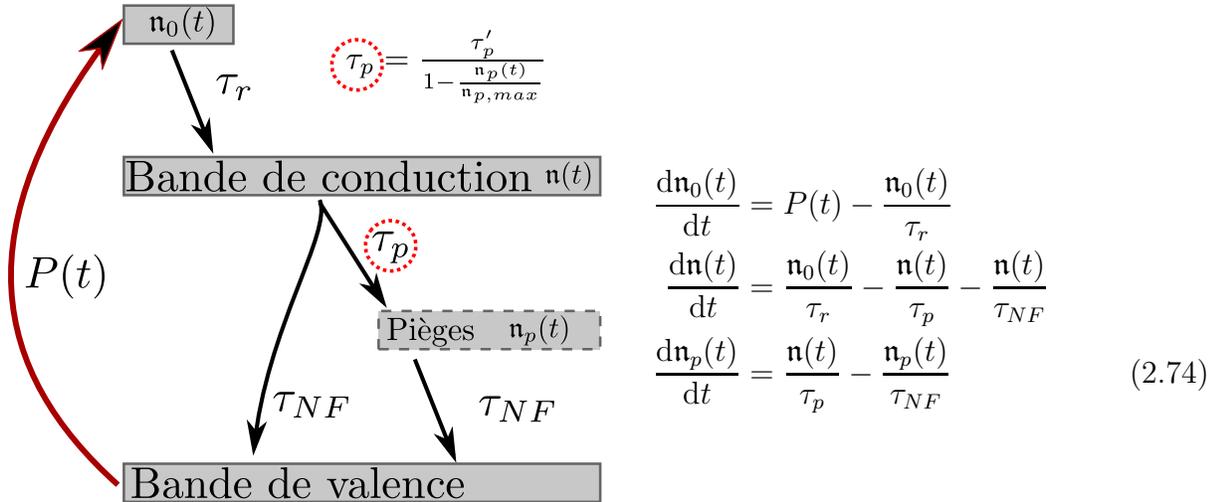
La façon simplifiée de représenter une structure de bandes est d'ignorer la dépendance en vecteur d'onde des niveaux d'énergie du cristal. Cela résulte donc en 2 niveaux issus de la bande de conduction et de valence respectivement. Un troisième niveau dans le

gap peut être ajouté pour représenter les donneurs/accepteurs, les pièges profonds ou les pièges de surface par exemple. Une représentation simplifiée de la dynamique des porteurs fait intervenir ces trois niveaux : l'électron circule entre le niveau de valence, de conduction et se piège parfois dans le niveau de défauts saturables. Ce modèle de dynamique est le modèle à trois niveaux. La formulation de ce modèle utilisée ici pour l'étude de nanostructures a été publiée par Jepsen et al. [45].

La chronologie de la dynamique débute avec le terme pompe  $P(t)$ <sup>16</sup> qui amène, via une transition indirecte, les porteurs du niveau de valence dans le côté de la bande de conduction. La population dans ce niveau s'écrit  $\mathbf{n}_0(t)$  et se vide lorsque les porteurs relaxent en bas de bande avec un taux  $\tau_r$ . Cette relaxation vers le bas de la bande de conduction remplit le niveau  $\mathbf{n}(t)$  qui y est associé. Celui-ci se vide via deux canaux soit directement vers la bande de valence ( $\tau_{NF}$ ) ou via un niveau de pièges saturables ( $\tau_p$ ). Le taux de recombinaison qui mène directement au niveau de valence n'est pas celui du cristal volumique mais bien un terme propre aux nanofils. Il permet essentiellement d'offrir une voie de recombinaison non-saturable contrairement aux phénomènes de recombinaison sous-entendue dans  $\tau_p$ . La population du niveau de pièges saturables s'écrit  $\mathbf{n}_p(t)$  et le taux réel de recombinaison vers ce niveau se calcule via l'expression

$$\tau_p = \frac{\tau'_p}{1 - \frac{\mathbf{n}_p(t)}{\mathbf{n}_{p,max}}} \quad (2.73)$$

Le nombre de pièges total est  $\mathbf{n}_{p,max}$  et le remplissage graduel des pièges fait passer le taux de recombinaison effectif  $\tau_p$  de  $\tau'_p$  vers l'infini où ce niveau est alors bloqué. La dynamique des porteurs se calcule en résolvant le système d'équations différentielles couplées suivant



16. Dans cette sous-section, il n'y a qu'un temps, le délai pompe optique-sonde THz, l'apostrophe n'est pas utilisée :  $t' \rightarrow t$ .

Ce calcul donne les valeurs  $n_0(t)$ ,  $n(t)$ ,  $n_p(t)$  comme à la figure 2.6 où l'évolution de l'occupation de ces états est tracée. Le terme  $P(t)$  est une gaussienne dont la largeur à mi-hauteur est estimée en laboratoire à 70 fs.

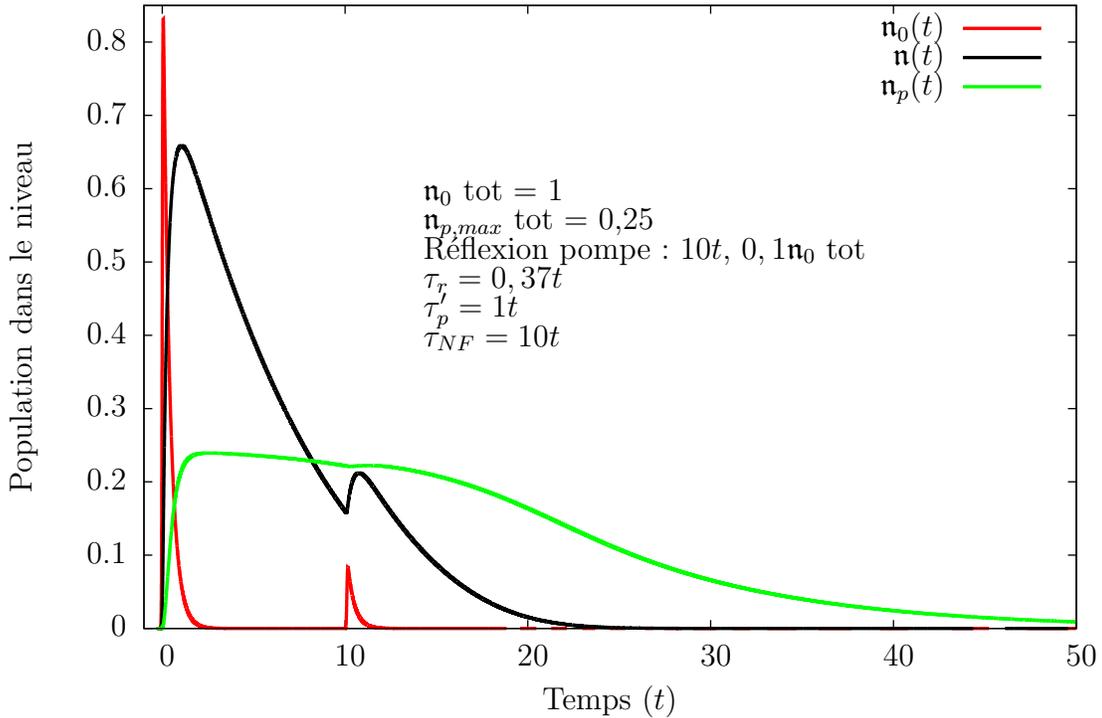


FIGURE 2.6 – Exemple de dynamique des 3 niveaux du modèle Jepsen. La population sur les 3 niveaux est tracée en fonction d'unités de temps  $t$  pour les conditions affichées ci-haut. Une mesure pompe-sonde de la dynamique des porteurs libres devrait ressembler à la courbe  $n(t)$ . Une réflexion de la pompe à  $10t$  réinjecte des porteurs dans le système.

## 2.6 Traitement des traces

La mesure de base de la spectroscopie THz est la trace, la brique de base de l'extraction des données expliquée précédemment. Il n'est pas avisé d'utiliser les traces telles qu'enregistrées pour procéder directement au passage en fréquence via la transformée de Fourier. De même, il est délicat d'utiliser le résultat brut de la transformée de Fourier pour extraire le ratio des expressions échantillon et référence. Il y a quelques considérations d'ordre pratique qui doivent être prises en compte afin de s'assurer qu'une complication numérique ne provoquera pas d'erreur dans le résultat final. Les principales manipulations nécessaires sur une trace THz sont présentées ici, en partant de la trace brute jusqu'à la transformée de Fourier finale.

### 2.6.1 Préparation d'une trace

La première étape est de préparer une trace pour la transformée de Fourier. Le traitement doit être identique pour la trace échantillon et la trace référence. La justification des manipulations sur la trace sera faite à la prochaine sous-section puisqu'elle est liée au comportement de la transformée de Fourier.

Une trace brute contient les réflexions aux différentes interfaces dans l'échantillon considéré (voir sous-section 2.3.3). En utilisant l'indice de réfraction moyen et l'épaisseur des différentes couches constituant l'échantillon, il est possible d'estimer la position approximative des multiples réflexions dans la trace. Afin de simplifier la modélisation de la transmission, la trace brute est coupée dans le temps pour exclure un maximum de réflexions tout en maximisant la longueur restante. Par exemple, les réflexions sur les couches minces seront conservées dans la trace puisqu'elles sont proches temporellement de l'impulsion principale. Les réflexions sur les couches plus épaisses sont loin de l'impulsion principale et peuvent être exclues. Il faut maximiser la longueur de la trace conservée puisqu'elle contient l'information sur l'échantillon, une trace coupée juste après l'impulsion principale (qui contient la majorité du signal) peut perdre certaines subtilités de comportement de l'échantillon.

Une fois la coupure faite, le signal avant l'impulsion principale est moyenné à zéro. En considérant quelques points de cette partie du signal, qui est normalement constant et nul, leur moyenne donne une idée du décalage arbitraire du signal. Cette moyenne est soustraite à tous les points de la trace.

L'autre extrémité de la trace devrait maintenant être elle aussi proche de zéro si la coupure a bien été effectuée. Pour pallier aux petits écarts par rapport à la valeur zéro de part et d'autre de la trace : une rampe peut être ajoutée. Ces points, ajoutés artificiellement de chaque côté de la trace, permettent de relier la valeur des deux points aux extrémités de la trace à zéro par une rampe linéaire<sup>17</sup>. Il est important de comprendre que de l'information vient d'être ajoutée dans la trace et que l'idée est de minimiser l'impact de ce signal artificiel. Cette notion sera abordée dans un prochain paragraphe.

La dernière étape de préparation de la trace est d'ajouter des zéros<sup>18</sup>. Peu importe de quel côté de la trace ces zéros sont ajoutés, ils permettront d'obtenir une meilleure résolution artificielle dans le spectre en fréquence. Une fois que ce traitement est terminé pour la trace échantillon et la trace de référence, la transformée de Fourier peut être effectuée.

### 2.6.2 Transformée de Fourier discrète

Le terme *transformée de Fourier* utilisé dans ce mémoire est un abus de langage. Un signal continu peut être traité par une transformée de Fourier mais une expérience ne peut donner qu'un signal échantillonné ce qui nécessite une *transformée de Fourier*

---

17. Il est possible d'utiliser d'autres formes de rampe.

18. *Zero Padding* en anglais.

discrète (TFD).

### Définition de la TFD

En conservant la même notation qu'utilisée précédemment pour la transformée de Fourier, la TFD d'une fonction  $f(t_j)$ , où  $j$  est l'indice du point considéré, se calcule

$$F(\omega_j) = \mathcal{F}_{t_j, \omega_j} [f(t_j)] = \sum_{j=0}^{J-1} f(t_j) e^{-i2\pi\omega_j \frac{j}{J}} \quad (2.75)$$

Le signal temporel initial comporte  $J$  points au total. La TFD comporte également  $J$  points distribués sur un interval de fréquences  $-\frac{1}{2\Delta t}$  à  $\frac{1}{2\Delta t}$  où  $\Delta t = t_j - t_{j-1}$ <sup>19</sup>. Cette fréquence maximale  $\frac{1}{2\Delta t}$  est un guide pour le choix du pas d'échantillonnage de la trace. Le pas doit être suffisamment court pour que la TFD puisse capter toutes les fréquences contenues dans l'impulsion THz<sup>20</sup>. L'espacement des points en fréquence est donné par  $\frac{1}{J\Delta t}$  qui est égal à la résolution. L'ajout de zéros mentionné à la section précédente permet d'augmenter la densité de points mais n'augmentera pas la résolution réelle, la précision du signal d'origine ne peut être améliorée simplement en ajoutant des zéros au signal initial.

### Amplitude et déroulement de la phase

L'opération de TFD donne un nombre complexe pour chaque fréquence sous la forme d'une amplitude réelle  $A_{\text{ech,ref}}^m(\omega_j)$  et d'une phase  $\phi_{\text{ech,ref}}^m(\omega_j)$  :  $A_{\text{ech,ref}}^m(\omega_j) e^{i\phi_{\text{ech,ref}}^m(\omega_j)}$ . Lorsque le ratio entre la TFD échantillon et référence est calculé, les phases sont soustraites et les amplitudes divisées.

$$\frac{A_{\text{ech}}^m(\omega_j) e^{i\phi_{\text{ech}}^m(\omega_j)}}{A_{\text{ref}}^m(\omega_j) e^{i\phi_{\text{ref}}^m(\omega_j)}} = \frac{A_{\text{ech}}^m(\omega_j)}{A_{\text{ref}}^m(\omega_j)} e^{i(\phi_{\text{ech}}^m(\omega_j) - \phi_{\text{ref}}^m(\omega_j))} \quad (2.76)$$

Le calcul du ratio des amplitudes est direct tandis que la soustraction des phases peut causer des problèmes. En effet, puisque la phase est définie à un multiple de  $2\pi$  radians près, il est possible que la soustraction présente des sauts de  $2\pi$  non-physiques. Pour éviter ce problème, il faut effectuer un *déroulement de phase* pour chacune des traces avant de les soustraire. Cette opération ajoute, lorsque nécessaire, un multiple de  $2\pi$  à la phase afin que celle-ci passe d'une fonction contenue entre  $-\pi$  et  $\pi$  à une fonction continue sans sauts. Une fois que le déroulement de la phase est fait pour chacune des traces, leur soustraction permet de trouver la bonne différence de phase. Une fois le ratio des TFD calculé correctement, le traitement des données se poursuit à partir de la démarche expliquée à la sous-section 2.3.4. L'annexe A présente les considérations sur les incertitudes.

19. Les fréquences négatives doivent être exclues suite au calcul brut. Puisque la TFD ne calcule que l'amplitude et la phase des composantes en fréquence, la fréquence associée à chaque point doit être calculée à partir de l'échantillonnage en temps utilisé.

20. Cette condition est formellement décrite par le théorème d'échantillonnage de Nyquist-Shannon.



# Chapitre 3

## Échantillons et montages expérimentaux

Les conditions expérimentales nécessaires à la compréhension des résultats sont présentés dans ce chapitre. Les conditions de fabrication des échantillons et la caractérisation de leur géométrie sont abordées dans un premier temps. L'explication détaillée des montages de spectroscopie térahertz dans le domaine temporel, de détection différentielle et de spectroscopie THz résolue en temps (pompe visible-sonde térahertz) sont présentés dans un deuxième temps.

### 3.1 Échantillons

Les échantillons mesurés dans le cadre de ce travail sont des nanofils de silicium non-dopés ainsi que dopés type n. La première partie situe la méthode utilisée pour la synthèse des nanofils et expose les conditions de fabrication. La seconde partie détaille les dimensions des nanofils. Finalement, les manipulations faites pour positionner à l'horizontale certains nanofils sont brièvement exposées.

#### 3.1.1 Nanofils

##### Synthèse des échantillons

La figure 3.1 montre les étapes importantes de croissance. La procédure nécessite premièrement un dépôt métallique sur le substrat puisque comme beaucoup de variantes *bottom-up* la croissance nécessite un catalyseur métallique. L'or (Au) est souvent utilisé à ce titre puisqu'il est facile à manipuler, n'est pas dangereux et bien qu'incompatible au niveau CMOS, le diagramme Au-Si est bien adaptée à la croissance des NFs. Ce substrat est ensuite recuit afin de faire fondre l'Au qui passe d'une couche mince à une série de gouttelettes, cette étape se nomme le démouillage. Il est important de bien contrôler cette étape puisque les nanofils croissent à partir de ces gouttelettes, leur position et leur

diamètre en dépendent donc. Le substrat est ensuite inséré dans une enceinte de dépôt chimique en phase vapeur où il est chauffé. Les gouttelettes d'Au forment alors un alliage liquide avec le Si. La croissance s'amorce lors de l'introduction d'un flux de Silane ( $\text{SiH}_4$ ) dans l'enceinte de croissance. Les molécules de silane s'approchant du catalyseur d'Au sont *craquées* ce qui signifie que le silicium dans la molécule se dépose dans la gouttelette d'Au tandis que l'hydrogène restant est en phase gazeuse puis est évacué de la chambre. L'inclusion progressive de Si dans les gouttelettes change le rapport Au/Si dans celles-ci jusqu'à saturation de silicium qui devient solide et précipite. La gouttelette s'élève sur la colonne de précipité qui se forme peu à peu : c'est la croissance du nanofil. Tant qu'il y a inclusion de silane, la croissance se poursuit. La croissance des nanofils de Si a tendance à se faire selon la direction cristalline  $\langle 111 \rangle$  et s'accorde avec le substrat de départ de telle sorte que si le substrat de départ est fait de silicium  $\langle 111 \rangle$ , les nanofils croîtront verticalement. Le dopage des nanofils se fait par l'inclusion d'un deuxième gaz dans la chambre qui, pour le dopage type n, est le phosphine ( $\text{PH}_3$ ). Les conditions de croissance pour les NFs dopés-n résultent en un dopage d'environ  $4 \times 10^{18}$  impuretés par  $\text{cm}^3$  [73]. Une des façons d'obtenir un bon signal lors de mesures est de maximiser

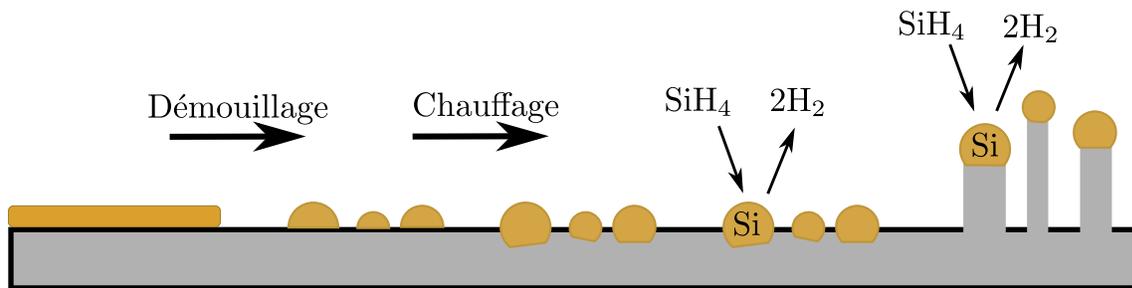


FIGURE 3.1 – Schéma des étapes de synthèse de NFs par mécanisme VLS. Une couche d'Au est déposée sur un substrat. Une étape de démouillage où l'Au est chauffé permet de réduire la couche en gouttelettes de différentes tailles. Ce substrat est ensuite inséré dans une chambre de déposition chimique en phase vapeur où il est chauffé. Si le substrat est fait de silicium, un alliage se fait entre les gouttelettes et la surface de ce dernier. Un gaz de silane est ensuite inséré dans la chambre de déposition. À proximité des gouttelettes, le silane se sépare en Si et  $2\text{H}_2$ , le Si est incorporé au mélange Au/Si de la gouttelette tandis que le dihydrogène est évacué de la chambre. Ce processus mène éventuellement à la saturation du Si dans l'Au est à sa précipitation au fond de la gouttelette. C'est ce cycle de saturation qui fait croître les nanofils par processus VLS.

la densité de nanofils sur le substrat. Cela implique de faire les mesures sur le substrat d'origine puisqu'un transfert vers un autre substrat ne permet pas de conserver tous les NFs. Le substrat normalement utilisé pour une croissance est fait de Si dopé mais puisque ce type de substrat absorbe trop de rayonnement THz, le quartz, moins absorbant, est utilisé comme substrat d'origine. La principale conséquence colatérale de ce choix est l'orientation aléatoire des NFs.

Paramètres	NFs de Si	NFs de Si dopés $n$
$P_t$ (torr)	3	3
$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	650	600
Temps de croissance(min)	1)1;2)1;3)1	28
$\Phi_{H_2}$ (slpm)	1.9	1.9
$\Phi_{SiH_4}$ (sccm)	1)10;2)10à40;3)40	40
$\Phi_{HCl}$ (sccm)	1)-;2)80;3)80	100
$\Phi_{PH_3}$ (sccm)	-	?

TABLEAU 3.1 – Conditions de croissance des nanofils sur quartz.

Les échantillons utilisés proviennent de deux croissances différentes. Les informations consignées sur ces croissances sont présentées au tableau 3.1 répertoriées selon la notation suivante :

- La chambre est maintenue à une pression fixe totale  $P_t$ .
- La croissance s’effectue à une température de substrat  $T_c$ .
- Le gaz porteur utilisé est le  $H_2$ , il est injecté à un flux  $\Phi_{H_2}$ . Il permet de diluer le gaz précurseur et d’évacuer les sous-produits suite à la décomposition de ce dernier.
- Le précurseur utilisé est le silane( $SiH_4$ ) et est injecté dans la chambre à un flux  $\Phi_{SiH_4}$ .
- La rugosité des nanofils est diminuée par l’ajout de  $HCl$  dans la chambre à un flux  $\Phi_{HCl}$ .
- Le dopage type  $n$  des nanofils s’est effectué en ajoutant du phosphine( $PH_3$ ) avec un flux  $\Phi_{PH_3}$ .

### Dimensions des nanofils

La longueur et la largeur des nanofils sont estimées à partir de quelques images MEB pour les deux échantillons. Les nanofils ne semblent pas avoir de direction de croissance préférentielle. Il existe une distribution de taille pour les 2 échantillons qui n’a pas été caractérisée. Puisqu’une image à incidence normale ne montre que la projection des NFs sur le plan du substrat, il est supposé que les NFs les plus longs dans une image sont complètement à l’horizontale ce qui donne une estimation de la longueur réelle des NFs. La longueur des nanofils pour cet échantillon est estimée à  $\sim 10 - 15\mu\text{m}$ . Il est possible que ce soit la limite inférieure. Le cas des nanofils dopés  $n$  est traité de la même façon et, comme montré à la figure 3.2, la longueur des NFs sur cet échantillon est estimée à  $\sim 5 - 10\mu\text{m}$ . L’incertitude est grande dans les deux cas, seul un ordre de grandeur peut être donné. Aucune statistique sur un ensemble d’images n’a été calculée pour ces 2 échantillons. La largeur est estimée de la même façon que la longueur. Tout comme la longueur, l’estimation de la largeur n’est pas précise puisqu’il existe une distribution de taille sur l’échantillon. Certains spécimens de NFs présentent des dimensions hors-normes

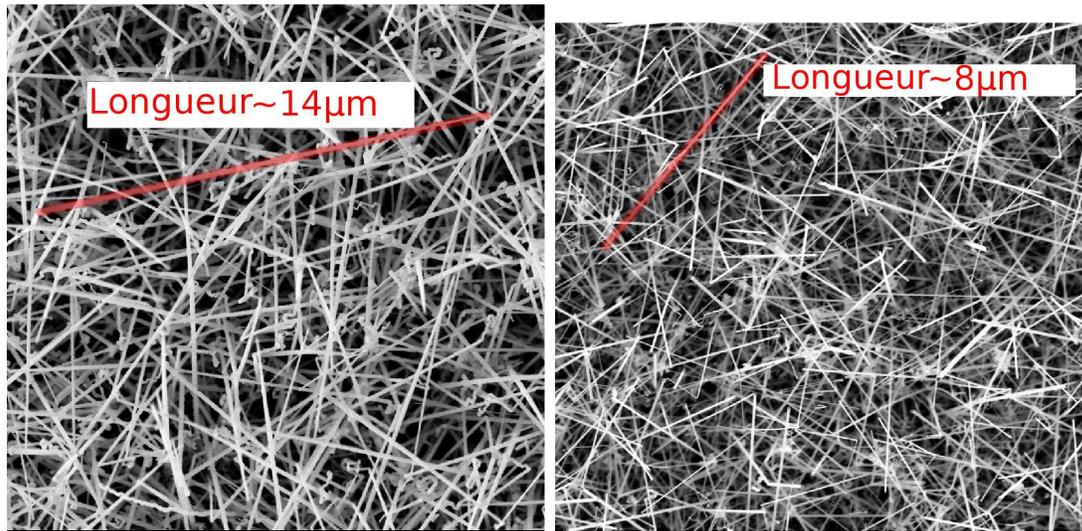


FIGURE 3.2 – Images à incidence normale du substrat des NFs crus sur quartz. Les nanofils les plus longs sont de l'ordre de 10-15 $\mu\text{m}$  dans le cas intrinsèque (gauche) et 6-10 $\mu\text{m}$  pour le cas dopé n (droite).

et ne sont pas pris en compte dans les estimations. La figure 3.3 montre des largeurs typiques de nanofils pour le cas intrinsèque qui est de l'ordre de  $\sim 50 - 200\text{nm}$  et pour le cas des NFs dopés n qui est du même ordre de grandeur :  $\sim 50 - 150\text{nm}$ . Afin d'avoir une estimation de la portion du substrat couverte par au moins un nanofil, un histogramme de luminosité est utilisé sur une image MEB de chacun des échantillons. Le logiciel de dessin GIMP a un outil qui répertorie les pixels en fonction de leur luminosité. En comptant les pixels noirs (aucun NFs) par rapport aux autres, une estimation du facteur de remplissage surfacique du substrat est possible. Les figures 3.4 et 3.5 exposent l'effet d'une renormalisation de la distribution de luminosité des pixels pour les cas intrinsèque et dopé n respectivement. Les images présentées ont une renormalisation de luminosité différente sur chacune des portions. Plus la plage de renormalisation est courte, plus il y a de pixels convertis en noir (valeur de zéro). Ainsi, les structures au fond de l'image qui présentent une luminosité faible disparaissent. La renormalisation est arrêtée lorsque les structures les moins visibles disparaissent. Les facteurs de remplissage sont arrondis à 80-95% pour le cas intrinsèque et à 90-99% pour le cas dopé n.

L'estimation de la densité de nanofils est délicate dans le cas où il n'y a pas d'orientation préférentielle lors de la croissance. L'interprétation des images MEB est ardue et c'est pourquoi la méthode d'estimation choisie dans le cadre de ce travail permet de donner un intervalle de confiance seulement. Cette méthode est décrite à l'annexe B. Le tableau 3.2 présente les estimations de densité de NFs ainsi que les dimensions mentionnées précédemment.

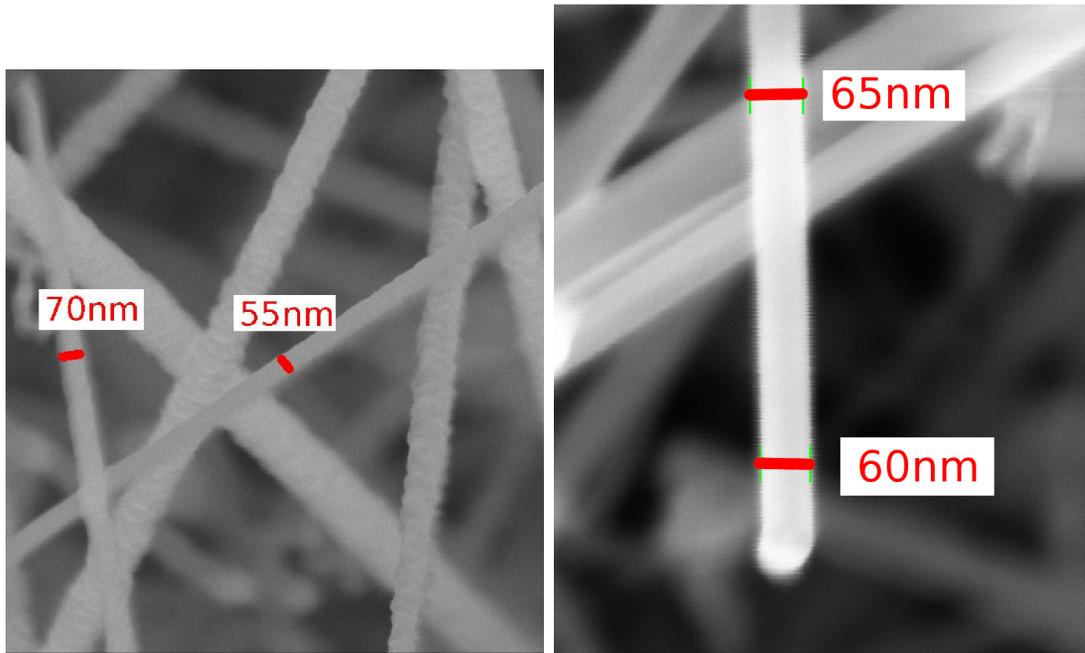


FIGURE 3.3 – Images à incidence normale du substrat des NFs crus sur quartz. Les largeurs typiques sont de l'ordre de de 50-200nm pour les NFs intrinsèques (gauche) et 50-150nm pour les dopés n (droite).

	Non dopés	Dopés n
Longueur ( $\mu\text{m}$ )	10-15	5-10
Diamètre (nm)	50-200	50-150
Facteur de remplissage surfacique (%)	80-95	90-99
Densité (NFs/ $\mu\text{m}^2$ )	0.7-1.2	1.3-2.1

TABLEAU 3.2 – Tableau résumé de la dimension et densité des NFs sur les deux échantillons.

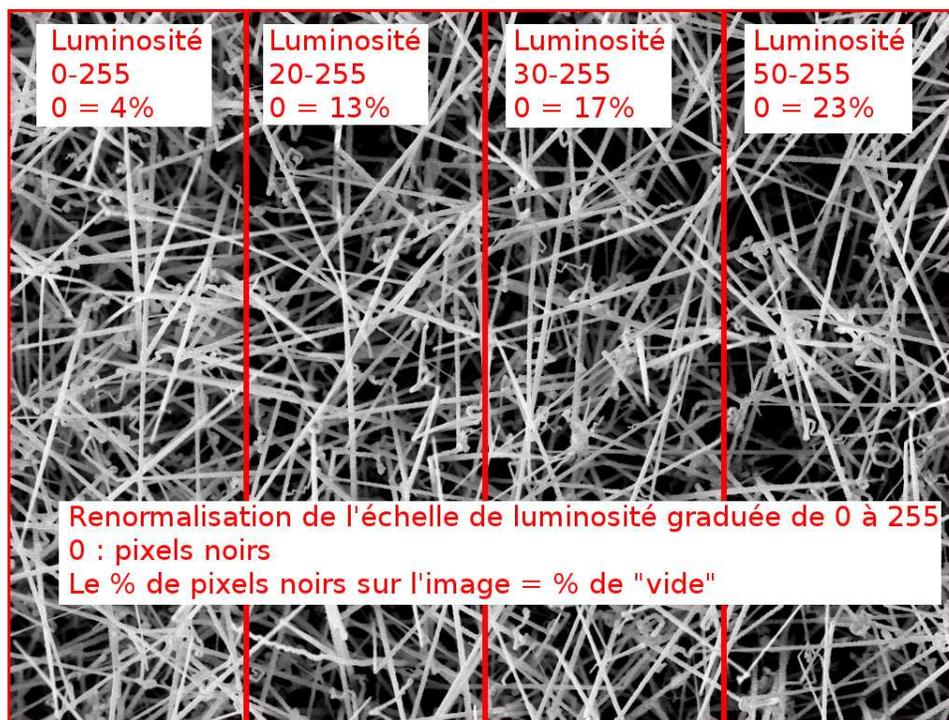


FIGURE 3.4 – Image MEB sur le substrat de NFs non dopés où le facteur de remplissage varie entre 77 et 96%.

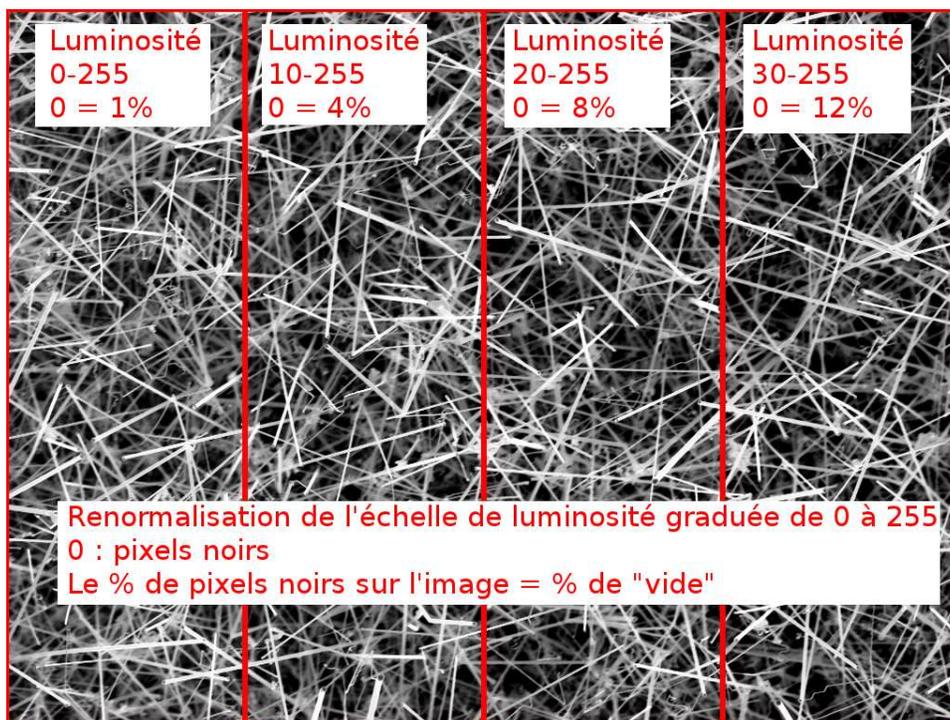


FIGURE 3.5 – Image MEB sur le substrat de NFs dopés-n où le facteur de remplissage varie entre 88 et 99% .

### 3.1.2 Alignement des nanofils

Il est possible de manipuler les nanofils une fois la croissance terminée pour les disposer en motif particulé à l'horizontal par exemple. Plusieurs méthodes différentes sont présentés dans la littérature et font intervenir des techniques de fluïdique ou de frottement mécanique [16, 74–79]. La méthode employée dans ce projet est directement inspiré de l'article de Fan et al. [80] et fait intervenir un motif de cavité de résine photosensible pour aligner les NFs. Comme présenté à la figure 3.6, un substrat donneur (**SD**) avec les NFs est frotté face contre un motif de cavités dans une résine. Le frottement casse les NFs qui vont se déposer sur le substrat receveur (**SR**) et dans les cavités de résine. Ces cavités sont ensuite retirées dans l'acétone. Le substrat receveur est normalement couvert en partie de nanofils alignés comme à la figure 3.7.

La méthode d'alignement utilisée n'a pas permis d'obtenir une bonne uniformité de dépôt sur le motif de  $1\text{cm}^2$  mais des densités suffisantes pour mesurer l'anisotropie d'absorption THz comme expliqué à la sous-section 4.3.1.

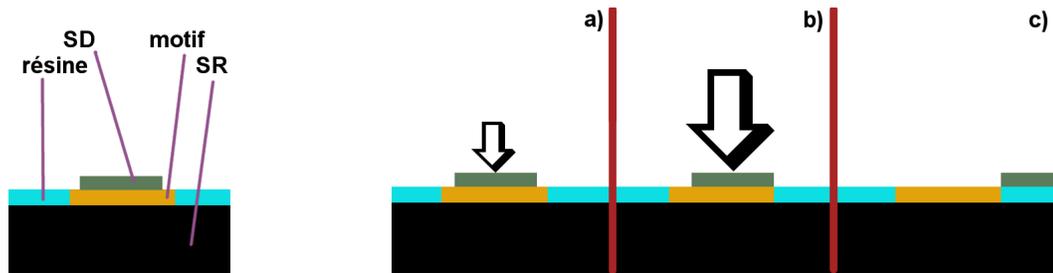


FIGURE 3.6 – Schéma des composants pour la méthode d'alignement mécanique. La résine est déposée puis recuite et finalement exposée pour définir un motif de cavité de résine. Elle est ensuite soulevée pour révéler le motif suite à quoi la séquence d'alignement des NFs est effectuée. Étapes de la séquence d'alignement de NFs sur le substrat receveur : a) Le substrat donneur est déposé face NFs contre les cavités de résine et une légère pression est appliquée. b) La translation latérale du substrat donneur sur le substrat receveur et l'augmentation de la pression s'effectue ensuite. c) Le substrat donneur est translaté sur toute la surface du motif de cavités de résine dont la surface fait environ  $1\text{cm}^2$ .

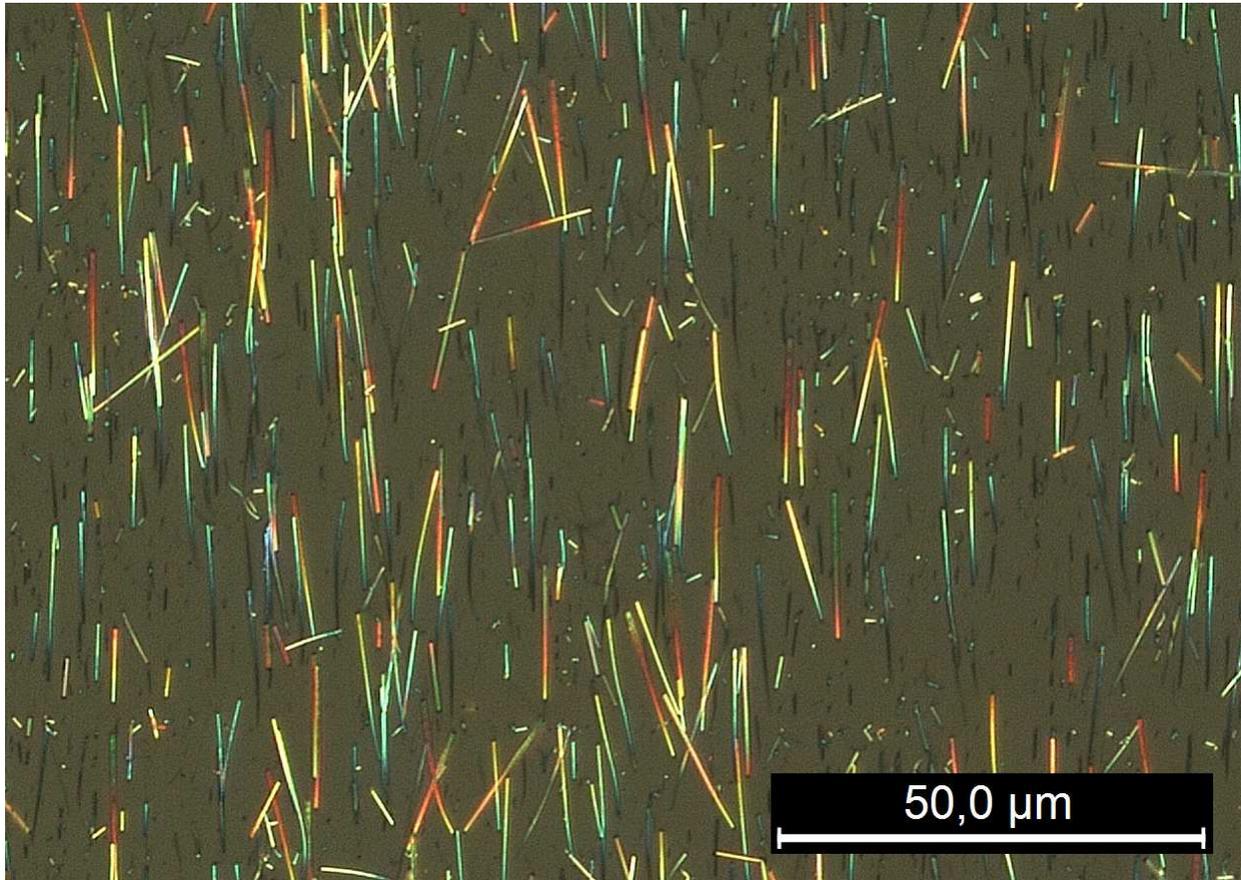


FIGURE 3.7 – Photographie en microscope optique de NFs alignés. Des densités plus grandes peuvent être obtenues mais cette image permet de distinguer les NFs (lignes multicolores de 10-20 microns de longueurs) et les débris (particules non-cylindriques) résultant du transfert.

## 3.2 Montages expérimentaux

Une mesure de spectroscopie THz est sensible à l'ajustement fin de chacune des composantes du montage. Une bonne compréhension des composants impliqués est nécessaire à une analyse prudente des résultats. Le montage classique de spectroscopie THz dans le domaine temporel est abordé en première partie. De la génération du rayonnement THz à sa mesure par amplification synchrone, tous les concepts de base sont brièvement abordés. La seconde partie présente une astuce expérimentale testée pendant le projet : la détection différentielle à l'aide d'un vibreur d'échantillon. La troisième partie montre une variation du montage expérimental de base auquel une pompe optique est ajoutée. Ce montage permet d'effectuer des expériences de *spectroscopie THz résolue en temps* utilisant une pompe optique et une sonde térahertz.

### 3.2.1 Spectroscopie THz dans le domaine temporel

La spectroscopie THz dans le domaine temporel utilise des spectres pour tirer de l'information d'un matériau. La composante de base d'un spectre est la *trace* THz : une quantité proportionnelle au champ électrique enregistrée en fonction du temps. C'est en quelque sorte une photographie de l'amplitude du champ électrique d'une impulsion THz dans l'espace. Il est possible d'obtenir une trace pour une impulsion THz ayant traversée un échantillon ou ayant été réfléchiée à sa surface, des techniques nommées spectroscopie en transmission et en réflexion respectivement. Les mesures faites dans le cadre de ce projet sont des mesures en transmission.

#### Génération THz

Avant même de sonder un échantillon, il faut arriver à générer du rayonnement électromagnétique à une fréquence THz. Plusieurs méthodes existent pour arriver à produire ce rayonnement de façon continue ou pulsée. Le rayonnement pulsé qui est utilisé dans ce travail nécessite une source laser pulsée émettant dans le visible, ce rayonnement est ensuite converti en rayonnement THz. Parmi les méthodes disponibles pour convertir l'impulsion visible vers le THz, les deux plus utilisées sont la photocommutation et le redressement optique. Ce sont également les deux méthodes qui sont utilisées dans les montages qui seront décrits.

La photocommutation exploite le phénomène de radiation électromagnétique d'une charge accélérée. L'impulsion laser visible incident sur un substrat semiconducteur crée des photoporteurs qui sont accélérés par deux électrodes en surface du substrat. Leur accélération génère un rayonnement THz. Dans ce travail, les électrodes sont faites d'un alliage de Ni, Ge et d'Au : l'évaporation de ces métaux est faite sur un substrat de GaAs implanté. Une tension est appliquée aux bornes de ces électrodes et un faisceau laser en focalisent à proximité de l'anode. À chaque impulsion laser, une population de photoporteurs est créée, accélérée par la tension puis se recombine. Ces charges accélérées périodiquement créées du rayonnement THz à chaque impulsion laser.

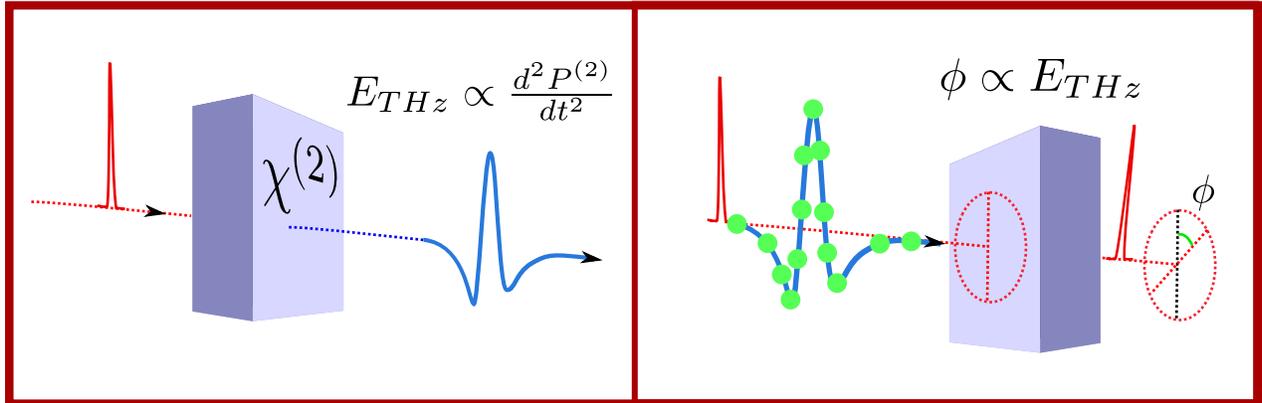


FIGURE 3.8 – Schéma du principe de génération d'impulsion THz par redressement optique (à gauche) et du principe de détection électro-optique par biréfringence induite (à droite). Un cristal de ZnTe est utilisé dans les deux cas. *Redressement optique* : une impulsion ultracourte ( $> 100$  fs) dans le proche infrarouge induit une polarisation du deuxième ordre dans le cristal. La variation temporelle de cette polarisation induite résulte en l'émission d'une impulsion THz. *Biréfringence induite* : La présence d'une impulsion THz dans un cristal de ZnTe est analogue à l'application d'un champ électrique ce qui induit une biréfringence dans un tel cristal. Une impulsion ultracourte polarisée linéairement subit l'effet de cette biréfringence lorsqu'elle traverse une cristal de ZnTe en même qu'une impulsion THz : pour la configuration appropriée, la polarisation linéaire subit une rotation ( $\phi$ ). Puisque l'impulsion dans le proche infrarouge est plus courte que l'impulsion THz, elle peut échantillonner les différentes parties de l'impulsion THz (points verts) si leur concordance spatiale dans le cristal est variée.

Le redressement optique exploite un effet non-linéaire dans les cristaux électro-optiques. Une impulsion crée une variation rapide de la polarisation dans le cristal qui rayonne ensuite dans la gamme THz comme schématisé à la figure 3.8. L'amplitude du champ électrique émis est linéaire avec la puissance de pompe. Cette méthode de génération THz est utilisée dans le montage de pompe optique-sonde THz puisqu'un amplificateur laser est utilisé et que la puissance instantanée est grande ce qui endommage les antennes photocommutatrices.

### Détection THz

Une fois l'impulsion THz générée, elle est dirigée vers l'échantillon et détectée en transmission pour être enregistrée. La technique utilisée n'est pas sans rappeler le principe de génération par redressement optique : la détection électro-optique.

La méthode de détection électro-optique est celle utilisée pour toutes les manipulations dans ce projet. L'effet non-linéaire exploité pour la génération est le redressement optique tandis que c'est l'effet Pockels qui est utilisé pour la détection. L'effet Pock-

els est un effet de biréfringence induit dans un milieu, du ZnTe dans le cas présent, par un champ électrique. La présence du champ THz dans le ZnTe induit une biréfringence qu'une impulsion sonde à 800 nm peut percevoir si sa polarisation n'est pas selon un des axes de biréfringence. La mesure du changement de polarisation de la sonde donne une quantité proportionnelle au champ électrique THz instantané présent dans le cristal. Les cristaux testés pour ce projet ont 0.5 et 1 mm d'épaisseur respectivement. La mesure de polarisation de la sonde se fait à l'aide d'une lame quart-d'onde, d'un cube séparateur de polarisation et de photodiodes. L'annexe C explique en détails le choix des polarisations relatives du THz, du cristal et du faisceau sonde pour maximiser le signal.

### Détection synchrone

L'amplitude des signaux mesurés sur un banc de spectroscopie THz résolue en temps est faible et les sources de bruit (vibrations mécaniques, source laser, source THz, ...) nombreuses ce qui signifie qu'une astuce, la détection synchrone, doit être utilisée pour mesurer une trace THz.

Le principe de la détection synchrone est de déplacer, en fréquence, un signal dans une zone où le bruit est moins important pour ensuite le mesurer. Pour déplacer artificiellement le signal,  $A_S$ , il faut le moduler à une fréquence  $\omega_S$ . Le signal maintenant oscillant s'écrit  $S(t) = A_S \cos(\omega_S t + \theta_S)$  et plus  $\omega_S$  sera grand, moins le bruit en  $1/f$ , une source importante de bruit, aura d'importance. De façon générale si le signal d'intérêt est ensuite multiplié par un signal  $R(t) = A_R \cos(\omega_R t + \theta_R)$ , le signal résultant s'écrit

$$S(t) \times R(t) = \frac{A_S A_R}{2} (\cos((\omega_S - \omega_R)t + (\theta_S - \theta_R)) + \cos((\omega_S + \omega_R)t + (\theta_S + \theta_R))) \quad (3.1)$$

où  $\omega_S - \omega_R$  et  $\omega_S + \omega_R$  sont les deux fréquences résultantes. Si  $\omega_S = \omega_R \equiv \omega$  alors le signal résultant a une composante à fréquence nulle et une à  $2\omega$ . Le signal original a été mesuré loin des basses fréquences, à  $\omega_S$ , et la quantité d'intérêt,  $A_S$ , est à présent contenu dans le terme constant  $\frac{A_S A_R}{2} \cos(\theta_S - \theta_R)$  où  $A_R$  et  $\cos(\theta_S - \theta_R)$  sont connus. En appliquant un filtre passe-bas à  $S(t) \times R(t)$ , le signal total récolté est effectivement proportionnel à  $A_S$  mais affecté du bruit dans la plage spectrale autour de  $\omega_S$  au lieu du bruit près de 0 Hz : Le signal a été déplacé dans une zone de bruit moins importante. Dans le cas de la détection synchrone, la condition  $\omega_S = \omega_R \equiv \omega$  est toujours respectée puisque l'expérimentateur choisit lui-même  $\omega_S$ , le terme multiplicatif  $R(t)$  est le signal dit de référence. Pour le cas particulier d'un système optique, la modulation se fait avec un appareil nommé *hacheur*<sup>1</sup> qui bloque périodiquement le faisceau laser responsable du signal mesuré. Le boîtier de commande pilote la fréquence de rotation de la roue et envoie en même temps une onde à la même fréquence,  $R(t)$ , vers l'appareil principal de la détection synchrone : l'amplificateur synchrone<sup>2</sup>. Les deux opérations de base de la détection synchrone sont la **multiplication** et le **filtrage des hautes fréquences** avec un filtre passe-bas.

---

1. *Chopper* en anglais

2. LIA : *Lock-in amplifier* en anglais

Un filtre passe-bas, comme son nom l'indique, laisse passer les basses fréquences et atténue les autres. La transmission complexe en fonction de la fréquence,  $F(\omega)$ , d'un tel filtre s'écrit

$$F(\omega) = \frac{1}{1 + i\frac{\omega}{\omega_C}} \quad (3.2)$$

où  $\omega = 2\pi f$ ,  $f$  est la fréquence (Hz),  $\omega_C$  est la fréquence de coupure et  $i$  est l'unité imaginaire. La décomposition en amplitude et en phase de  $F(\omega)$  s'écrit  $F(\omega) = F_A(\omega) \exp(iF_P(\omega))$  où

$$F_A(\omega) = 1/\sqrt{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_C}\right)^2} \quad (3.3)$$

$$F_P(\omega) = -\arctan\left(\frac{\omega}{\omega_C}\right) \quad (3.4)$$

Le comportement d'un filtre passe-bas est principalement déterminé par,  $t_C$ , sa constante de temps. La constante de temps est liée à la fréquence de coupure  $\omega_C = 1/(2\pi t_C)$  et détermine le point en fréquence au-delà duquel le filtre commence à atténuer le contenu<sup>3</sup>. Comme expliqué précédemment, la détection synchrone utilise une multiplication d'un signal et d'une référence pour donner une composante à fréquence nulle. Pour minimiser le bruit récolté en sortie de l'amplificateur synchrone, il semble évident qu'un filtre passe-bas le plus sélectif possible est nécessaire, 0 Hz étant la fréquence où se trouve le signal d'intérêt. L'amplificateur synchrone permet de régler la fréquence de coupure via la constante de temps : plus  $t_C$  est élevée, plus  $\omega_C$  diminue. Ce faisant, la fréquence de coupure se rapproche de la fréquence nulle et le filtre gagne en sélectivité. La raison pratique pour laquelle une sélectivité maximale n'est pas toujours utilisée est que le temps nécessaire pour que le signal se stabilise est proportionnelle à  $t_C$  (Voir le manuel d'utilisation du SR 830 pour une estimation de cette dépendance). Pour que l'acquisition des données prenne un temps raisonnable, un compromis est fait entre le temps de stabilisation et le rapport signal sur bruit.

Le paramètre connexe à la constante de temps dans un amplificateur synchrone est la pente d'atténuation<sup>4</sup>. C'est cette pente qui détermine l'agressivité de l'atténuation pour les fréquences supérieures à la fréquence de coupure. L'amplificateur synchrone utilisé permet de régler la pente d'atténuation à 6,12,18 ou 24 dB/octave. Plus la pente est grande, plus les fréquences au-delà de  $\omega_C$  sont atténuées mais cela résulte en un temps de réponse plus long. Bien que moins déterminant sur le temps d'acquisition des données que  $t_C$ , ce paramètre doit être réglé en considérant son effet sur la vitesse d'acquisition.

---

3. L'atténuation pour les filtres est souvent exprimée en décibels  $Att \rightarrow 10 \log_{10} \left( \frac{P_2}{P_1} \right)$  où  $P_2$ ,  $P_1$  désigne la puissance en sortie et en entrée respectivement. Si les signaux ne sont pas exprimés en puissance il faut utiliser les valeurs du signal à la puissance 2 ce qui équivaut à  $Att \rightarrow 20 \log_{10} \left( \frac{S_2}{S_1} \right)$  avec les signaux  $S_i$ . En utilisant cette expression et l'équation d'amplitude 3.3, il est aisé de calculer qu'à  $\omega = \omega_C$  l'atténuation est de -3dB ( $1/\sqrt{2}$ % du signal initial) et que l'atténuation pour les fréquences plus élevées suit une pente de -6dB/octave ou -20dB/décade.

4. *Roll off* en anglais.

### Montage de spectroscopie THz dans le domaine temporel

Comme décrit à la sous-section 3.2.1, le montage de spectroscopie THz réunit toutes les composantes de génération, de détection et d'acquisition mentionnées précédemment sur une table optique destinée à atténuer les vibrations provenant du sol. Le montage est alimenté par une source laser pulsée accordable en longueur d'onde. Il s'agit d'un laser Ti : saphir *Spectra Physics* alimenté par une source laser continue *Millenia Xs*. Cette source laser solide pompée à l'aide de diodes semi-conductrices pompant un barreau émet un rayonnement continu à 532 nm. Ce rayonnement pompe optiquement le cristal de Ti : saphir qui, à son tour, émet des impulsions laser ultrabrèves ( $< 70$  fs) dans le proche IR, et ce, à haut taux de répétition (80 MHz). La puissance de sortie est typiquement de 400 mW. La longueur d'onde centrale est typiquement de 800 nm et la largeur spectrale à mi-hauteur est de 35-40 nm. Le profil en puissance de l'impulsion est supposé gaussien. Puisqu'il y a de la dispersion dans l'air et dans les diverses composantes optiques traversées, un compresseur est ajoutée entre la sortie de la source laser et le montage de spectroscopie. Cet appareil permet de surcompenser la dispersion des composantes en fréquence afin qu'au niveau des dispositifs d'émission et de détection, l'impulsion soit la plus courte possible.

Un schéma du montage est présenté à la figure 3.9. Le faisceau est séparé en deux par une lame séparatrice. La plus grande partie de la puissance du faisceau est utilisée pour exciter le substrat de l'antenne de génération THz. L'autre partie du faisceau originale passe par une ligne à délai pour ensuite rejoindre le cristal de détection électro-optique. Le hacheur est positionné dans le trajet du faisceau alimentant l'antenne et réglé à une fréquence d'environ 1.5 kHz. La partie du montage où se trouve le THz est dans une enceinte de métal hermétique<sup>5</sup>. L'antenne photoconductrice est polarisée à 80V de tension ce qui résulte en un photocourant d'environ 0.1 mA avec le hacheur en marche. Le rayonnement THz est redirigé à l'aide d'une configuration à 4 miroirs paraboliques jusqu'au cristal de détection électro-optique de ZnTe. Les échantillons sont positionnés au point focal THz entre les miroirs paraboliques 2 et 3. Le faisceau sonde rencontre le faisceau THz au niveau du cristal de détection avant d'être séparé par le cube séparateur de polarisation à l'extérieur de l'enceinte métallique. Les deux parties du faisceau sonde sont ensuite dirigées vers les photodiodes balancées. Le signal, en tension, envoyé par le détecteur est proportionnel à la différence de photocourant entre les deux photodiodes. Ce signal est envoyé vers l'amplificateur synchrone qui extrait le signal d'intérêt et communique avec l'ordinateur d'acquisition. Cet ordinateur enregistre, pour chaque position de la ligne à délai, le signal au détecteur ce qui permet d'enregistrer une trace.

La distance parcourue entre chaque point sur la ligne à délai est le *pas*. Le choix du pas est important pour des considérations d'échantillonnage et de transformée de Fourier du signal. La vitesse de balayage est également importante à considérer et est étroitement

---

5. Le rayonnement THz est fortement absorbé par l'humidité dans l'air et c'est pourquoi les mesures sont faites sous atmosphère d'azote sec. Avant chaque mesure, l'enceinte est pompée jusqu'à une pression d'environ  $8 \times 10^{-2}$  Torr pour être ensuite purgée à l'azote jusqu'à la pression atmosphérique.

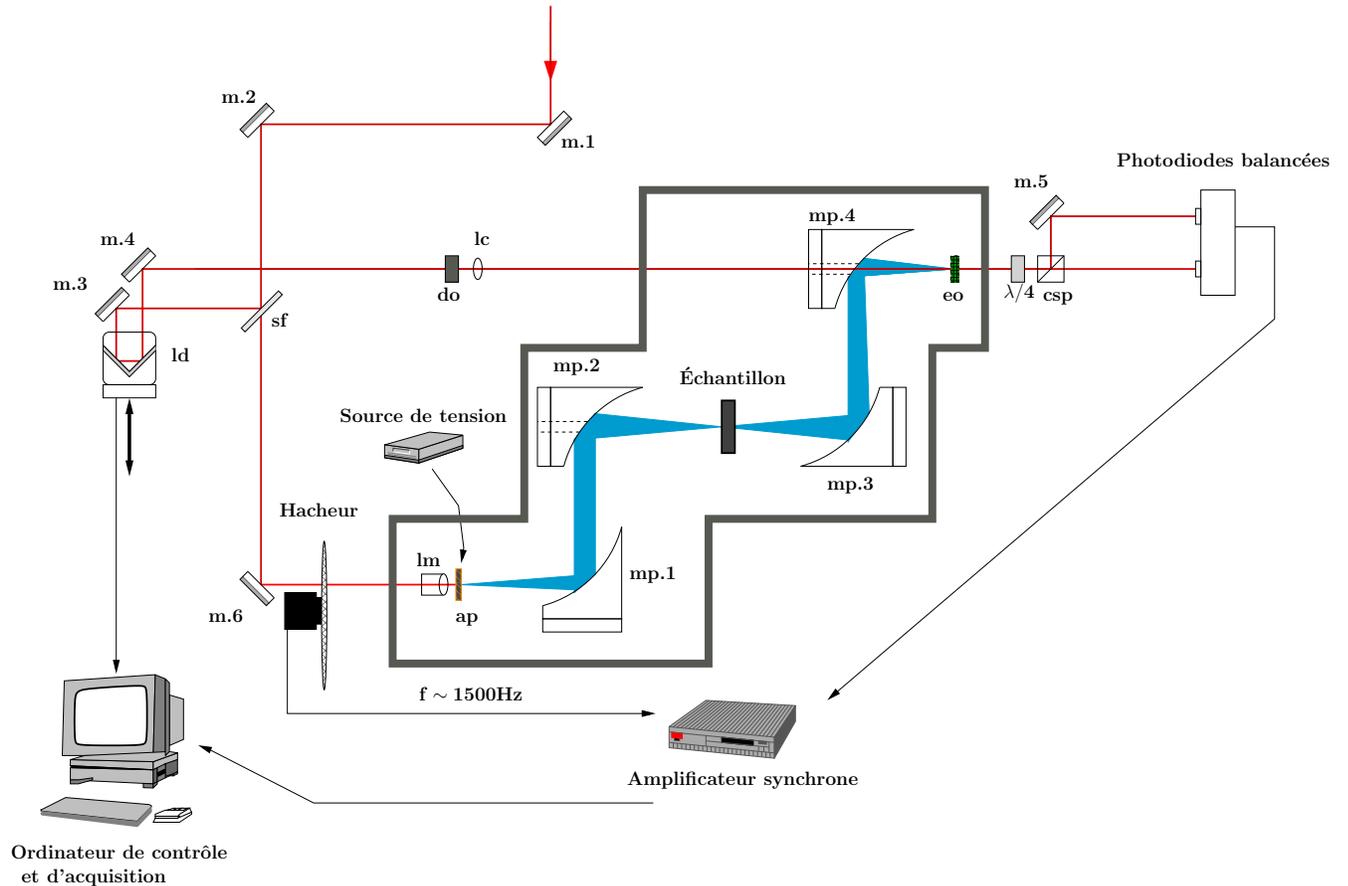


FIGURE 3.9 – Montage expérimental de spectroscopie THz dans le domaine temporel. Le montage est alimenté par un laser Ti : saphir dont la puissance en sortie est de 400 mW. Le faisceau incident rencontre un séparateur de faisceau (**sf**) qui laisse passer 70% de la puissance et en réfléchit 30%. La partie de faisceau qui poursuit son trajet vers **m.6** traverse un hacheur réglé à 1500 Hz pour être focalisé par une lentille de microscope (**lm**) sur l'antenne photoconductrice (**ap**) alimentée par une source de tension. Cette antenne produit le rayonnement THz qui traverse la série de miroirs paraboliques (**mp.**). Le cristal électro-optique (**eo**) permet ensuite de combiner le rayonnement THz et le faisceau de détection passé par la ligne à délai (**ld**) pour détecter l'amplitude du champ électrique THz par détection électro-optique.

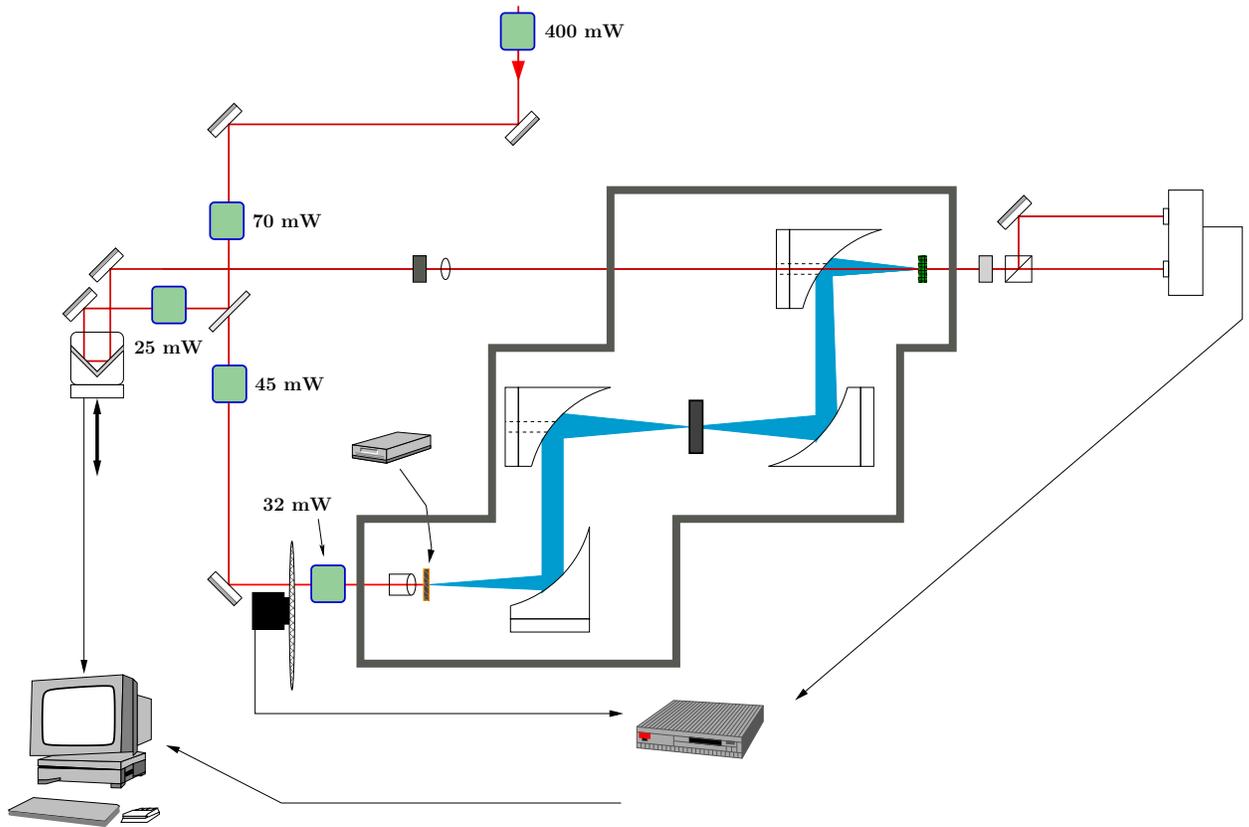


FIGURE 3.10 – Schéma du montage de spectroscopie THz dans le domaine temporel avec les indicateurs des puissances laser mesurées à différents endroits.

liée au choix de la constante de temps  $t_C$ . Plus la constante de temps est grande, plus le temps nécessaire pour que l'amplificateur synchrone stabilise sa mesure à la valeur réelle est grand. Si la vitesse de balayage est trop grande par rapport à  $t_C$ , l'amplificateur synchrone n'aura pas le temps de se stabiliser entre chaque pas et la trace mesurée sera déformée : la valeur à chaque point sera affectée par le signal aux points précédents. Une fois que le choix de ces valeurs de balayage et les réglages de l'amplificateur synchrone sont terminés, le système d'acquisition est prêt.

Le signal en sortie de l'amplificateur peut-être représenté comme un vecteur dans un plan  $X - Y$  : ce vecteur possède une amplitude ( $R = \sqrt{X^2 + Y^2}$ ) et un angle, ou phase, par rapport à l'axe  $X$  ( $\theta = \theta_S - \theta_R$ ). Comme la polarité (+,-) du signal correspond à la polarité du champ THz, l'enregistrement des données se fait dans le canal  $X$ . Avant l'acquisition il faut se placer au délai du maximum de l'impulsion THz et effectuer un *zéro de phase*. Autrement dit, il faut désigner le maximum de l'impulsion comme étant la référence  $\theta_S - \theta_R = 0$  si bien que tout le signal à ce délai est dans le canal  $X$ .

Une mesure d'absorption standard nécessite une vérification au niveau des photodiodes pour s'assurer d'avoir le bon zéro de signal. Il faut ensuite faire une trace de référence. La seconde trace à mesurer est celle où l'échantillon est placé au point focal THz.

## Bruit

La figure 3.11 présente une trace THz typique où l'impulsion au délai pompe-sonde nul est répliquée à une amplitude moindre suite à une réflexion dans le substrat mesuré. La mesure est faite sous atmosphère d'azote sec. La génération est faite avec un photocommutateur et la détection avec un cristal de ZnTe de 1 mm. Normalement, les réflexions sont coupées de la trace d'origine pour le traitement. Les fluctuations pour un délai négatif permettent d'estimer le bruit sans signal. En regardant de plus près le maximum de la trace près du délai zéro, il est possible, au cours du temps, de voir évoluer l'amplitude mesurée. Ce type de variation est présenté à la figure 3.12. Dans cette expérience, la transmission THz à travers un substrat de quartz est mesurée pour le pic maximal de l'impulsion seulement. Chaque courbe présentée est le résultat de 80 moyennes. Environ une heure s'écoule entre chaque mesure qui dure chacune 30 minutes. Une diminution graduelle du signal est observée. La perte de signal au maximum est de l'ordre de 3% et le décalage accumulé de 0.04 ps. Le moyennage sur 80 mesures réduit l'effet du bruit ponctuel de l'électronique d'acquisition. Des variations d'un degré celsius dans le laboratoire peuvent engendrer des problèmes mesurables sur le faisceau en sortie de la cavité et les fluctuations comme celle montrée à la figure 3.12 sont régulièrement observées lors des manipulations. Ces variations ne sont cependant pas toujours à la baisse pour le signal. L'origine de ce phénomène est attribué à des variations de puissance et de pointé du laser. Le changement dans le délai observé à la figure 3.12 vient probablement d'une variation de pointé (changement dans l'orientation du faisceau). L'ordre de grandeur de l'incertitude sur les traces est donc considéré d'au moins 3% vu l'important

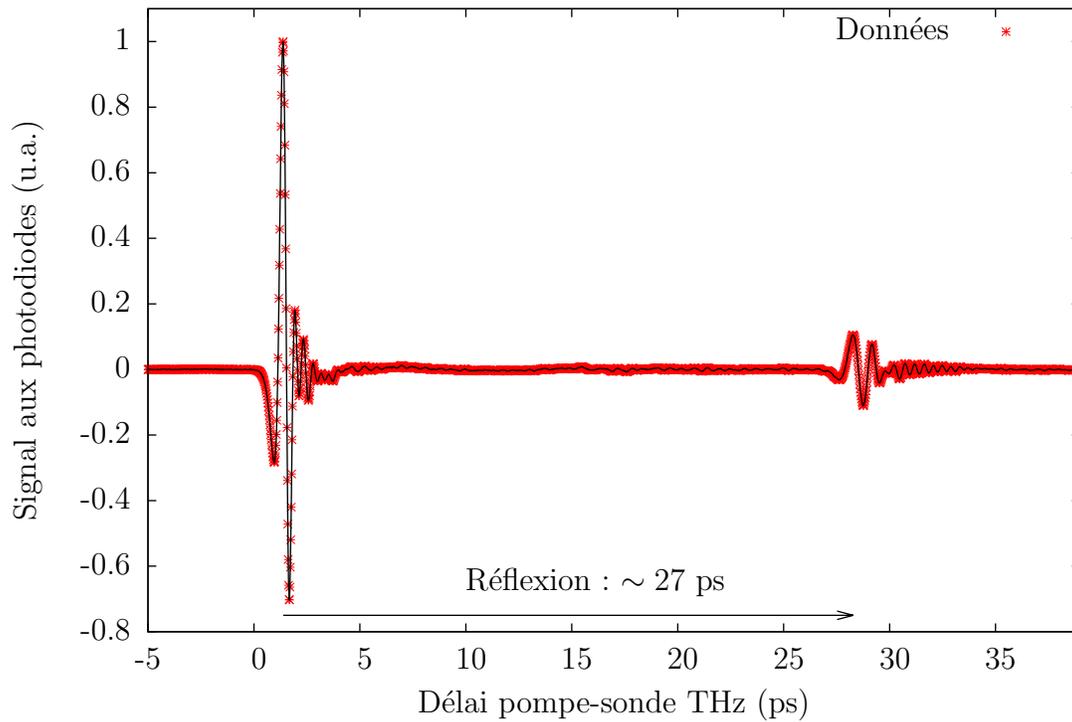


FIGURE 3.11 – Trace térahertz échantillonnée à chaque 0.02 ps suite à une propagation dans une atmosphère d’azote. Le signal précédant l’impulsion térahertz est nulle à l’exception du bruit des appareils. L’impulsion principale d’une durée d’environ 1 picoseconde est suivie de quelques oscillations qui dépendent du milieu de propagation. Une réflexion est visible après environ 27 picosecondes ce qui correspond à un aller-retour dans une des composantes sur le parcours de l’impulsion.

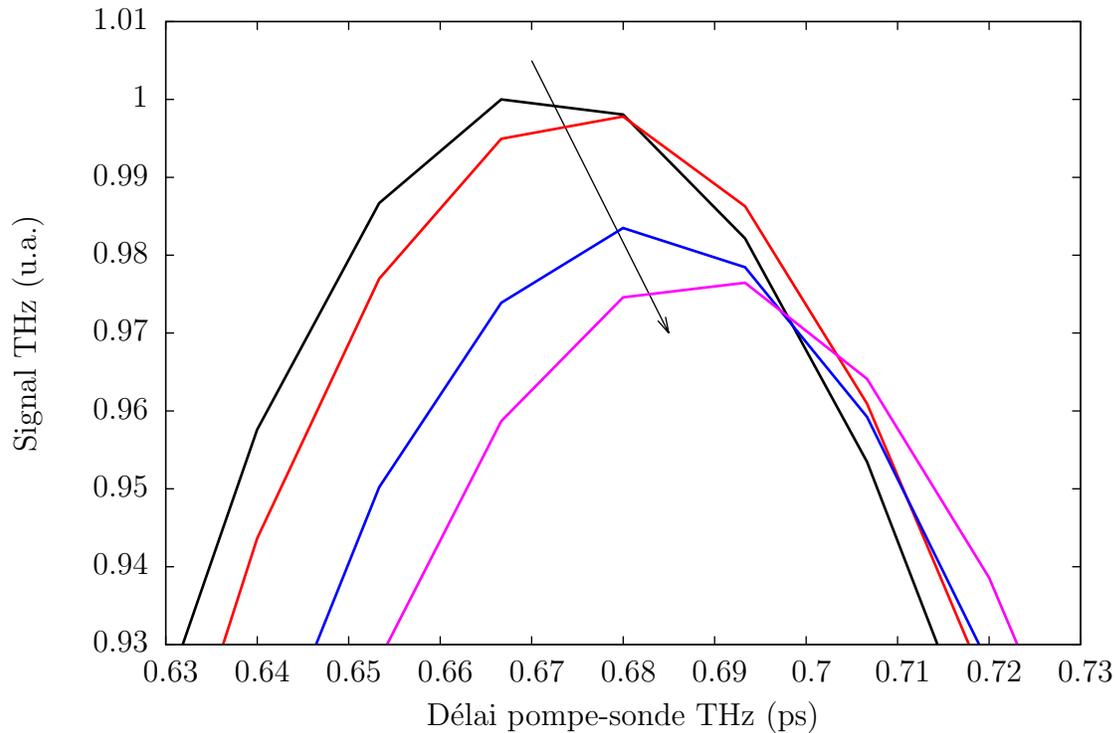


FIGURE 3.12 – Segment de la trace THz prises autour du maximum pour une série de mesures répétitives sur un échantillon de quartz. La flèche indique le sens de l'évolution entre chaque courbe : une diminution et un léger décalage temporel. Un temps d'environ une heure s'est écoulé entre chaque prise de mesures. L'origine du décalage et de la diminution de signal est attribuée à une variation de pointé ou de puissance du laser.

moyennage utilisé. Cela constitue la limite inférieure de détection d'absorption pour le montage expérimental dans cette configuration.

Des considérations pratiques empêchent d'effectuer un moyennage aussi important lors de la prise de données. Afin de déterminer les conditions optimales de prise de données pour une trace, une évaluation du bruit en fonction du temps nécessaire à l'acquisition a été faite pour différentes méthodes. Celle-ci est présentée à la figure 3.13. La même trace est prise de 4 façons différentes pour 3 constantes de temps ( $t_C$ ) à chaque fois. Les 4 types d'échantillonnage sont la trace simple, les 3 traces moyennées, une moyenne de trois mesures à chaque point et une moyenne de 6 mesures à chaque point. Ces quatre méthodes sont testées pour des constantes de temps du filtre passe-bas de l'amplificateur synchrone de 100, 300 et 1000 ms. Les 4 courbes sur la figure représentent les 4 méthodes. Les points de gauche à droite sur une même série sont en ordre de  $t_C$  croissant. La prise de données idéale se situerait à l'origine : aucun bruit pour un temps d'acquisition nul. Dans le cas présenté, le meilleur compromis est une seule trace avec une constante de temps de 1 seconde.

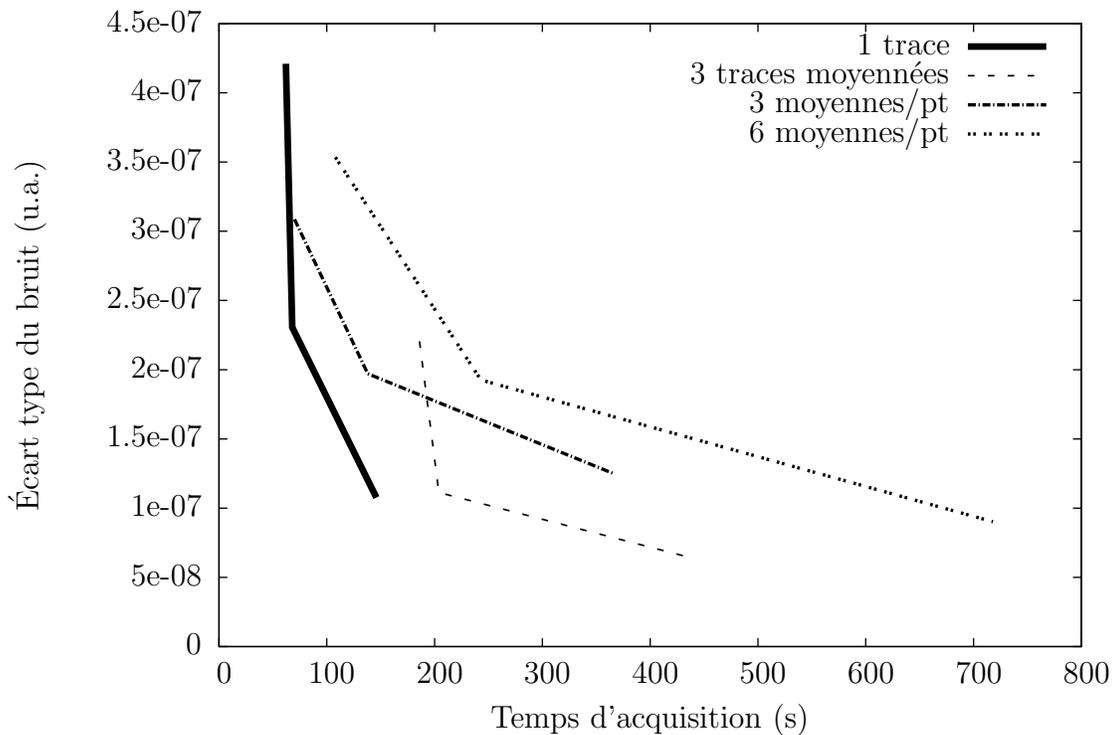


FIGURE 3.13 – Durée de la prise de données en fonction de l'écart-type du bruit d'appareillage pour différentes méthodes d'échantillonnage. Les séries de mesures indiquent la façon de moyenner à chaque pas. Une trace correspond à un passage sur chaque point et trois traces indiquent la moyenne de 3 traces prises à la suite. Les 2 autres séries de données présentent un moyennage pour chaque pas de la ligne à délai. Les points d'une même série, sont pris avec une constante de temps à l'amplificateur synchrone de 100, 300 et 1000 millisecondes de gauche à droite respectivement. Ce test est fait pour 113 pas dans la trace.

### Détection électro-optique

Le montage de spectroscopie THz dans le domaine temporel utilise une détection électro-optique qui exploite l'effet Pockels. Le signal donné par cette méthode de détection THz est linéaire avec l'épaisseur du milieu biréfringent traversé. L'épaisseur a également un rôle important au niveau du contenu spectral détecté. Un avantage du ZnTe comme matériau de détection est un indice de réfraction comparable dans le visible et dans le spectre THz. Les vitesses de groupe des impulsions sont donc semblables. Cela permet une faible déformation du signal d'origine : Si l'impulsion sonde et THz ne se décale pas l'une par rapport à l'autre lors de la traversée dans le ZnTe, l'information recueillie est inchangée. Pour un cas extrême où les vitesses de groupe sont tellement différentes que l'impulsion sonde *perçoit* une grande partie de l'impulsion THz lors de sa traversée dans le ZnTe : le signal mesuré sera une forme de moyennage de tous les points de l'impulsion THz qui auront affectés la sonde. Pour vérifier l'effet de l'épaisseur de ZnTe sur le signal détecté, une comparaison d'un cristal de ZnTe de 1 mm et 0.5 mm d'épaisseur a été faite. La figure 3.14 montre deux traces THz pour ces deux épaisseurs de cristal de détection. L'amplitude pour le cristal de 0.5 mm n'a pas un maximum THz à la moitié de l'amplitude du cas à 1 mm. La forme est également différente. L'écart du maximum à l'amplitude attendue peut être attribué à un défaut dans le cristal. Ceux-ci s'abiment sous l'influence d'une fluence trop importante. Il est également possible qu'une erreur d'alignement des composantes soit à l'origine de cette différence. La différence importante de forme de l'impulsion implique un changement des composantes en fréquences constituant les impulsions ce qui est confirmé à la figure 3.15. Le contenu en fréquence de l'impulsion mesurée avec le cristal moins épais ne domine pas, relativement à son maximum, avant 2.5 THz. Ce phénomène tire probablement son origine de la différence de vitesse de phase entre le THz et la sonde mentionnée précédemment. Plus le cristal est épais, plus l'effet de cette différence est grand. Les hautes fréquences, qui sont spatialement les plus courtes, sont plus affectées par le moyennage du THz par la sonde si bien que c'est cette partie du spectre qui disparaît le plus vite. Dans le cas présent, c'est à 2.5 THz que l'effet relatif sur le contenu spectral d'un cristal plus petit devient significatif.

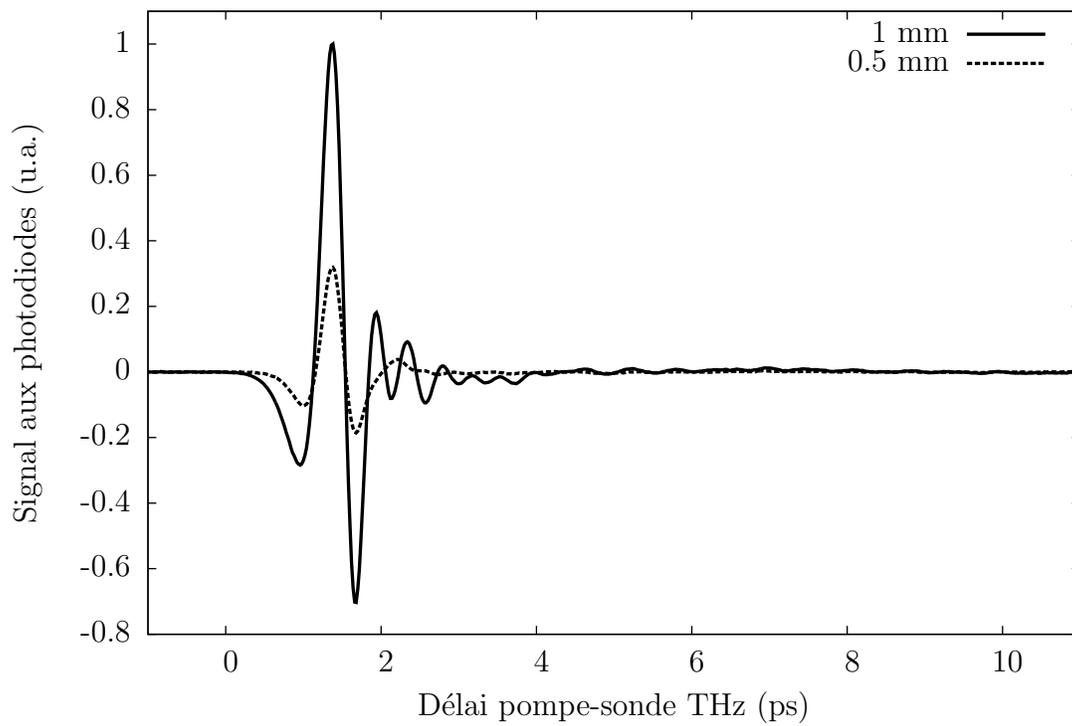


FIGURE 3.14 – Comparaison de traces THz en fonction de l'épaisseur du cristal de ZnTe de détection. La diminution de signal est normalement proportionnelle à la diminution d'épaisseur de matériau traversé. Le cas présenté ici montre une diminution du signal maximum inférieure au facteur 2 théorique.

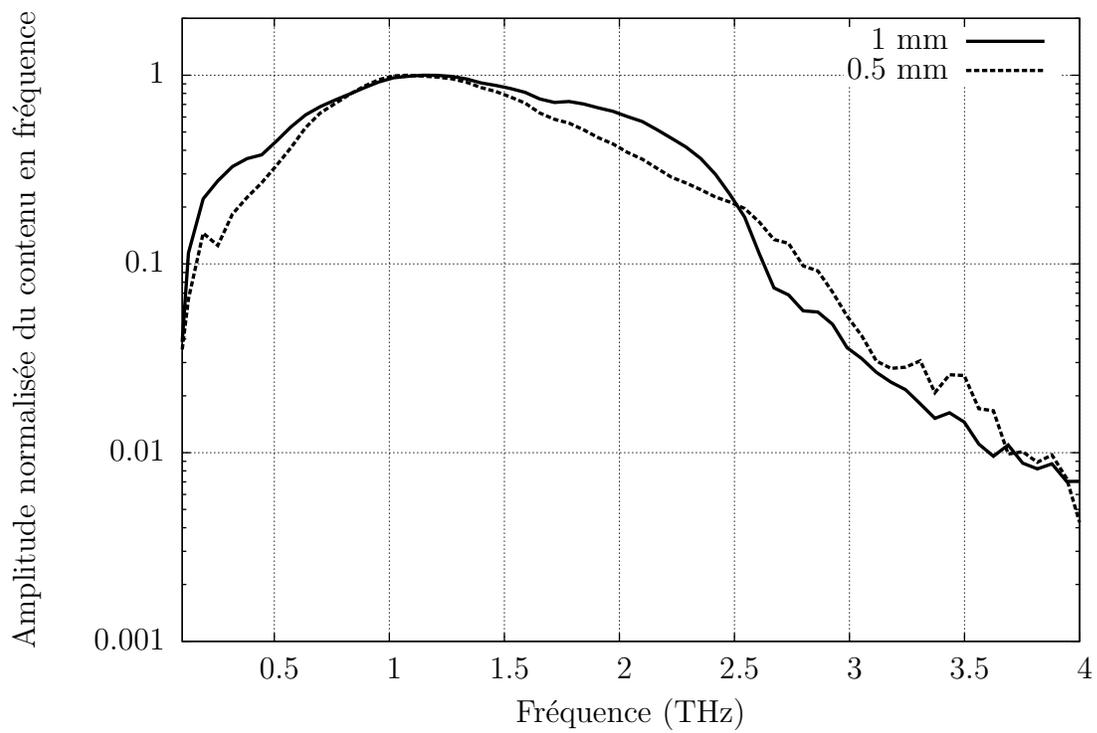


FIGURE 3.15 – Comparaison du contenu en fréquence d'un pulse THz détecté par deux cristaux de ZnTe de différentes épaisseurs. L'amplitude relative du cristal plus mince est plus élevée dans les hautes fréquences.

### 3.2.2 Détection différentielle

En plus des sources de bruit habituelles, un montage optique est soumis aux variations du laser qui l'alimente. Ces variations, ou dérive, peuvent se présenter sous forme de fluctuations de puissance ou de pointé. Le pointé est la direction du faisceau en sortie de la cavité laser. Les variations de température dans le laboratoire sont responsables de ces fluctuations. Pour un montage de spectroscopie THz résolue en temps, une fluctuation de puissance provoque une fluctuation du signal et une fluctuation du pointé provoque également des fluctuations de signal en plus de fluctuations dans le chemin emprunté par l'impulsion THz. Bien que ces variations entraînent de faibles changements dans les traces enregistrées, c'est bien entendu le rapport de ces variations au changement à mesurer qui détermine si elles sont significatives. Pour des couches faiblement absorbantes, ces fluctuations indésirables peuvent devenir problématique. La comparaison d'une trace référence et d'un échantillon faiblement absorbant, pour un temps d'acquisition de  $\sim 5$  minutes, signifie qu'une partie de la différence entre les deux mesures sera attribuable aux fluctuations laser.

Une réduction du temps d'acquisition de chaque trace est susceptible d'amoinrir le problème mais il existe une autre solution. La littérature contient quelques exemples d'une méthode pour des montages THz nommée *détection différentielle* utilisée depuis une dizaine d'années [81–88]. L'idée de base est d'effectuer un seul balayage de la ligne à délai et de comparer, à chaque pas, les deux échantillons. L'implémentation naïve de cette solution nécessiterait un dispositif qui déplace, au point focal THz, la référence puis l'échantillon en attendant de prendre la mesure de transmission entre chaque pas. Or le temps de stabilisation de la mesure entre ces deux échantillons est de l'ordre de la seconde<sup>6</sup> et signifie que la majorité du temps d'acquisition serait utilisé à attendre la stabilisation du signal à l'amplificateur. En plus de ce désavantage certain, cette option est également plus complexe à mettre en place que l'alternative présentée dans la littérature : moduler le signal THz en faisant osciller le couple référence-échantillon au point focal THz. L'article de [84] présente une bonne description de la méthode et de son implémentation sur un montage de spectroscopie THz : le branchement des composantes et l'extraction des données qui seront décrits sont directement inspirés de cet article. L'oscillation du couple référence-échantillon se fait à l'aide d'un vibreur qui, dans le cadre du projet, oscille en arc de cercle de  $\sim \pm 20$  degrés par rapport à la vertical. Dans un montage de spectroscopie THz standard, pour un pas donné, le signal en sortie d'un détecteur oscille entre zéro et la valeur de transmission à travers l'échantillon puisque le hacheur bloque le faisceau générateur de THz la moitié du temps. La période d'oscillation (transition brusque entre ces 2 valeurs) est la période du hacheur. En ajoutant à ce système un vibreur d'échantillon, la valeur de transmission oscille elle aussi entre la transmission de la référence et de l'échantillon. Le signal originalement modulé à la fréquence du hacheur est maintenant également modulé à la fréquence du vibreur. Toujours en ne considérant qu'un point de délai, il est possible d'exprimer la valeur de la transmission

---

6. Ce temps dépend en réalité du choix de  $t_C$  à l'amplificateur synchrone

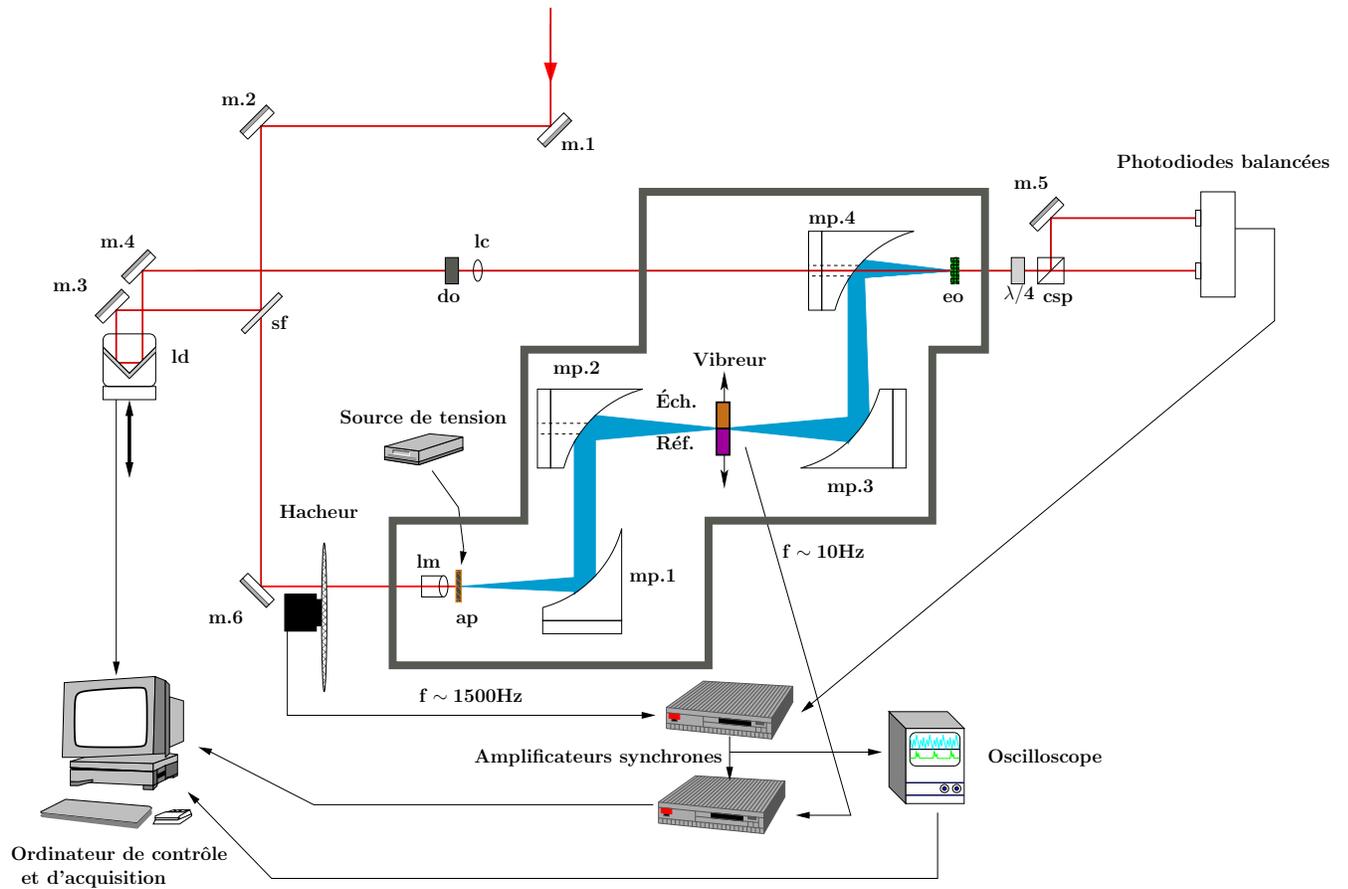


FIGURE 3.16 – Montage expérimental de détection différentielle avec vibreur d'échantillon. Le montage est semblable à celui de STDT auquel un vibreur, un second amplificateur synchrone et un oscilloscope sont ajoutés. L'oscilloscope enregistre  $Moy(t)$  du signal tandis que le second amplificateur mesure  $Amp(t)$ . Le vibreur fait alterner l'échantillon et la référence au point focale du faisceau THz.

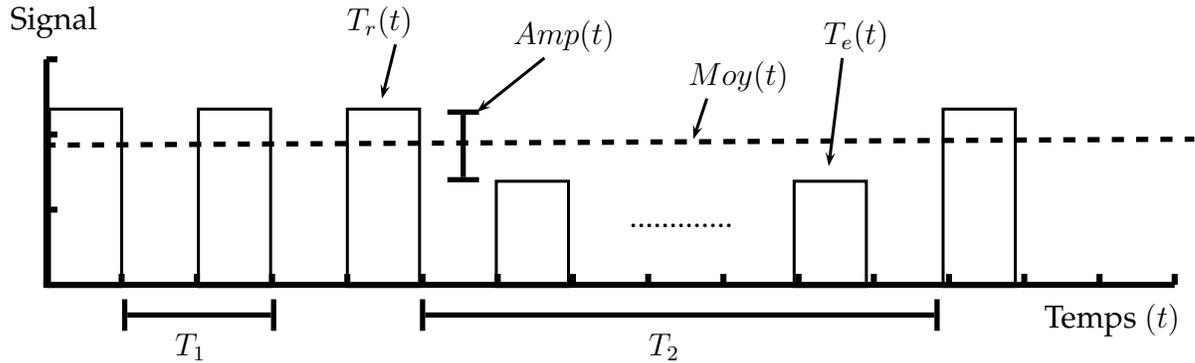


FIGURE 3.17 – Schéma de la transformation du signal en détection différentielle.

Appareil	Constante de temps ( $t_C$ )	Pente d'atténuation (dB/oct)	Couplage en entrée	Sensibi.	Réserve Dynamique	Fréquence du signal de référence (Hz)
Ampli.Syn.1	1ms	24	AC	20mV	<i>Normal</i>	1500
Ampli.Syn.2	300ms	24	AC	50mV	<i>Normal</i>	$\sim 15$

TABLEAU 3.3 – Réglages des amplificateurs synchrones pour une mesure avec vibreur.

référence et échantillon selon les quantités désignées comme **moyenne** et **amplitude** à la figure 3.17. Selon cette convention, la valeur de transmission dans la référence,  $T_r(t)$ , et de l'échantillon,  $T_e(t)$ , s'exprime

$$T_r(t) = Moy(t) + \frac{Amp(t)}{2} \quad (3.5)$$

$$T_e(t) = Moy(t) - \frac{Amp(t)}{2} \quad (3.6)$$

Cela indique bien que si un balayage de la ligne à délai est effectué et que pour chaque point  $Moy(t)$  et  $Amp(t)$  sont enregistrés, il est possible de remonter aux traces de référence et d'échantillon. Les résultats qui seront présentés ont pour but de vérifier la possibilité de mettre sur pied une telle méthode de mesure dans notre laboratoire. Les subtilités de réglages et les précautions expérimentales nécessaires sont expliquées à l'annexe D. Le tableau 3.3 contient les réglages pour les deux amplificateurs synchrones.

### 3.2.3 Spectroscopie THz résolue en temps

La densité de porteurs dans un semiconducteur peut être modifiée par dopage lors de la croissance ou alors, temporairement, par pompage optique. Un photon incident sur un semiconducteur et dont l'énergie est supérieure au gap de ce matériau excitera un électron jusque dans la bande de valence modifiant ainsi la densité de porteurs dans le

matériau. L'absorption du faisceau THz devient possible en présence de ces porteurs, le signal de transmission différentielle permet de révéler la photoconductivité du matériau, donnant ainsi de l'information sur la dynamique des photoporteurs. L'expérience consistant à mesurer l'influence d'un pompage optique dans le domaine visible sur l'absorption d'un faisceau sonde THz se nomme *Spectroscopie THz résolue en temps* ou alors **Pompe Optique-Sonde THz : POST**<sup>7</sup>.

## Montage de POST

Un montage de POST présente 2 modifications importantes par rapport à un montage de spectroscopie THz : la séparation du faisceau original en 3 parties et une ligne à délai supplémentaire comme montré à la figure 3.18. Puisque la longueur laser du faisceau générant le THz est environ de 800nm, il est possible, avec une lame séparatrice supplémentaire, afin d'avoir 3 faisceaux laser visibles distincts dans le montage. Deux lignes à délai permettent de régler le décalage temporel entre ces 3 faisceaux. La nouvelle ligne permet de régler le délai entre le THz et la pompe visible. L'ajout d'une seconde ligne à délai signifie également l'ajout d'un second axe du temps dans l'acquisition des données. Bien qu'il soit possible de faire varier les 2 lignes à délais pour une mesure<sup>8</sup>, ce montage est principalement utilisé dans ce projet pour des mesures *pompe-sonde* où le délai de trace THz est fixé au maximum de l'impulsion THz et le délai entre la sonde THz et la pompe optique est variée.

La source laser pour ces mesures est modifiée par une étape d'amplification. La puissance par impulsion nécessaire pour créer un nombre suffisant de porteur dans les échantillons à chaque impulsion pompe nécessite leur amplification par un amplificateur régénératif (Sptifire) alimenté par un laser *Q switch* de type YAG doublé qui émet des impulsions de 250 ps à un taux de répétition de 1 kHz. La puissance utilisée en sortie de l'amplificateur régénératif est d'environ 400 mW pour des impulsions centrées à 800 nm d'une durée de l'ordre de 70 fs à un taux de répétition de 1 kHz<sup>9</sup>. La répartition de la puissance moyenne est montrée à la figure 3.19. La ligne à délai supplémentaire nécessite aussi un hacheur et un amplificateur supplémentaire. Un hacheur sur le bras de la pompe optique permet de mesurer son effet sur la transmission désigné par  $\Delta T(t)$  où  $t$  est ici le délai pompe-sonde. Le délai THz est fixé au maximum de l'impulsion THz. La dynamique générale peut être mesurée simplement avec  $\Delta T(t)$ , donc un seul hacheur. Il est cependant plus instructif de mesurer  $\frac{\Delta T(t)}{T_0}$  où  $T_0$  est la transmission sans la pompe. Cette quantité permet d'évaluer l'influence relative de la pompe sur les mesures THz. L'information plus complète de  $\frac{\Delta T(t)}{T_0}$  nécessite par contre deux hacheurs. La valeur de  $T_0$  correspond à la transmission sans la pompe visible est en évaluant le signal au maximum de l'impulsion THz.

---

7. *Optical Pump-THz Probe : OPTP* en anglais

8. Il s'agit d'un *scan 2D* qui consiste en une série de traces THz (1ère dimension) pour différents délais THz-pompe (2e dimension).

9. Bien que la puissance moyenne soit semblable avant et après l'amplification, le taux de répétition chute de 80 MHz à 1 kHz : l'énergie par impulsion a donc augmenté d'un facteur  $80MHz/1kHz = 80000$ .

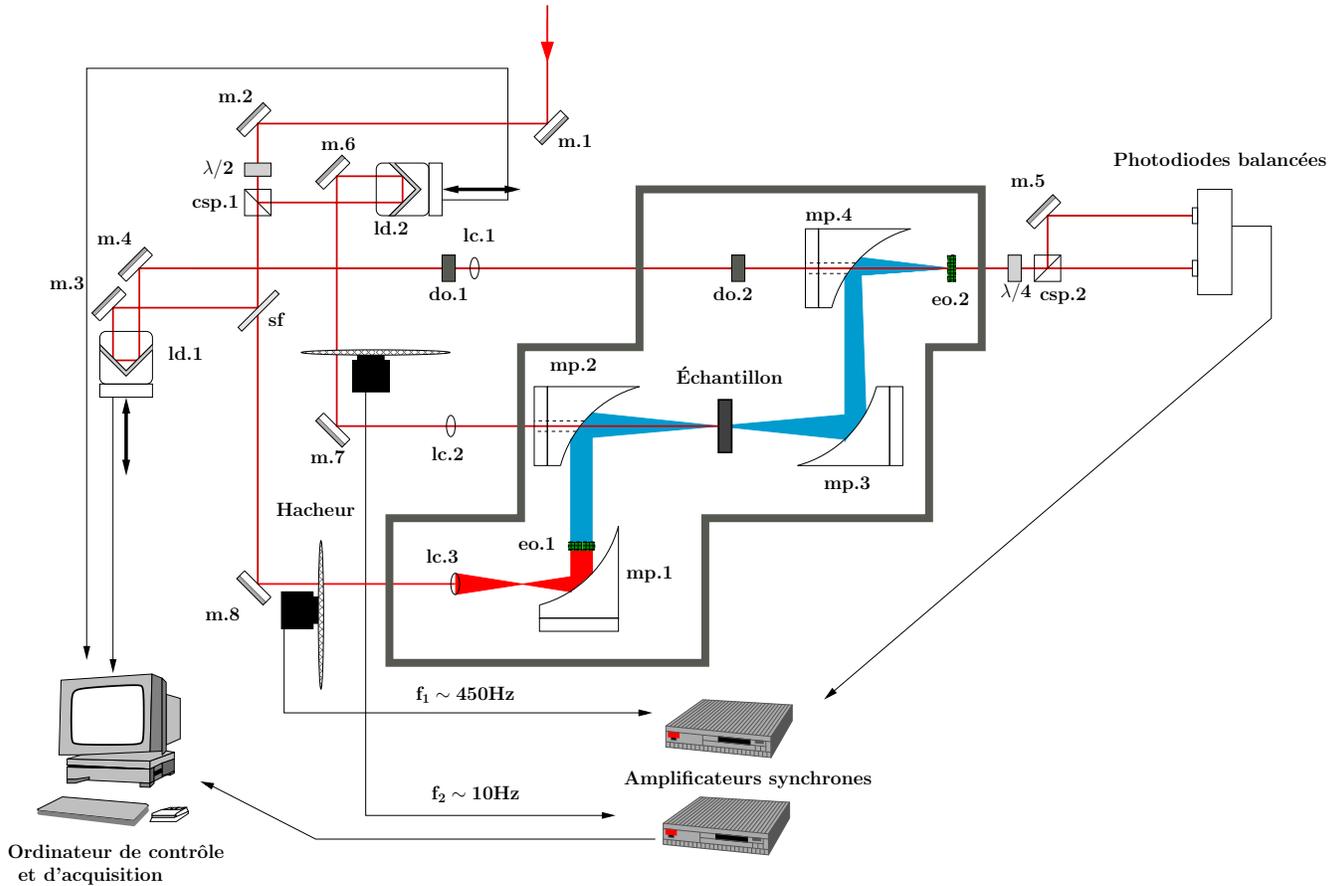


FIGURE 3.18 – Montage expérimental de pompe optique-sonde térahertz. Le faisceau laser provenant de l'amplificateur est incident sur le miroir (**m.1**). Il traverse éventuellement une lame  $\lambda/2$  qui, combiné au cube séparateur de polarisation (**csp.1**), permet de faire varier la puissance de pompe optique par rapport à la pompe térahertz. La partie du faisceau qui continue directement à travers **csp.1** est utilisé comme dans le montage de spectroscopie dans le domaine temporel. La partie du faisceau qui est déviée servira de pompe-optique et doit donc traverser une ligne à délai (**ld.2**). Elle est ensuite dirigée par des miroirs et focalisée par une lentille convergente (**lc.2**) afin de réduire la taille de faisceau et éviter les pertes lors de la traversée à travers le miroir parabolique (**mp.2**) avant de terminer sa course sur l'échantillon. La paroi grise désigne la chambre d'où l'air humide est purgée pour injecter de l'azote sec. Non représenté sur ce schéma : deux bloqueurs situés entre **mp.1** et **mp.2** puis entre **mp.3** et **mp.4**. Ces bloqueurs laissent passer le rayonnement THz mais bloquent les faisceaux résiduels dans le visible qui pourraient affecter la prise de données.

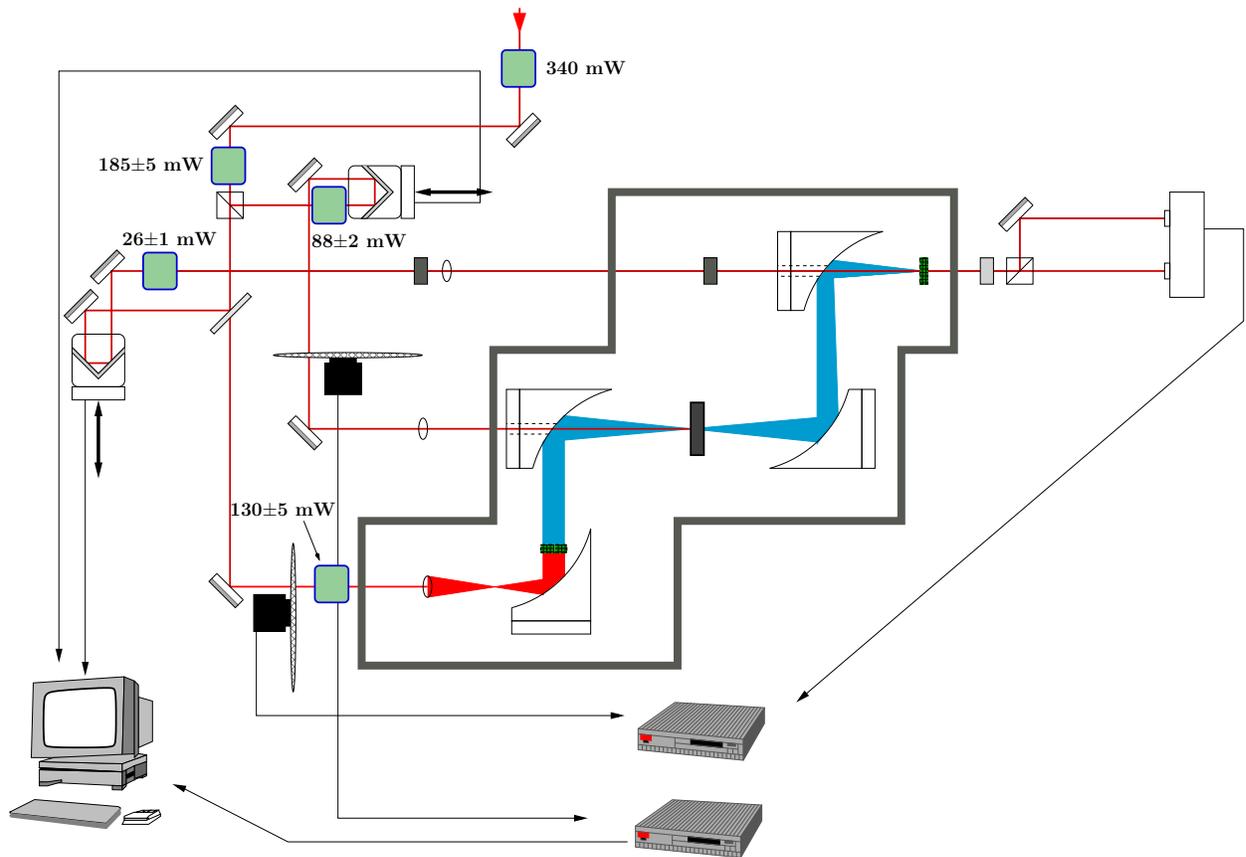


FIGURE 3.19 – Valeurs de la puissance du faisceau optique mesurées à différents points du montage de POST.

La génération THz pour ce montage utilise le redressement optique dans un cristal de ZnTe de 1 mm d'épaisseur. La détection se fait avec le même équipement que pour la spectroscopie THz résolue en temps soit un cristal électro-optique de ZnTe de 500  $\mu\text{m}$ . La puissance pompe est mesurée derrière le support à échantillon et est variée en ajoutant des densités optiques à l'extérieur de l'enceinte. Des bloqueurs se trouvent derrière le cristal de génération et derrière l'échantillon afin de bloquer le rayonnement à 800 nm qui traverse ces derniers. Sans ces bloqueurs, le faisceau visible traversant peut interférer avec le détecteur et causer du bruit. L'enceinte pour ce montage est faite de *plexiglass* et ne peut être pompée. Elle est simplement purgée à l'azote durant  $\sim 15$  minutes afin de diminuer le taux d'humidité relative en deça de 8%.

L'évaluation de la densité de pompage peut se faire simplement en divisant la puissance de pompe optique traversant le trou où se trouve l'échantillon par la surface de celui-ci. Une méthode plus précise qui considère le profil gaussien de puissance est expliquée à l'annexe E.

### Schéma de Branchement

La mesure pompe-sonde, comme la mesure de détection différentielle en transmission, utilise 2 fréquences de modulation : une basse et une plus élevée. Le principe de branchement des amplificateurs synchrones est donc le même. Le premier amplificateur synchrone démodule la haute fréquence du hacheur THz et le second démodule la basse fréquence de la pompe visible. Une attention particulière doit être portée à la fréquence du hacheur rapide puisque la cadence du laser utilisé est maintenant de 1kHz ce qui veut dire qu'une fréquence de 500Hz bloque environ un pulse sur deux. Cela diminue grandement le nombre d'impulsion responsable du signal aux photodiodes balancées et diminue donc le rapport signal/bruit dans les mesures. La séquence d'optimisation et d'initialisation de la mesure est la même que pour la détection différentielle.

Finalement, il faut choisir adéquatement les 2 fréquences  $f_1, f_2$ . Les sources de bruit dans la plage 0-1000Hz sont nombreuses et une évaluation du comportement des pics de bruit en fonction de la fréquence des hacheurs a permis de déterminer certaines plages de fréquences moins problématiques. Le hacheur THz est donc fixé à 455Hz et le hacheur pompe à 15Hz.

L'acquisition des données se fait en évaluant, au premier amplificateur synchrone, la valeur de signal au maximum de l'impulsion THz, il s'agit du  $T_0$ . Un balayage est ensuite effectué avec la ligne à délai de la pompe pour évaluer  $\Delta T(t)$ . Des traces de signal en fonction du délai pompe-sonde sont enregistrées pour différentes densités optiques (ou fluence laser). Le tableau 3.4 contient les réglages pour les deux amplificateurs synchrones.

### Caractérisation

La génération de rayonnement THz par redressement optique est un phénomène linéaire en puissance. Pour vérifier que le montage expérimental n'est pas en saturation de génération THz, auquel cas cette puissance pourrait être utilisée pour le pompage

Appareil	Constante de temps ( $t_C$ )	Pente d'atténuation (dB/oct)	Couplage en entrée	Sensibi.	Réserve Dynamique	Fréquence du signal de référence (Hz)
Ampli.Syn.1	1ms	24	AC	500 $\mu$ V	<i>Normal</i>	445
Ampli.Syn.2	1s	24	AC	100mV	<i>High</i>	$\sim 10$

TABLEAU 3.4 – Réglages des amplificateurs synchrones pour une mesure POST.

optique, une mesure du maximum THz en fonction de la fluence sur le cristal a été effectuée. Les résultats présentés à la figure 3.20 montre que la relation entre l'amplitude maximale THz et la fluence. La relation semble linéaire ce qui indique que la puissance utilisée pour la génération THz n'est pas perdue dans un processus d'absorption à deux photons.

Tout comme une mesure de spectroscopie THz dans le domaine temporel nécessite de trouver un zéro de délai pompe-sonde, l'ajout d'une pompe optique pour le montage de POST nécessite de trouver un second zéro pour le délai pompe optique-sonde THz. La méthode la plus simple est d'utiliser un échantillon présentant un important signal différentiel lorsqu'il est optiquement pompé, les semiconducteurs sont généralement de bon candidats. Un substrat de GaAs HR et implanté est utilisé dans ce cas. Ce sont les mêmes substrats qui sont utilisés dans la fabrication d'antenne photoconductrices. L'absorption dans ces systèmes est grande mais le temps de vie est délibérément réduit. Ce comportement est montré à la figure 3.21. Le signal  $|\Delta T|$ , la transmission différentielle, est tracée en fonction du délai de pompe optique-sonde THz. Avant le zéro de délai, le signal n'est que du bruit provenant des appareils. Le signal augmente rapidement au délai zéro où les photoporteurs générés par la pompe optique provoque une absorption plus grande du rayonnement THz. En moins de 5 ps, le signal décroît de 70%. La décroissance après 5 ps est beaucoup plus lente. Une double exponentielle décroissante est lissée sur les données. Les temps de décroissance caractéristique,  $\tau_1$  et  $\tau_2$ , sont de 1.4 ps et 200 ps. L'ordre de grandeur des résultats obtenus est semblable à ceux rapportés par Savard et al. [89]. Ceux-ci explique l'origine du premier temps de décroissance comme celui des porteurs piégés par les défauts en surface introduits dans le cristal tandis que les porteurs restant se recombinent plus lentement dans le volume du substrat. Ce résultat permet de confirmer que les conditions expérimentales sont raisonnables.

Sur la même figure, les résultats pour le quartz sont présentés. Le signal mesuré est indiscernable du bruit et la transition à zéro délai n'est pas visible. Le quartz étant un isolant dont le gap est supérieur à l'énergie d'un photon, cela explique le signal observé. Cette mesure est importante pour la suite puisque les NFs mesurés reposent sur du quartz, il est important de découpler la réponse du substrat de celle des NFs. Puisque la réponse du substrat est neutre, le signal qui sera observé est directement celui des NFs.

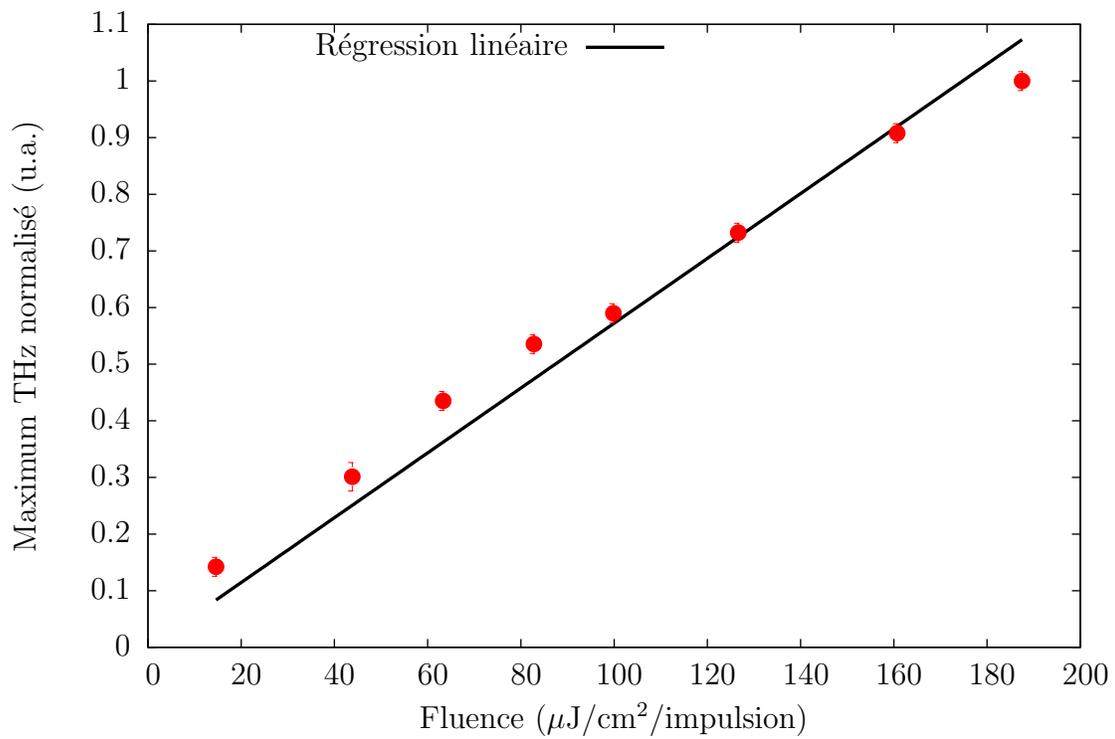


FIGURE 3.20 – Linearité de la génération THz par rapport à la puissance de la pompe pour un cristal de ZnTe de 1mm. La relation linéaire observée respecte le comportement attendu pour le redressement optique.

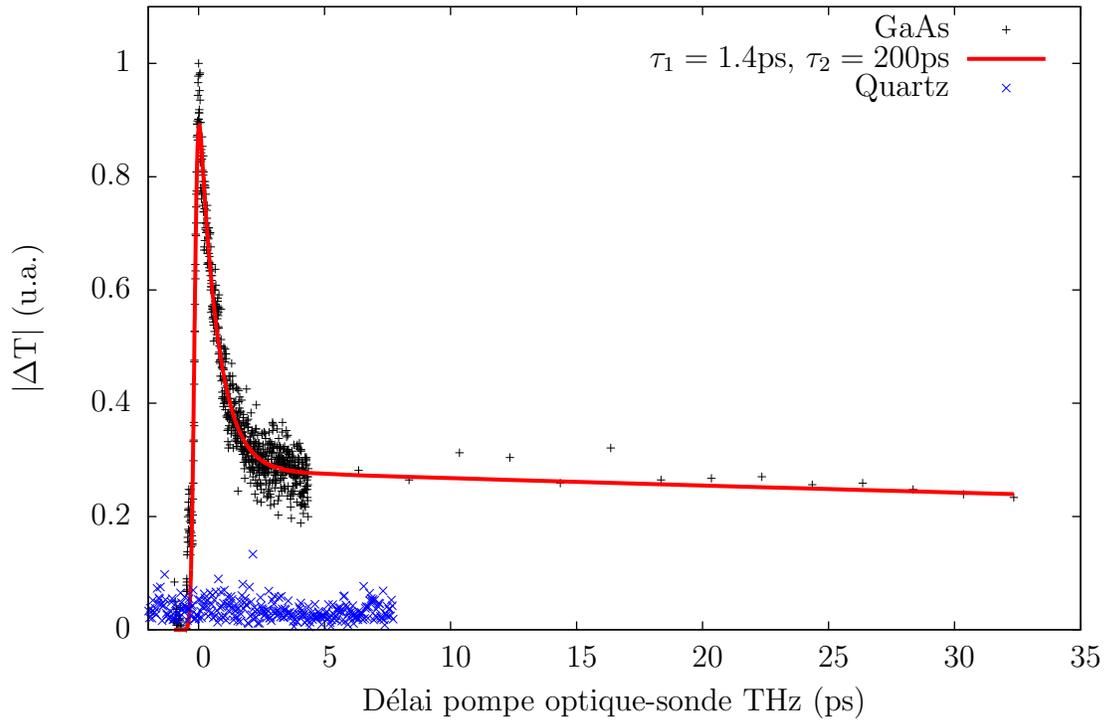


FIGURE 3.21 – Mesure de transmission différentielle sur GaAs bombardé d’ions et sur quartz. La réponse d’un semiconducteur à une pompe optique est très différente du quartz, un isolant. Cette mesure permet d’affirmer que la contribution du quartz à la signature pompe-sonde pour les échantillons directement crus sur ce substrat sera nulle. La différence de conditions expérimentales introduit un facteur arbitraire entre les deux signaux.

# Chapitre 4

## Résultats et analyse

Ce chapitre présente des résultats portant à la fois sur la technique de spectroscopie THz et les nanofils de Si. La première section présente les résultats des mesures avec la technique de spectroscopie THz dans le domaine temporel sur quartz, Si HR et NFs de Si dopés-n. La seconde section présente les résultats obtenues avec le vibreur d'échantillon et les améliorations apportées par cette méthode de détection différentielle. La recombinaison des photoporteurs abordée dans la dernière section permet une comparaison des comportements pour des NFs dopés-n et non-dopés. La photoconductivité est également estimée pour différents délais pompe optique-sonde THz.

### 4.1 Spectroscopie THz dans le domaine temporel

La première caractérisation à effectuer sur un matériau en spectroscopie THz est une mesure en transmission, une trace, pour vérifier l'ordre de grandeur de l'absorption. Sans même extraire les constantes optiques de cette mesure, elle permet d'estimer si un traitement plus approfondi des données est susceptible de fournir une information intéressante. Afin de confirmer que ce processus d'extraction fonctionne : l'absorption du quartz et du Si HR sont présentées en première partie. La seconde partie présente les mesures sur NFs dopés-n. Contrairement au cas des NFs non-dopés, cet échantillon présente une signature nette d'absorption dans la trace.

#### 4.1.1 Traitement de cas simples : quartz et Si

Afin de s'assurer de la justesse de la démarche d'extraction des indices de réfraction, les valeurs pour le quartz et le silicium ont été mesurées. Dans les deux cas, un modèle de transmission pour un échantillon épais est utilisé pour extraire l'indice de réfraction. La figure 4.1 montre la partie réelle de l'indice de réfraction ainsi que le coefficient d'absorption, proportionnel à la partie imaginaire de ce même indice<sup>1</sup> pour le cas du

---

1. Pour  $n_2(\omega)$ , la partie imaginaire de l'indice de réfraction, l'absorption  $\alpha(\omega)$ , en unité de  $\text{cm}^{-1}$ , se calcul  $\alpha(\omega) = 0.02 \frac{n_2(\omega)\omega}{c}$ , où  $c$  est la vitesse de la lumière en m/s.

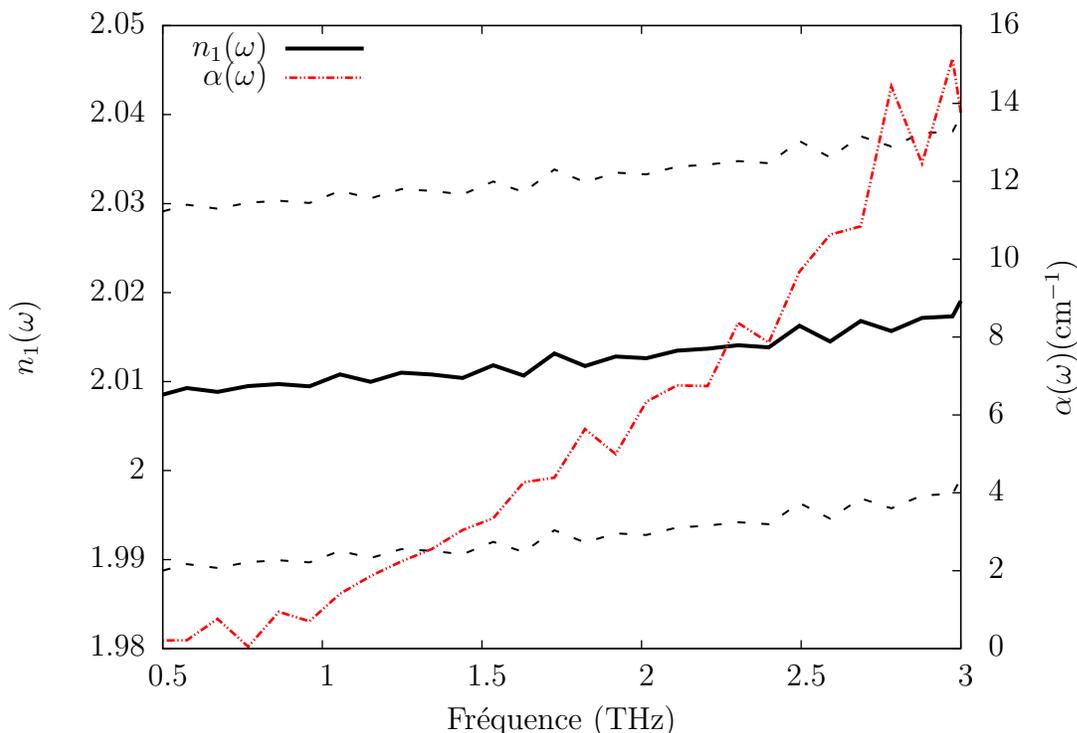


FIGURE 4.1 – Extraction de l’indice de réfraction du quartz. Ces valeurs sont proches de celles trouvées dans la littérature pour le verre de quartz. L’incertitude sur  $n_1(\omega)$  en traits pointillés provient de l’incertitude sur l’épaisseur du substrat mesuré :  $d = 0.50 \pm 0.01$  mm.

quartz.

La partie réelle de l’indice de réfraction présente une faible augmentation avec la fréquence. La principale source d’incertitude considérée est l’épaisseur du substrat ce qui donne  $n_1 = 2.01 \pm 0.02$  sur la plage 0.5 à 3 THz étudiée. En se référant à l’article de Grischkowsky et al. [40], ces valeurs se situent entre celles pour le quartz cristallin et le verre de quartz (*fused silica*). L’absorption est très faible et augmente avec la fréquence jusqu’à environ  $15 \text{ cm}^{-1}$  à 3 THz. Ces valeurs sont de l’ordre de grandeur du verre de quartz dans la même référence. Les résultats présentés sont donc en accord avec la littérature sur le sujet et la méthode utilisée permet de trouver le bon ordre de grandeur pour le quartz.

Le cas du silicium haute résistivité est présenté à la figure 4.2. L’indice de réfraction est relativement constant en fonction de la fréquence et présente une valeur de  $n_1 = 3.4 \pm 0.06$ . Cette valeur est comparable à celle de 3.418 dans [40]. La valeur de l’absorption a été rejetée puisqu’elle présentait des valeurs négatives. La valeur trouvée dans la littérature pour ce cas est inférieure à  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  ce qui semble être en deçà du seuil de détection du montage expérimental : Le rapport signal/bruit dans nos mesures ne permet donc pas d’obtenir une si faible valeur d’absorption.

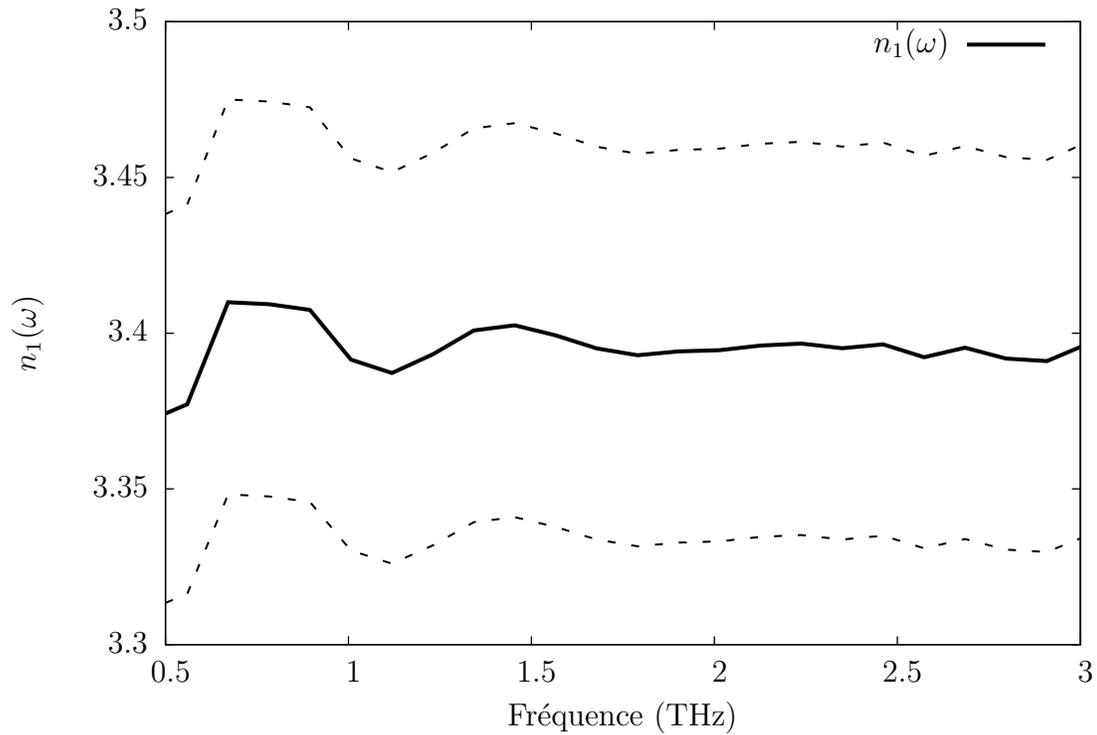


FIGURE 4.2 – Extraction de l'indice de réfraction du silicium haute résistivité. La valeur obtenue correspond à celle trouvée dans la littérature. L'absorption est par contre trop faible, des valeurs non-physiques sont obtenues ce qui est cohérent, si on considère le bruit, avec la valeur d'absorption en deça de  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  mentionnée dans [40]. L'incertitude sur  $n_1(\omega)$  en traits pointillés provient de l'incertitude sur l'épaisseur du substrat mesuré :  $d = 0.38 \pm 0.01 \text{ mm}$ .

Les deux exemples précédents montre qu'il est possible, avec les méthodes employées, d'extraire des valeurs raisonnables pour des cas simples. Le cas du silicium haute résistivité montre par contre que dans le cas d'une faible absorption, les fluctuations à long temps ou le bruit peuvent empêcher d'extraire une valeur raisonnable d'absorption.

### 4.1.2 NFs dopés-n crus sur quartz

L'échantillon de NFs dopés-n crus sur quartz est très dense en NFs et la densité de porteurs permet d'obtenir une signature claire d'absorption THz. La figure 4.3 présente les traces pour le substrat de référence et le substrat de quartz avec NFs dopés-n. Le décalage temporel est très faible tandis que l'absorption mesurée est d'environ 10% au maximum de la trace.

Le traitement de ces traces pour extraire la conductivité des NFs n'est pas aussi simple que pour les cas présentés précédemment. La modélisation de la transmission d'une onde électrique présentée à la section 2.3.3 suppose un matériau homogène et aux propriétés isotropes. Les images présentées à la section 3.1.1 montre bien que les échantillons mesurés ne sont pas homogènes. Cette couche de NFs est composée de NFs et d'interstices (azote/air) de sorte que la trace mesurée pour cet échantillon est une réponse de ce composé. Comment, donc, découpler l'effet des interstices de celui des NFs? Il existe plusieurs approches sur la question. Elles font appel à une *théorie du milieu effectif*<sup>2</sup> qui repose sur le concept d'une propriété moyenne d'un matériau hétérogène exprimée comme la somme des réponses de ses constituants. Certaines approches plus complexes tiennent compte de la géométrie des composantes dans la réponse moyenne. Cette méthode a été utilisée par Baxter et al. [58] pour extraire la conductivité de NFs de ZnO. Leur expression ne peut être utilisée ici puisqu'elle suppose une mesure sur des NFs verticaux. Une approche plus simple consiste simplement à considérer la contribution de chacun des composants comme pondérée par leurs fractions volumiques respectives. Cette approche, conceptuellement plus simple, a été utilisée pour extraire la photoconductivité dans des NFs de Ge, GaAs et d'InP [52–55]. Une analyse de la modélisation de la conductivité dans ces articles a révélé qu'une approximation de couche mince sans substrat est nécessaire. Puisqu'une justification de cette approximation n'a pu être trouvée, une version simplifiée a été utilisée. Un comportement raisonnable pour la partie réelle de la conductivité est calculé avec cette approche. La partie imaginaire présente cependant des valeurs qui suggèrent que la modélisation est inadéquate. Le traitement de la conductivité pour l'échantillon de NFs dopés-n par une théorie de milieu effectif simple n'a donc pas donné de résultats probants. Il est important de rappeler ici le commentaire fait à la section 2.3.4 : la difficulté dans l'extraction des quantités optiques réside dans le choix du modèle de transmission de l'impulsion THz. Un tel modèle n'a pas été trouvé pour le cas présenté. Il n'a pas été non plus déterminé si la modélisation de transmission à travers des NFs doit contenir la sommation des réflexions aux interfaces souvent utilisée dans le cas des couches minces homogènes. Certains éléments de la littérature utilisent cette sommation

---

2. *Effective medium theory* en anglais.

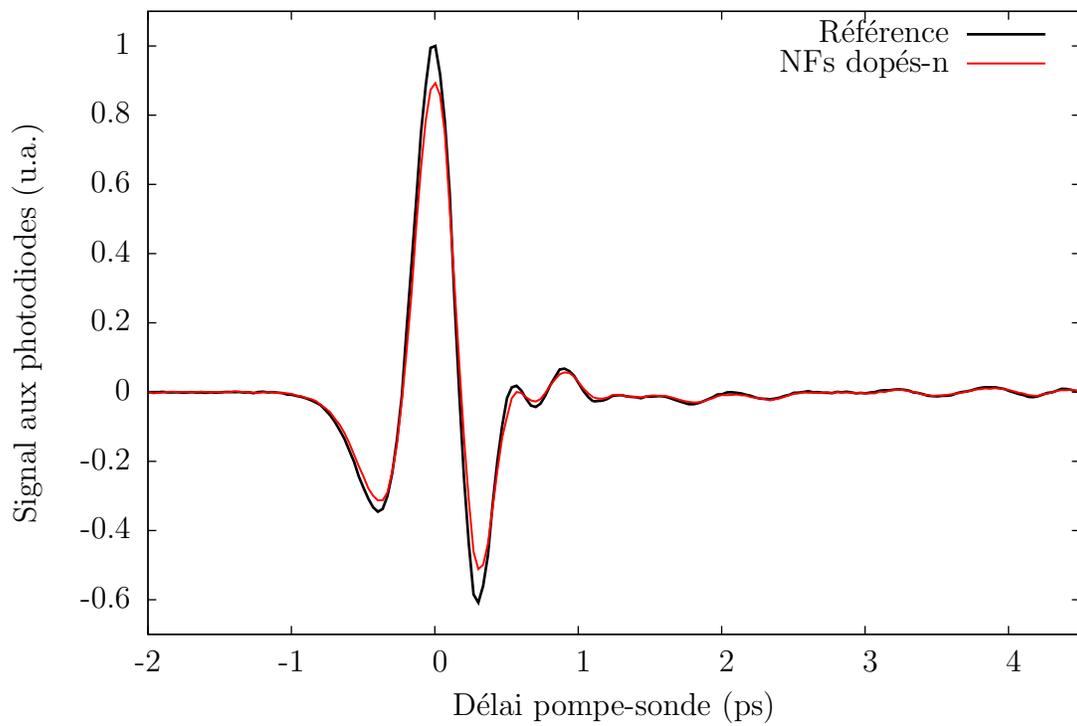


FIGURE 4.3 – Traces du quartz et des NFs dopés-n sous atmosphère d’azote sec. Le décalage temporel est très faible pour l’échantillon avec NFs tandis que l’absorption, d’environ 10% au maximum THz, est visible.

alors qu'il est contre-intuitif d'imaginer que des NFs puissent agir comme une couche réfléchissant une impulsion THz de manière spectrale et ce, peu importe la densité de NFs sur l'échantillon.

## 4.2 Détection différentielle

La détection différentielle permet théoriquement d'extraire, en un seul balayage de la ligne à délai, à la fois la trace de référence et de l'échantillon. Ce faisant, la comparaison de transmission pour un point de délai se fait en quelques secondes et le temps d'acquisition est réduit de moitié. Les résultats obtenus pour ce montage expérimental sont présentés ici en utilisant les NFs dopés-n et un substrat de quartz comme échantillon et référence respectivement.

La figure 4.4 montre les signaux enregistrés par détection différentielle et par spectroscopie THz standard. Une estimation du rapport signal sur bruit n'indique pas de gain particulier sur les signaux bruts par la méthode de détection différentielle. Comme attendu, le signal moyen se situe entre les traces standards de référence et d'échantillon tandis que la courbe d'amplitude<sup>3</sup> semble de l'ordre de grandeur de la différence entre ces deux traces. Le signal d'amplitude est comparé à la soustraction des traces de référence et d'échantillon à la figure 4.5. Bien que les courbes soient semblables, il existe un léger décalage temporel entre les deux. Le signal d'amplitude est également moins important. La courbe de soustraction est plus bruitée que le signal d'amplitude. La différence de délai et d'intensité du signal entre les deux courbes est possiblement issue des imperfections dans le montage de détection différentielle. Puisque le vibreur utilisé dans cette expérience tient côte à côte la référence et l'échantillon, l'impulsion THz est partiellement affectée par la transition imparfaite entre les substrats. L'annexe D contient des images de telles transitions. Ces transitions qui affectent le signal de la moyenne et de l'amplitude les font dévier des approximations d'onde carrée. Dans le cas de la moyenne, cela a principalement pour effet de la diminuer. L'amplitude qui est traitée comme une onde carrée par l'amplificateur synchrone serait donc également diminuée par cette déformation selon le résultat montré à la figure 4.5. La qualité du signal d'amplitude par rapport à la soustraction est attribuable à la comparaison rapide qui empêche les dérives laser de modifier le signal. De plus, l'amplificateur synchrone qui mesure le signal d'amplitude est probablement responsable d'une intégration du signal qui élimine les pics comme ceux présents dans la soustraction des traces. Les différences observées sont peut-être aussi le résultat d'un manque d'uniformité de l'échantillon. Puisque le vibreur d'échantillon fait parcourir au THz une portion de la surface de l'échantillon ou de la référence, le signal d'amplitude obtenue est forcément une moyenne de tous ces points. Les traces standards se prennent par contre sur des points fixes ce qui pourrait expliquer les différences entre ces courbes.

Comme mentionné au début de cette sous-section, l'objectif est de reconstruire la trace d'échantillon et de référence en un seul passage. Cette reconstruction est montrée à

---

3. Les termes *amplitude* et *moyen* font directement référence au schéma 3.17.

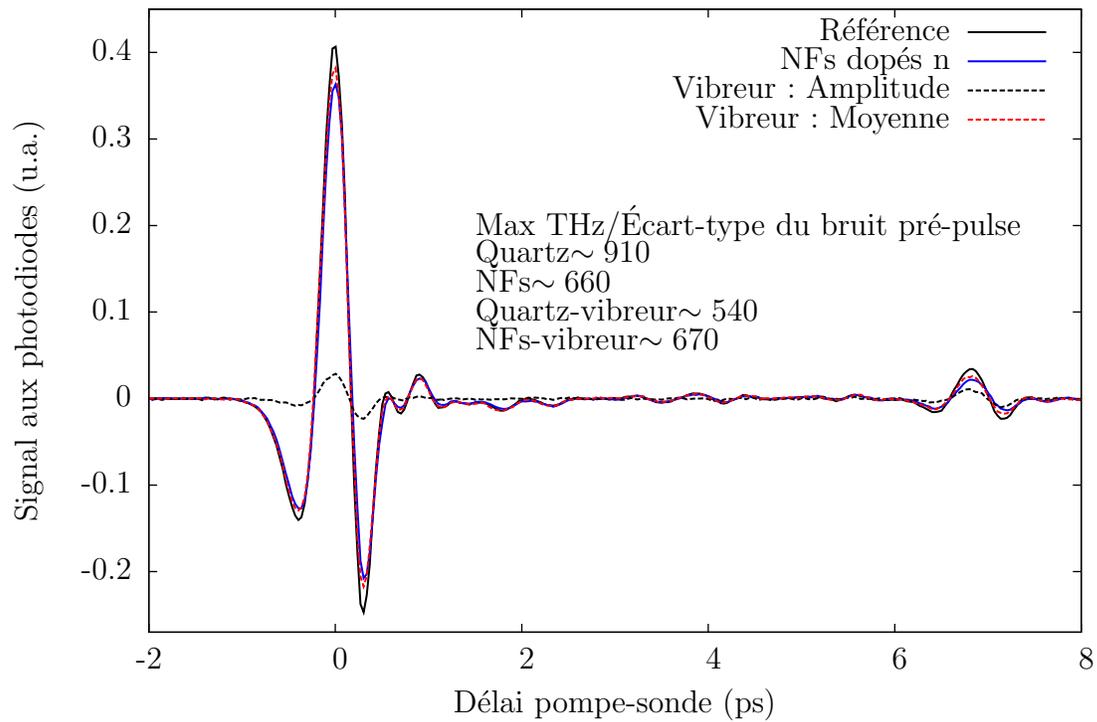


FIGURE 4.4 – Mesures sur NFs dopés-n avec la méthode classique et avec le vibreur d'échantillon. Le rapport signal sur bruit est calculé en considérant 20 points de la trace qui précède temporellement le pulse THz. La division se fait ensuite sur le maximum du signal THz. Il n'y a pas vraiment de gain de signal/bruit directement sur le signal enregistré.

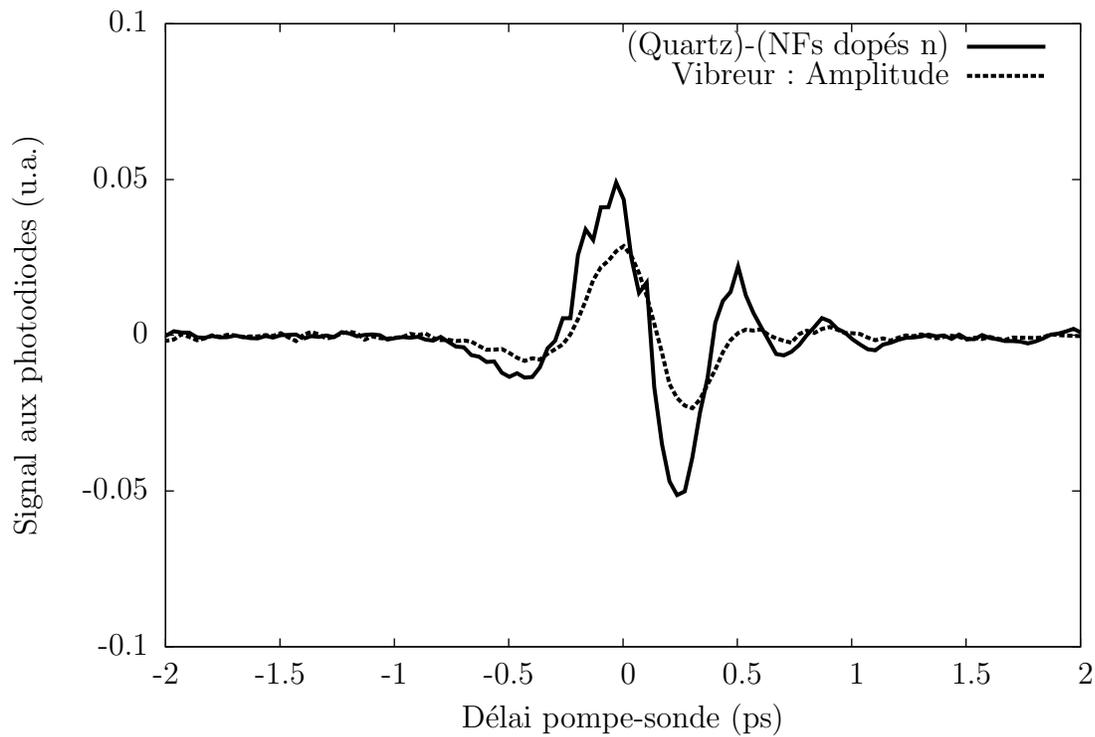


FIGURE 4.5 – Comparaison entre le signal d’amplitude du vibreur et la soustraction de la référence et de l’échantillon. Les valeurs sont différentes et le signal d’amplitude est moins bruité. La différence d’amplitude entre les deux est potentiellement dû à une dérive laser affectant la référence et l’échantillon différemment. Puisque le montage de vibreur n’est pas idéal, le signal d’amplitude n’est pas non plus exactement Ref-Ech. Des inhomogénéités sur l’échantillon pourrait également expliquer cette différence.

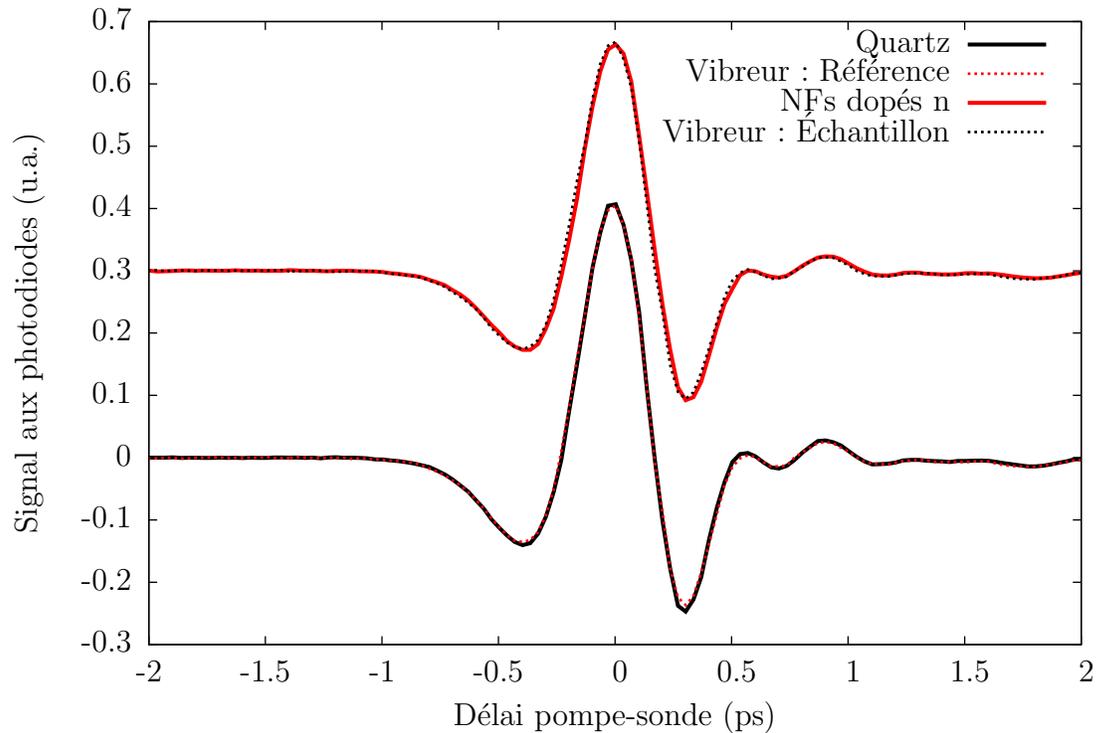


FIGURE 4.6 – Comparaison entre les traces de quartz et de NFs dopés-n par rapport à leur reconstruction respective à partir des données acquises avec le vibreur. La reconstruction est raisonnable, les lobes inférieurs à zéro sont moins bien reconstruits. Les traces pour l'échantillon sont décalées verticalement de 0.3.

la figure 4.6. La forme générale est respectée dans les deux cas. La principale différence entre les traces d'origine et reconstruites sont les lobes inférieurs qui sont moins prononcées dans le cas reconstruit. Il est possible qu'un mauvais réglage d'amplificateur synchrone par rapport à la vitesse d'acquisition des données donne lieu à des caractéristiques moins prononcées dans le cas de la détection différentielle. Cela n'expliquerait cependant pas pourquoi les lobes inférieurs sont plus affectés. À l'exception de ces différences, la technique semble bien fonctionner.

Le test final pour la détection différentielle est cependant de comparer les contenus en fréquence desquels découlent les calculs d'indice de réfraction. Pour ce faire, les transformées de Fourier des 4 traces de la figure 4.6 sont prises. Le ratio des amplitudes (module de la TF) et la différence des phases sont présentés à la figure 4.7. La différence entre les deux méthodes s'accroît avec la fréquence pour le ratio des amplitudes. La différence passe même à environ 40% vers les plus hautes fréquences. La différence de phase diffère beaucoup vers 1.7 THz. Le cas de la phase est cependant plus délicat vu les faibles valeurs considérées. Les données calculées à partir de la détection différentielle présentent des variations moins importantes en fonction de la fréquence. Les ratios des

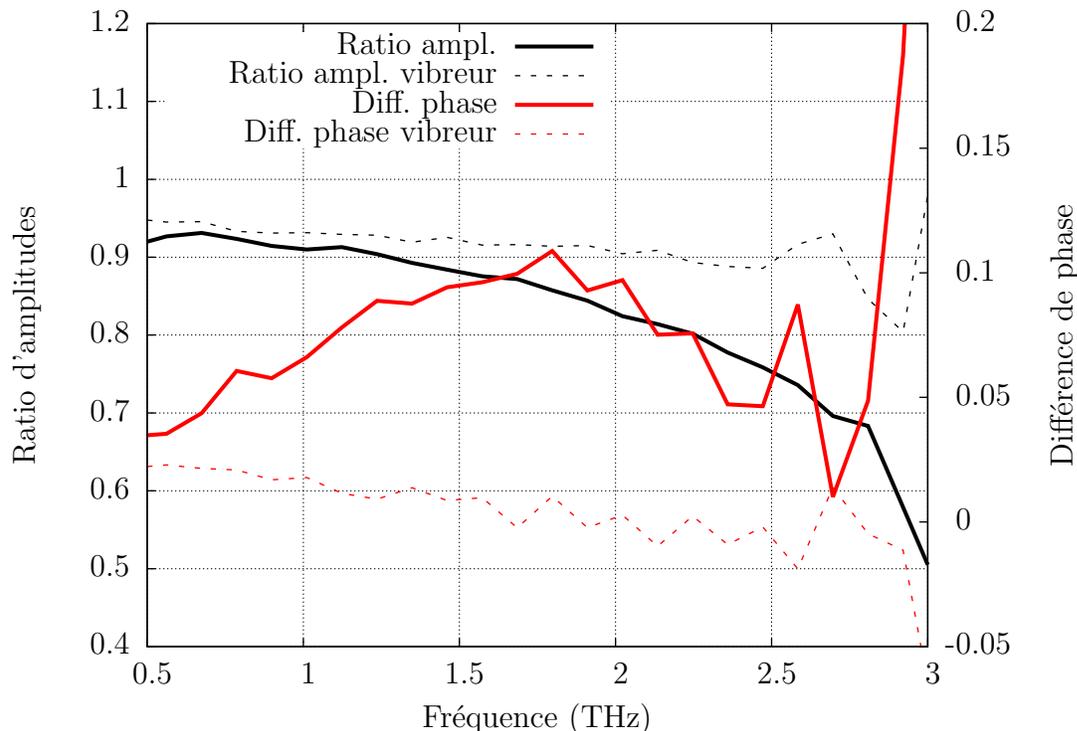


FIGURE 4.7 – Le ratio des TF pour la méthode standard de spectroscopie THz est comparée au même ratio pour la détection différentielle. Les différences sont importantes pour l’amplitude et pour la phase.

TF sont très différents d’une méthode d’acquisition à l’autre. La région où le signal est le plus important se situe entre 0.5 et 2 THz environ. Sur cette plage, les ratios d’amplitudes sont semblables ce qui suggère que les différences à plus hautes fréquences sont peut-être partiellement dû au faible rapport signal/bruit.

Ce dernier résultat démontre que la maîtrise de la détection différentielle est imparfaite. Le résultat obtenu par cette méthode est incompatible avec celui calculé par la méthode standard. Malgré ces problèmes, il est possible d’affirmer, comme dans le cas présenté à la figure 4.5, que la mesure d’une absorption quelconque dans une trace THz semble meilleure avec la détection différentielle. La reconstruction des traces est elle aussi raisonnable et montre que le principe de la mesure fonctionne. Les conditions expérimentales nécessaires à l’exécution d’une mesure de détection différentielle sont bien identifiées.

La sensibilité du montage expérimental aux défauts dans les substrats mesurés doit être prise en compte pour améliorer les performances de ce montage. L’utilisation d’un substrat unique servant de support à la référence et à l’échantillon peut facilement pallier ce problème. Le changement de principe de vibration pourrait aussi être bénéfique. En effet, la vibration sur un arc de cercle peut poser des problèmes pour des mesures de

systèmes anisotropes. De plus, le vibreur utilisé ne permet pas de directement régler l'amplitude de vibration ce qui nécessite des échantillons avec une grande uniformité. Si cette condition n'est pas respectée, l'interprétation de la mesure devient impossible.

Toutes ces modifications permettraient d'augmenter la précision du montage et d'arriver éventuellement à reconstruire des traces moins bruitées que celles obtenues par la méthode traditionnelle.

## 4.3 Spectroscopie THz résolue en temps

Une mesure de spectroscopie THz dans le domaine temporel a montrée que l'absorption était trop faible pour l'échantillon avec NFs non-dopés. Pour obtenir de l'information sur ce système, il faut ajouter des porteurs pour arriver à en déduire leur comportement. Cette section présente premièrement une étude de l'anisotropie d'absorption de la pompe visible et de la sonde THz par des NFs non-dopés alignés. La dynamique de recombinaison en fonction de la fluence pour un échantillon non-dopé et un dopé-n sans alignement est ensuite présentée. La section se termine avec une analyse de la photoconductivité en fonction de la fréquence pour les deux échantillons.

### 4.3.1 Anisotropie d'absorption

Puisque les faisceaux considérés dans l'expérience de POST sont polarisés linéairement et que les NFs sont de forme cylindrique, il est possible que le signal mesuré dépende de l'orientation relative de ces trois composantes : polarisation linéaire de la pompe optique, polarisation linéaire de la sonde THz et orientation des NFs. Afin de vérifier si ces considérations influencent le signal, deux expériences, décrites à la figure 4.8, sont menées avec des NFs non-dopés alignés horizontalement sur un substrat de quartz.

Le premier test consiste à aligner le rayonnement THz avec les NFs puis à faire varier l'alignement relatif de la pompe optique à l'aide d'une lame  $\lambda/2$ . Les résultats sont présentés à la figure 4.9. Les courbes présentent une montée rapide du signal dans la première picoseconde puis une décroissance avec un temps caractéristique de l'ordre de 10 ps. La forme de cette dynamique sera analysée dans la prochaine sous-section, la discussion porte ici sur la qualité du signal. Le bruit dans le signal augmente lorsque l'angle  $\theta$  entre la polarisation de la pompe et des deux autres composantes augmente comme indiqué dans l'encadré. L'intensité du signal diminue également lorsque l'angle augmente. Ce résultat est semblable à celui obtenu par Seo et al. [34] avec une mesure pompe-sonde à 420 et 840 nm respectivement sur un ensemble de NFs de Si. Ces deux observations montrent que les NFs n'absorbent pas la pompe visible autant lorsque celle-ci n'est pas alignée avec les NFs. Le diamètre des NFs considérés sont généralement en deça de 300 nm alors que la longueur d'onde de la pompe est de 800 nm. Il semble que l'absorption à une longueur d'onde supérieure à la taille de l'objet considéré soit diminuée, probablement au profit de la diffraction. Les NFs sont par contre plus longs, de l'ordre de

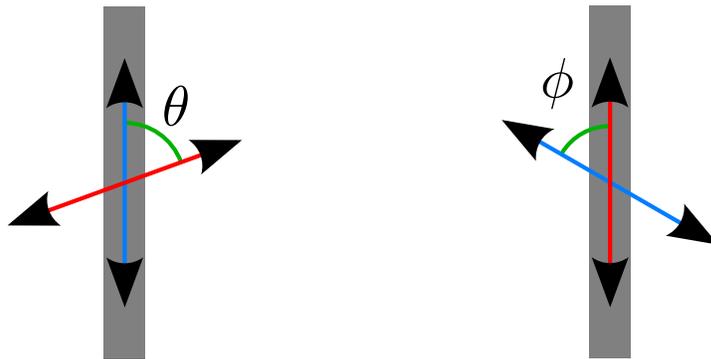


FIGURE 4.8 – Schéma de l'orientation de la polarisation pompe et de la sonde afin de vérifier s'il y a une anisotropie d'absorption pour ces deux rayonnements. L'image de gauche représente le cas où la polarisation du rayonnement THz (bleu) est colinéaire avec les NFs (gris) tandis que la polarisation de la pompe optique (rouge) change. L'image de droite représente l'expérience où la pompe optique (rouge) est polarisée selon le long des NFs (gris) tandis que la polarisation du rayonnement THz (bleu) change.

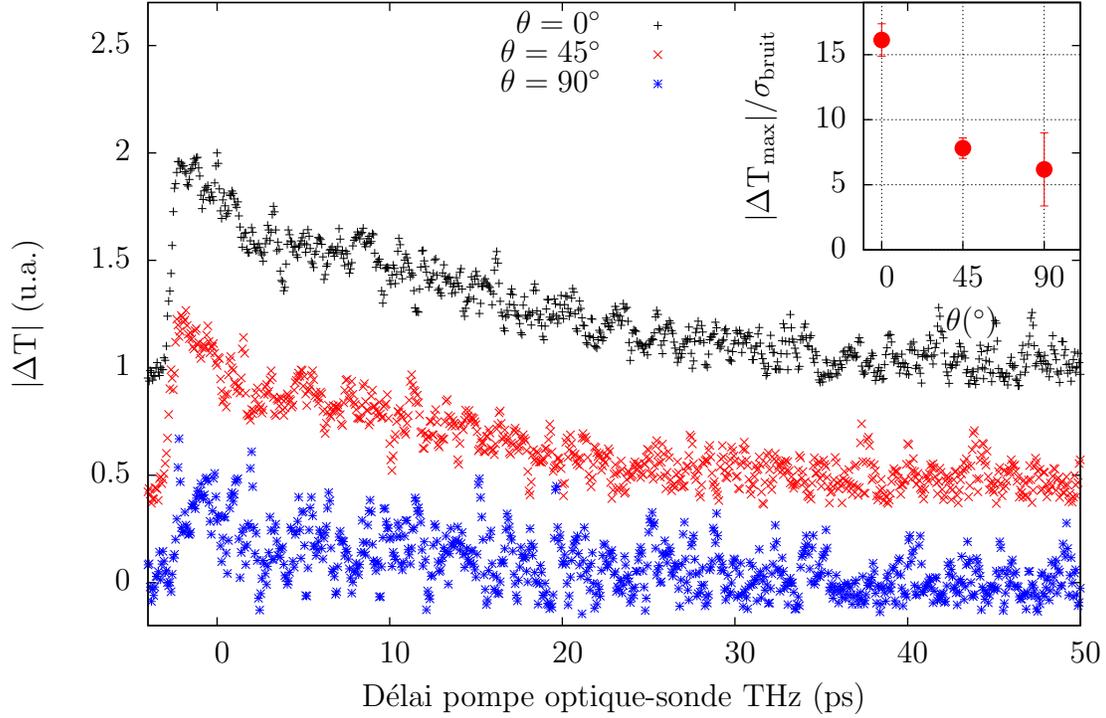


FIGURE 4.9 – Mesure de l’anisotropie de l’absorption de la pompe optique par les NFs de Si non-dopés. Les nanofils sont alignés selon la polarisation THz et la polarisation de la pompe optique fait un angle  $\theta$  avec cette direction. Lorsque l’angle passe de colinéaire à perpendiculaire, le signal et le rapport signal sur l’écart-type du bruit,  $\sigma$ , diminuent (voir encadré). Les courbes du haut sont décalées verticalement de 1 et 0.5.

quelques microns, que la longueur d’onde de la pompe si bien que l’absorption est plus grande à  $\theta = 0^\circ$ .

La même expérience est faite pour le cas où la pompe optique et les NFs sont colinéaires. Les résultats sont présentés à la figure 4.10. Pour un angle  $\phi$  entre la polarisation THz et celle des deux autres composantes, le signal n’est plus mesurable à  $\phi = 90^\circ$ . Le résultat précédent indique que l’absorption de la pompe optique est optimale dans cette configuration ce qui signifie que le montage ne permet pas de détecter l’absorption THz par les photoporteurs à  $\phi = 90^\circ$ . Cela est cohérent avec les résultats obtenus par Strait et al. [56] sur des NFs de Ge. Les auteurs observent une disparition du signal de POST pour un rayonnement THz perpendiculaire aux NFs et un signal maximal lorsqu’ils sont colinéaires. En considérant le rayonnement THz comme un champ électrique appliqué au NF, ils suggèrent que les charges en mouvement dans le NF créées un champ de dépolarisation. Ce champ de dépolarisation, dans le cas  $\phi = 90^\circ$  où les dimensions sont réduites, est suffisant pour empêcher un courant de se créer. Le résultat de cette dépolarisation est une absorption très faible du rayonnement THz. Dans le cas

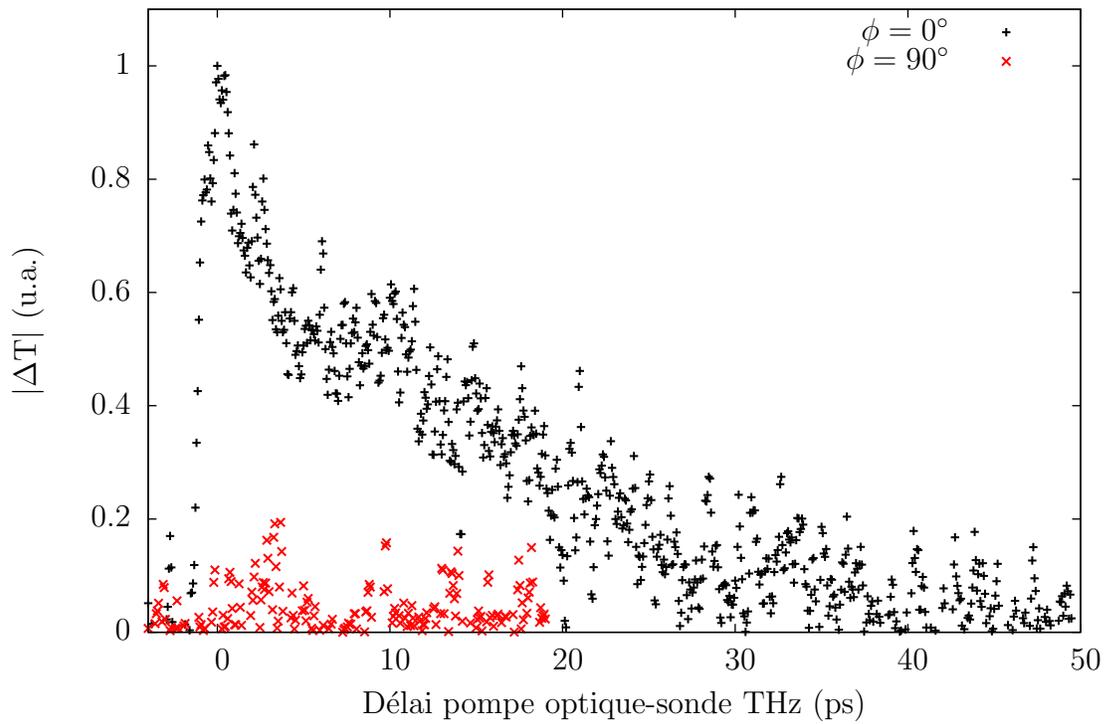


FIGURE 4.10 – Effet de l'orientation relative de la sonde et des nanofils non-dopés. La polarisation de la pompe optique et les NFs sont colinéaires et font un angle  $\phi$  avec la polarisation de la sonde THz. L'absorption THz est indétectable lorsque la polarisation relative est perpendiculaire.

colinéaire, l'effet de dépolarisation est beaucoup moins important, vu la géométrie du NF, si bien qu'un courant peut circuler et une absorption est mesurée.

La combinaison des deux derniers résultats signifie que pour un échantillon où les NFs ne sont pas alignés, une mesure POST avec une pompe et une sonde polarisée colinéairement donnera un signal provenant principalement des NFs colinéaires avec le rayonnement. L'absorption anisotrope de la pompe et de la sonde isole, en quelques sortes, les NFs alignés dans la même direction que ceux-ci du reste des NFs dans l'échantillon.

### 4.3.2 Recombinaison des photoporteurs

Les échantillons de NFs crus sur quartz dopés-n et non-dopés sont mesurés par POST pour différentes fluences. La fluence maximale,  $F_0$ , est de  $360 \pm 60 \mu\text{J}/\text{cm}^2/\text{impulsion}$ . Les résultats pour l'échantillon non-dopé sont présentés à la figure 4.11.

Pour toutes les fluences, une montée rapide d'une durée de 400 fs est suivie d'une décroissance quasi exponentielle sur quelques dizaines de picosecondes. La montée du signal à 10.5 ps est attribuée à la réinjection de porteurs suite à la réflexion de la pompe dans le substrat de quartz de 1 mm d'épaisseur. Le niveau de signal maximal augmente avec la fluence. Le signal de transmission différentiel  $\Delta T/T_0$  est négatif et se situe entre 3 et 20% pour les fluences minimale,  $F_0/10$ , et maximale respectivement. Les valeurs de  $|\Delta T_{\text{max}}|/T_0$  montre une saturation à plus forte fluence. En supposant que le signal observé est proportionnel à la photoconductivité, le comportement de  $|\Delta T_{\text{max}}|/T_0$  peut être reproduit en utilisant un terme de mobilité dépendant de la fluence de la forme<sup>4</sup> :  $\mu = \mu_0 / (1 + a_\mu \times F)$ . Le terme  $F$  désigne la fluence,  $a_\mu$  est une constante avec des unités  $F^{-1}$ . Un phénomène de courbure de bande pourrait expliquer un tel comportement. L'injection de photoporteurs provoque la réduction de la courbure de bande et l'ouverture d'un canal de recombinaison ou de dégradation de la mobilité à la surface des NFs.

Les mesures sur l'échantillon de NFs dopés-n se trouve à la figure 4.12. Le signal montre une montée rapide suivie d'une décroissance double exponentielle pour toutes les fluences. L'amplitude du signal pour cet échantillon est plus faible. Afin de conserver un rapport signal/bruit acceptable, la plus faible fluence utilisée est de  $F_0/4$ . Pour cette fluence, le signal de POST est réduit d'un facteur 3.6 par rapport à celui observé pour l'échantillon de NFs non-dopés. En utilisant les dimensions et la densité approximative de NFs, il est possible d'estimer le volume total de NFs sur l'échantillon. Ce calcul montre que l'échantillon non-dopé est constitué d'environ 15-20% de plus de matériau que pour le cas des NFs dopés-n. Le facteur 3.6 d'amplitude de signal entre les deux échantillons ne peut donc pas être expliqué par un volume 20% supérieur dans le cas des NFs non-dopés. En supposant que l'absorption par unité de volume est la même pour les deux échantillons, la mobilité des porteurs pour le cas des NFs dopés doit donc être moindre. Le comportement de  $|\Delta T_{\text{max}}|/T_0$  montré dans l'encadré de la figure 4.11 est linéaire en

---

4. La mobilité totale  $\mu$  est écrite comme la combinaison d'une mobilité indépendante de la fluence  $\mu_0$  et d'une mobilité dépendante de la fluence  $\mu_F \propto 1/F$ . Si la mobilité totale s'écrit  $1/\mu = 1/\mu_0 + 1/\mu_F$ , l'expression est retrouvée.

Fluence ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2/\text{impulsion}$ )	$\tau_1$ (ps)	$\tau_2$ (ps)	$a_1/a_2$
NFs non-dopés			
$F_0 = 360 \pm 60$	$3 \pm 1$	$10 \pm 1$	$0.3 \pm 0.1$
$F_0/2$	$3 \pm 1$	$9 \pm 2$	$0.5 \pm 0.1$
$F_0/4$	$2 \pm 1$	$8 \pm 2$	$0.6 \pm 0.1$
$F_0/10$	$4 \pm 1$		-
NFs dopés-n			
$F_0$	$1.4 \pm 0.5$	$16 \pm 10$	$3.7 \pm 0.5$
$F_0/1.25$	$1.3 \pm 0.3$	$25 \pm 15$	$3.7 \pm 0.7$
$F_0/2$	$1.1 \pm 0.4$	$37 \pm 20$	$3.7 \pm 0.5$
$F_0/4$	$0.6 \pm 0.2$	$21 \pm 15$	$5 \pm 2$

TABLEAU 4.1 – Paramètres de lissage de double exponentielle décroissante. Les paramètres fixes sont  $t_{0R}$ ,  $\tau_c$ , and  $a_R$ .

puissance. Le comportement différent du cas non-dopé s'explique en considérant la densité de porteurs initiale dans l'échantillon. Pour un niveau de dopage de l'ordre de  $4 \times 10^{18}$  porteurs/ $\text{cm}^3$ , l'injection de photoporteurs ne change pas significativement la courbure de bande.

Les courbes en traits pleins dans les deux figures sont des lissages à double exponentielles décroissantes :

$$\begin{aligned}
 \frac{|\Delta T(t)|}{T_0} &= f(t) + a_R \times f(t - t_{0R}) \\
 &\text{avec} \\
 f(t) &= \text{erfc}\left(\frac{-t}{\tau_c}\right) \times \left[ a_1 \times \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) \right. \\
 &\quad \left. + a_2 \times \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) \right]
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

Dans cette expression,  $\tau_1$  et  $\tau_2$  correspondent aux deux temps caractéristiques de décroissance du signal de POST tandis que le terme  $\tau_c$  correspond au temps de montée du signal. Les amplitudes  $a_1$  and  $a_2$  représentent les contributions de chaque terme de décroissance. La montée causée par la réflexion de la pompe optique sur la face arrière du substrat est prise en compte à l'aide d'une simple réplique du signal original. Cette réplique est décalée temporellement de  $t_{0R}$  et possède un facteur d'amplitude de  $a_R$ . Les lissages obtenus utilisent les paramètres fixes suivants :  $t_{0R} = 10.5$  ps,  $\tau_c = 0.37$  ps et  $a_R = 0.075$ . Les autres paramètres ajustables trouvés par lissage sont présentés au tableau 4.1.

Pour l'échantillon avec dopage, la dynamique des photoporteurs est dominée par une décroissance rapide associée au piégeage des trous en surface, ce qui est facilité par

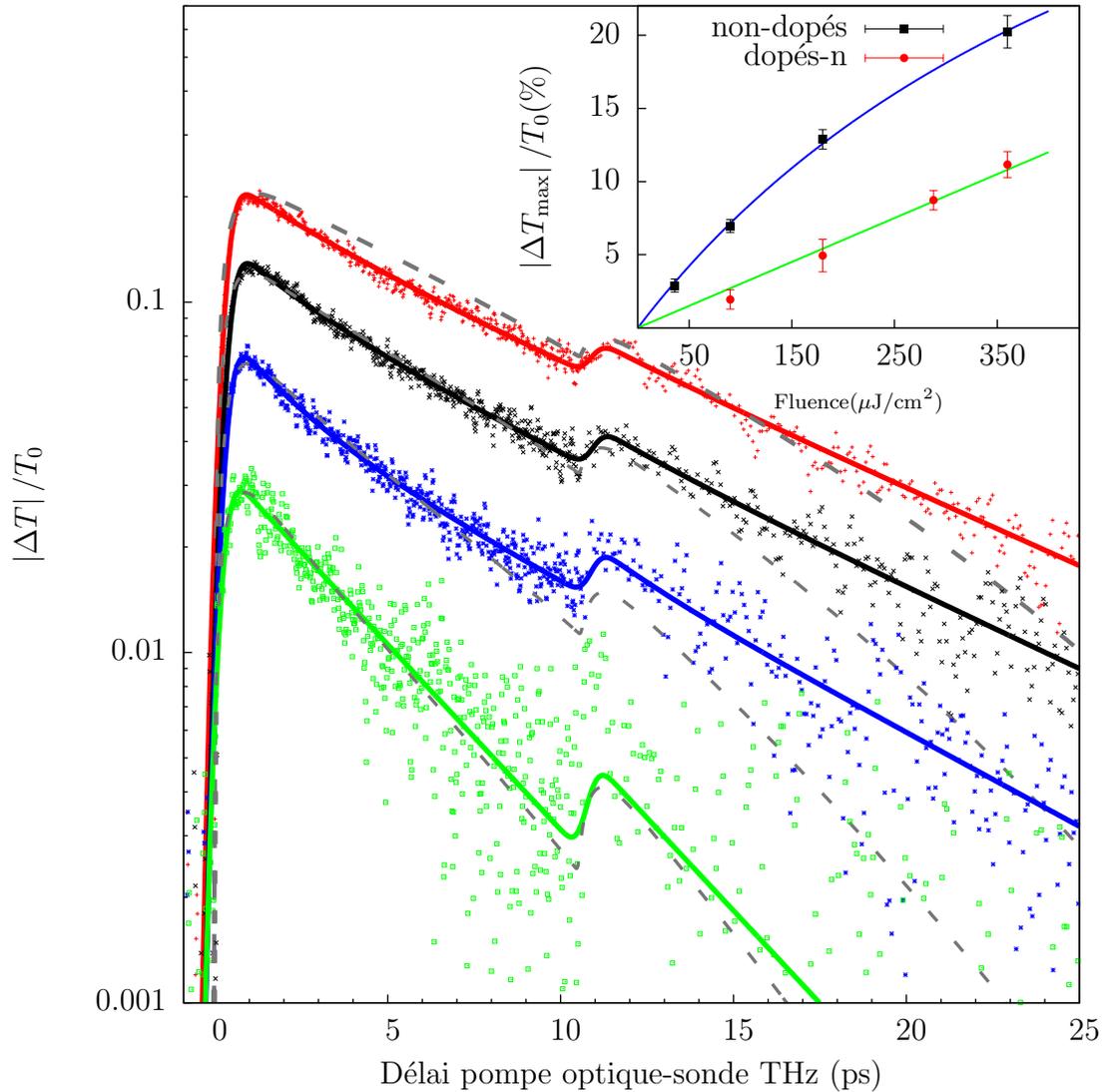


FIGURE 4.11 – Mesures POST sur NFs non-dopés pour différentes fluences. Le signal croît avec la fluence. Rouge :  $F_0 = 360\mu\text{J}/\text{cm}^2/\text{impulsion}$ , noir :  $F_0/2$ , bleu :  $F_0/4$ , et vert :  $F_0/10$ . Les lignes pleines correspondent à des lissages de doubles exponentielles décroissantes sauf pour  $F_0/10$  qui n'est faite qu'avec une exponentielle. Les lignes pointillées grises représentent des lissages avec le modèle de Jepsen et le préfacteur de saturation de mobilité expliqué dans le texte. L'encadré montre les valeurs maximales de signal en fonction de la fluence pour les 2 échantillons.

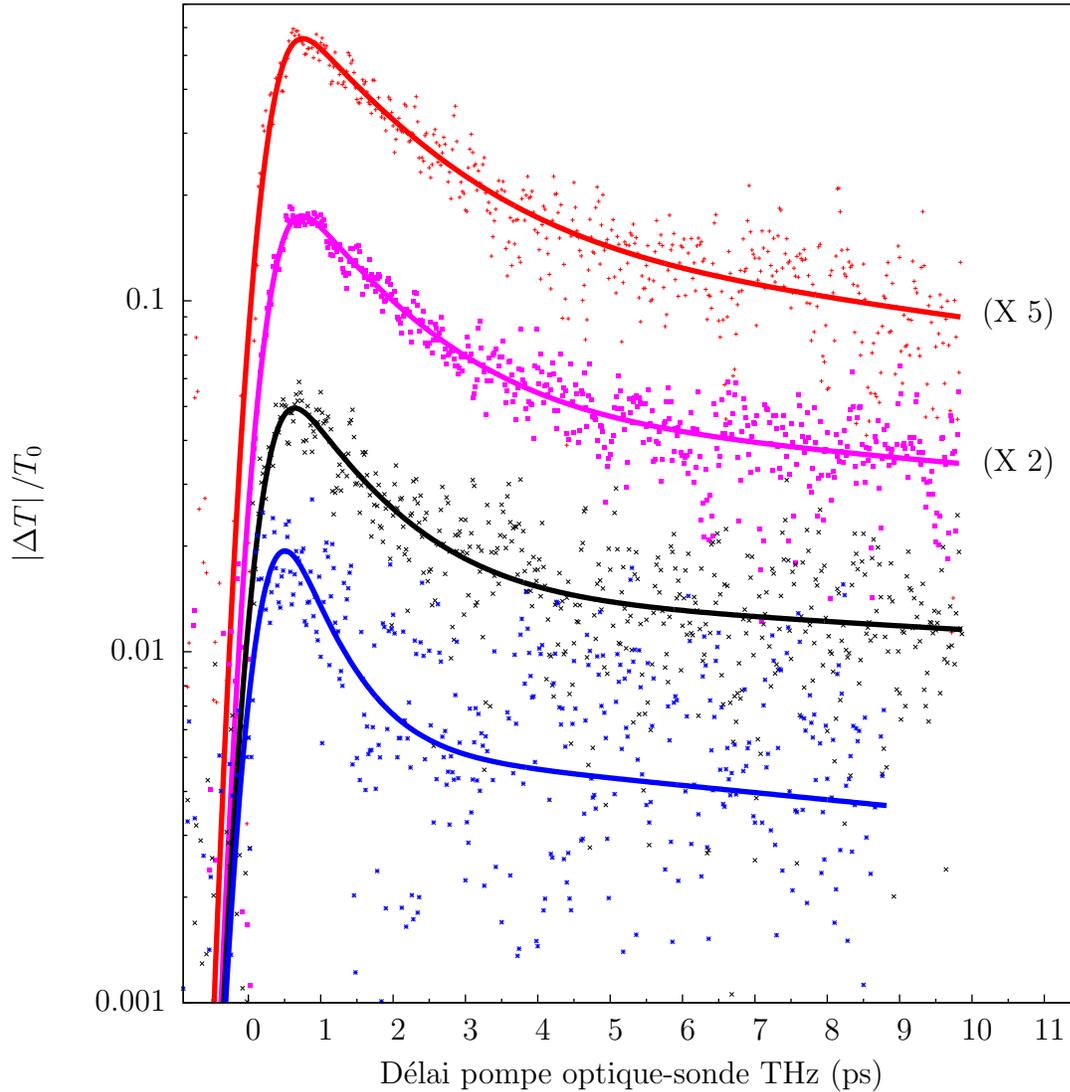


FIGURE 4.12 – Mesures POST sur NFs dopés-n pour différentes fluences. Le signal croît avec la fluence. Rouge :  $F_0 = 360 \mu\text{J}/\text{cm}^2/\text{impulsion}$ , magenta :  $4F_0/5$ , noir :  $F_0/2$  et bleu :  $F_0/4$ . Les lignes pleines correspondent à des lissages de doubles exponentielles décroissantes. Le maximum de transmission différentiel ne sature pas comme dans le cas des NFs non-dopés. La réflexion est absente des ces courbes puisque le bruit est trop important au-delà de 10 ps et que cette réflexion survient vers 10.5 ps.

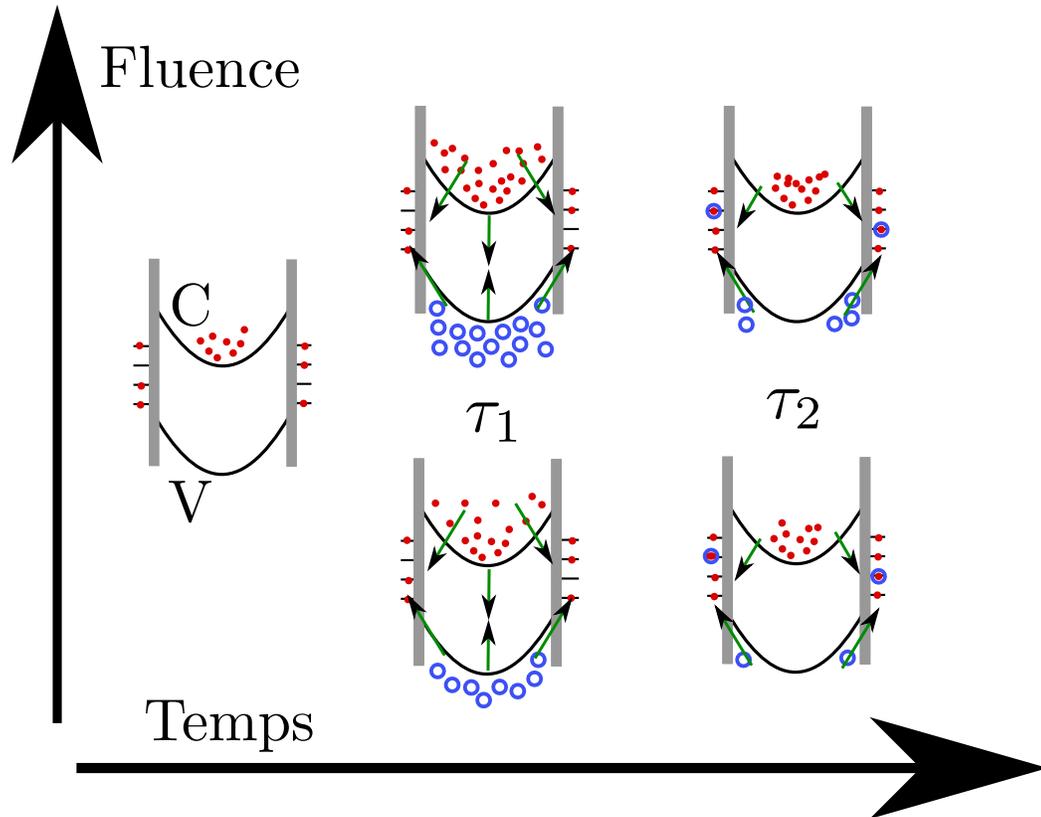


FIGURE 4.13 – Schéma de l’hypothèse sur la dynamique de recombinaison des photoporceurs dans les NFs dopés-n. La bande de conduction (C) et la bande de valance (V) sont spatialement courbées dans les NFs dont les bords sont représentés en gris. Les bandes, dans le cas dopés-n, sont courbées vers le bas au centre des NFs : les électrons sont repoussés au centre.

la courbure spatiale des bandes à proximité des bords<sup>5</sup>. Le temps court ( $\tau_1 \sim 1$  ps) est beaucoup plus faible que celui mesuré dans le silicium volumique [45]. Le temps de recombinaison plus long est de  $\sim 20$  ps doit être relié à la recombinaison des électrons restants au centre des NFs. Des grandes incertitudes sont trouvées pour cette valeur puisque le rapport signal/bruit est faible pour les plus longs délais. L’augmentation de la fluence fait augmenter légèrement  $\tau_1$  et le ratio  $a_1/a_2$  est constant. La dynamique des photoporceurs est donc indépendante de la fluence pour la gamme mesurée. Cela est attribué à la disparition rapide des trous dans tous les cas. La figure 4.13 présente un schéma de l’hypothèse avancée dans le cas de cet échantillon.

Pour l’échantillon de NFs non-dopés, la courbe à plus faible fluence est lissée avec

5. Pour un NF dopé-n, la courbure de bande provoquée par une capture des porteurs de charge à la surface est telle que les électrons sont repoussés et les trous attirés par la paroi du NF.

une simple exponentielle décroissante avec  $\tau \sim 4$  ps. Aux fluences plus élevées, la qualité des lissages s'améliore en utilisant une double exponentielle décroissante. La contribution du temps de décroissance plus long augmente avec la fluence et donc le temps de recombinaison effectif augmente également. Ces observations sont en contradictions avec celles de Seo et al. [34]. Leurs observations sur un seul NF indiquent que le temps de décroissance caractéristique de leur signal diminue lorsque la fluence ( $\sim 1 - 12 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ) augmente, ce qui est attribué à des processus de recombinaison Auger. La densité des porteurs dans leur cas est de l'ordre de  $10^{17} - 10^{18} \text{cm}^{-3}$ . Dans les figures 4.11 et 4.12, les observations peuvent être expliquées par un mécanisme de recombinaison dépendant du temps. Aux fluences plus faibles, la capture initiale des photoélectrons par les pièges présents en surface est rapidement suivie de la capture et recombinaison des trous. Une courbure de bande réduite et une saturation graduelle des pièges doit normalement se faire en augmentant la fluence. Ces effets ralentissent la recombinaison et le piègeage des photoporteurs. Le modèle à trois niveaux de Jepsen et al. (voir les équations 2.74), originalement utilisé pour modéliser la dynamique du silicium microcristallin, est utilisé pour lisser le signal de l'échantillon de NFs non-dopés. Les courbes en gris sur la figure représentent le résultat de ce lissage où le terme de mobilité doit être utilisé pour tenir compte de la saturation du maximum. Les quatre paramètres clés du lissage sont rappelés ici :  $\tau_r$  le temps de relaxation des porteurs en bas de bande,  $\tau_p$  le temps de piègeage pour les pièges non-comblés,  $\tau_{NF}$  le temps de recombinaison des porteurs dans le volume des NFs et  $R$ , le rapport entre le nombre de porteurs injectés à la fluence maximale et le nombre total de pièges disponibles. Le lissage se fait pour  $\tau_r = 0.37$  ps et  $\tau_p' = 4$  ps. Le préfacteur de mobilité est gardé constant dans le temps, les valeurs extraites dans l'encadré de la figure 4.11 sont utilisées. Les meilleurs lissages, dont ceux en gris pointillé dans la figure, sont obtenues pour  $\tau_{NF} = 10 \pm 1$  ps et un ratio  $R = 10 \pm 2$ . Une valeur de  $R > 1$  indique qu'il a suffisamment de photoporteurs pour saturer complètement les pièges en surface à la fluence maximale. Une estimation de la fraction de photoporteurs absorbés par les NFs (environ 10%) permet d'estimer une densité surfacique de pièges de  $\sim 6 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$  ce qui est en accord avec la valeur de  $\sim 1.7 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$  trouvée pour des NFs de Si non-passivés [68]. La figure 4.14 présente un schéma de l'hypothèse avancée dans le cas de cet échantillon.

Les deux types de photoporteurs contribuent au signal de POST dans cette expérience. Pour les NFs non-dopés, les résultats indiquent que ces deux types se recombinent en un temps caractéristique de  $\sim 4$  ps à faible fluence et jusqu'à  $\sim 10$  ps pour la fluence la plus élevée. Pour les NFs dopés-n, le ratio  $a_1/a_2$  de  $\sim 3.7$  indique qu'une importante fraction des photoporteurs injectés deviennent inactifs en un temps caractéristique de 1 ps. Différents mécanismes peuvent expliquer la décroissance plus rapide observée pour cet échantillon :

- Le dopage ajoute des centres de recombinaison non-radiatif.
- Les processus Auger sont plus favorables à forts dopages.
- La capture des porteurs par des pièges de surface est accélérée par le champ électrique présent dans la région de faible densité de charges près de la surface

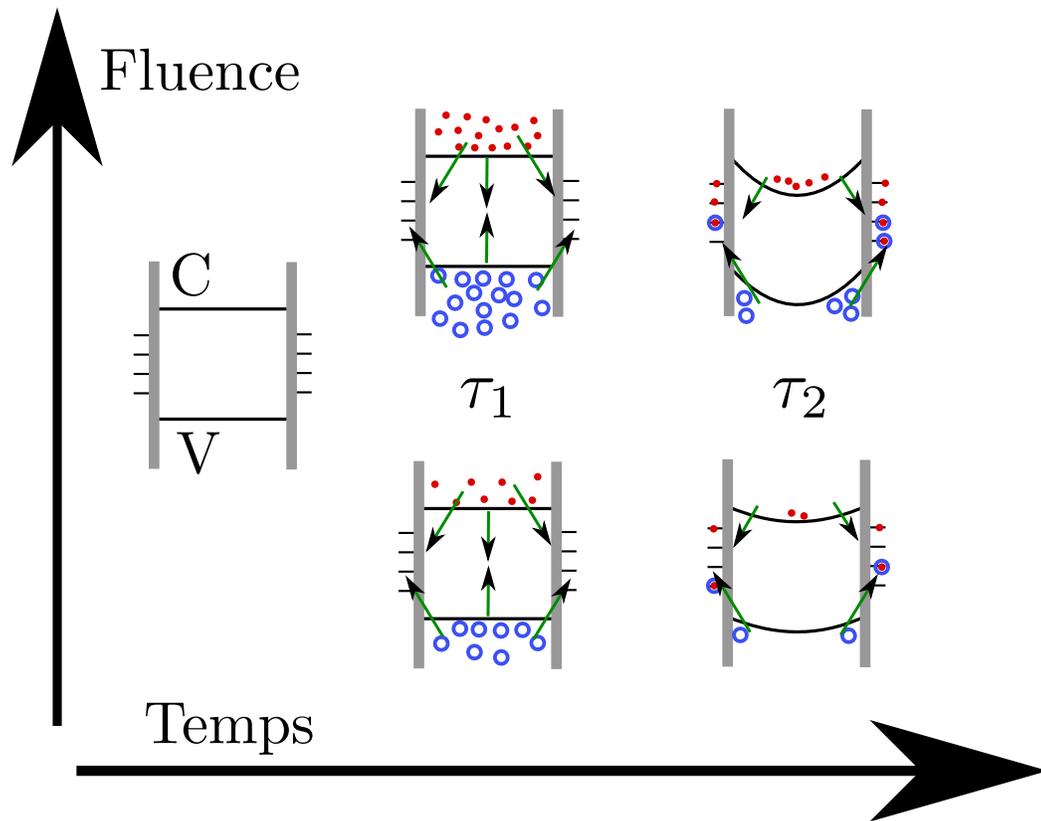


FIGURE 4.14 – Schéma de l’hypothèse sur la dynamique de recombinaison des photoporceurs dans les NFs non-dopés. La bande de conduction (C) et la bande de valence (V) sont spatialement courbées dans les NFs seulement suite à la capture de photoporceurs par les pièges en surface. Initialement, la courbure de bande est faible ou inexistante. La courbure de bande représentée ici suppose que les électrons diffusent plus rapidement vers les bords que les trous. Cela résulte donc en une courbure analogue au cas des NFs dopés-n : une courbure vers le bas.

des NFs.

Le temps de recombinaison plus long, avec une valeur typique de quelques dizaines de picosecondes est attribuée à la capture des électrons restants. Ceux-ci sont probablement confinés au centre du NF suite à la courbure de bande. Finalement, le maximum de transmission différentielle est réduit d'un facteur 3.6. pour une fluence de  $90 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  par impulsion. Ce résultat est possiblement dû à la dégradation de la mobilité par diffusion sur les dopants ionisés.

### 4.3.3 Photoconductivité

Une trace prise pour un délai pompe optique-sonde THz fixe permet d'extraire la photoconductivité en fréquence. Ces mesures sont faites sur les échantillons de NFs non-dopés et dopés-n pour 3 délais différents pour chaque échantillon. La fluence utilisée est  $F_0 = 360 \pm 60 \mu\text{J}/\text{cm}^2/\text{impulsion}$ . Les délais sont identifiés sur la figure 4.15 par les lettres *a*, *b* et *c*. Le délai auquel la trace de référence est prise est indiqué par un point pour un délai négatif. Une trace est prise pour les 4 points indiqués sur la figure et l'équation 2.56 est utilisée pour extraire la photoconductivité complexe. Cette équation suppose la transmission dans une couche homogène ce qui n'est pas le cas avec les échantillons mesurés.

La photoconductivité de l'échantillon non-dopés pour différents délais est présentée à la figure 4.16. La conductivité réelle extraite est de l'ordre du S/cm et augmente légèrement avec la fréquence. La conductivité imaginaire est négative à basses fréquences et croise zéro vers 2 THz. La photoconductivité diminue lorsque le délai pompe optique-sonde THz augmente. Les traits pleins et pointillés représente les lissages de la partie réelle et de la partie imaginaire respectivement. Le lissage utilisé est une somme d'un terme de Drude et d'un terme de Drude-plasmon [54]. Les deux termes partagent le même  $\tau$  lors des calculs. Les lissages sont le résultat d'une estimation manuelle des paramètres et d'une optimisation par routine numérique. La forme relativement plate des données permet de lisser sur de grandes plages de paramètres. Le  $\tau$  extrait passe de 0.02 à 0.03 ps de *a* à *c*. Cela signifie que le temps entre deux collisions augmente légèrement lorsque le nombre de photoporteurs diminue. L'ordre de grandeur trouvé est cohérent avec ce qui est observé pour des NFs de Si fabriqués par gravure chimique [60]. La fréquence de résonance plasmon  $\omega_0$  diminue de 2.9 à 2.1 THz de *a* à *c*. Cette diminution est également observée par Tang et al. [60] dans des NFs de Si et par Joyce et al. [52] pour des NFs de InP. Les auteurs expliquent ce comportement comme découlant directement du modèle de résonance plasmon : un plus grand nombre de porteurs augmente la fréquence de résonance. L'ordre de grandeur de la photoconductivité concorde avec celui de la conductivité mesuré pour des NFs de Si [61]. C'est également du même ordre de grandeur que ce qui est mesuré sur des NFs de ZnO [58] pour une fluence environ 5 fois plus faible, la mobilité est inférieure d'un facteur 2 dans le silicium. La géométrie des échantillons est également différente du cas étudié ici. La photoconductivité de NFs de GaAs est estimée de l'ordre d'une dizaine de S/cm pour une fluence 3 fois plus élevée. Les NFs de GaN

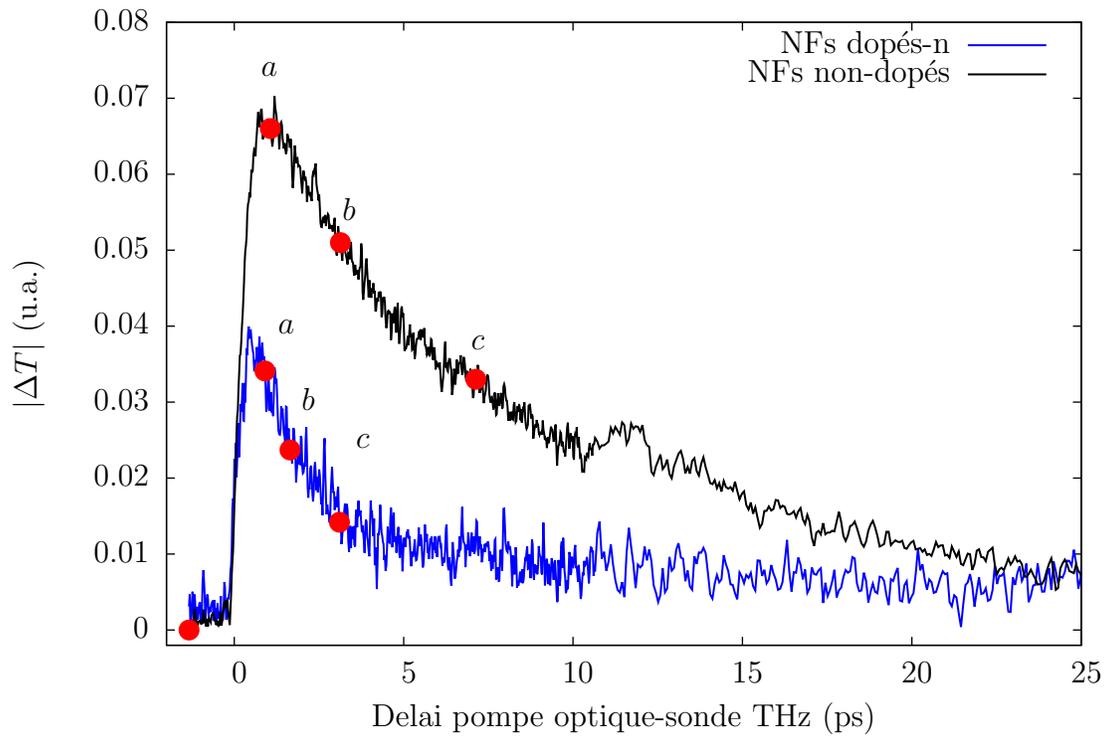


FIGURE 4.15 – Courbes de POST mesurées à une fluence de  $F_0 = 360 \pm 60 \mu\text{J}/\text{cm}^2/\text{impulsion}$  pour les NFs non-dopés et dopés-n. Les points indiquent les délais pour lesquels les traces sont prises. La photoconductivité est extraite pour chaque point identifié par une lettre.

présentent cependant, pour une fluence environ 30 fois plus faible, une photoconductivité deux ordres de grandeur supérieure à ce qui est trouvé ici [53]. Une estimation de la mobilité,  $\mu$ , peut se faire en considérant  $\mu = q\tau/m^*$  où  $q$  est la charge électronique et  $m^*$  est la masse effective dans le matériau. Ce calcul donne une mobilité de 150-200 cm<sup>2</sup>/Vs, un ordre de grandeur inférieur à la valeur volumique. Le tableau 1.1 montre qu'il n'est pas rare de mesurer des valeurs en deça de la valeur volumique dans des systèmes de NFs de Si. La présence de défauts cristallins ou d'Au et les effets de bords expliquent cette baisse de mobilité. Le modèle simpliste utilisé pour extraire la photoconductivité est peut-être à l'origine de certaines déformations dans la photoconductivité extraite mais les lissages effectués montrent un accord avec la littérature.

La photoconductivité de l'échantillon dopés-n pour différents délais est présentée à la figure 4.17. La conductivité réelle extraite est de l'ordre du S/cm et augmente légèrement avec la fréquence. La conductivité imaginaire est négative et plate en fréquence. La photoconductivité diminue lorsque le délai pompe optique-sonde THz augmente. La photoconductivité pour le cas dopés-n est inférieure à ce qui est trouvé pour les NFs non-dopés. Cela suggère une mobilité qui diminue avec le dopage ce qui est habituellement observé vu l'augmentation du nombre de collisions avec les dopants. Cela est confirmé par un calcul de mobilité faisant intervenir la valeur  $\tau$  extraite par lissage. La valeur est de 0.01-0.02 ps pour les 3 délais mesurés ce qui donne une mobilité de 75-150 cm<sup>2</sup>/Vs. La fréquence plasmon,  $\omega_0$ , diminue de 4.1 à 3.1 THz en passant du délai *a* à *c*. Cette tendance est expliquée de la même façon que pour le cas de NFs non-dopés. La fréquence plasmon plus élevée que dans le cas non-dopé signifie qu'il y a plus de porteurs dans cet échantillon ce qui est attendu vu le dopage effectué sur celui-ci. Une estimation du nombre de porteurs supplémentaire nécessaire pour provoquer un tel changement de  $\omega_0$  [54] donne un facteur 1.5-2 par rapport à l'échantillon de NFs non-dopés. C'est donc dire que le niveau de dopage est de l'ordre du nombre de photoporteurs injectés dans le mode Drude-plasmon. La comparaison de photoconductivité permet donc d'estimer la mobilité des photoporteurs et les variations dans le nombre de porteurs injectés.

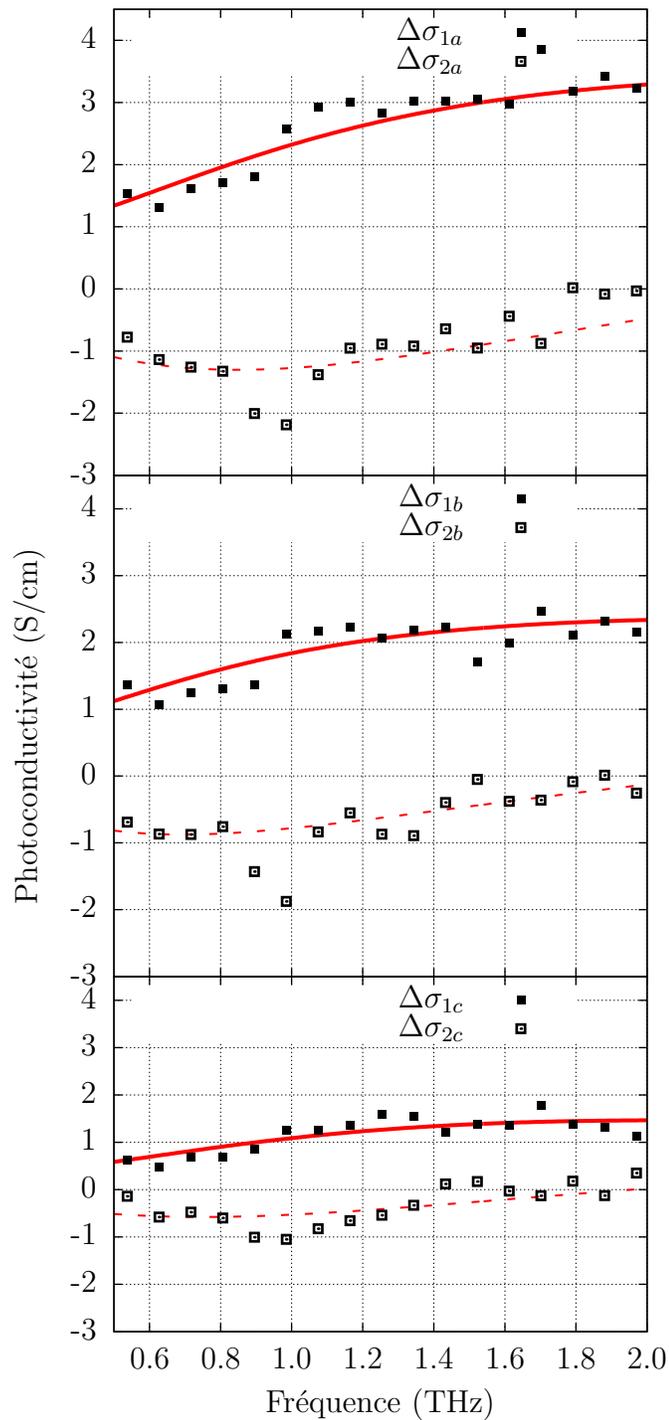


FIGURE 4.16 – Photoconductivité des NFs non-dopés pour 3 délais pompe optique-sonde THz différents. La notation  $a$ ,  $b$  et  $c$  fait référence à la figure 4.15. Les points indiquent les valeurs extraites pour la photoconductivité réelle et imaginaire. Les traits pleins et pointillés désignent les lissages pour les parties réelle et imaginaire respectivement. Le lissage est fait avec une somme de modèle de Drude et de Drude-plasmon. Le temps caractéristique  $\tau$  extrait est de 0.02, 0.02 et 0.03 ps pour les cas  $a$ ,  $b$  et  $c$  respectivement.

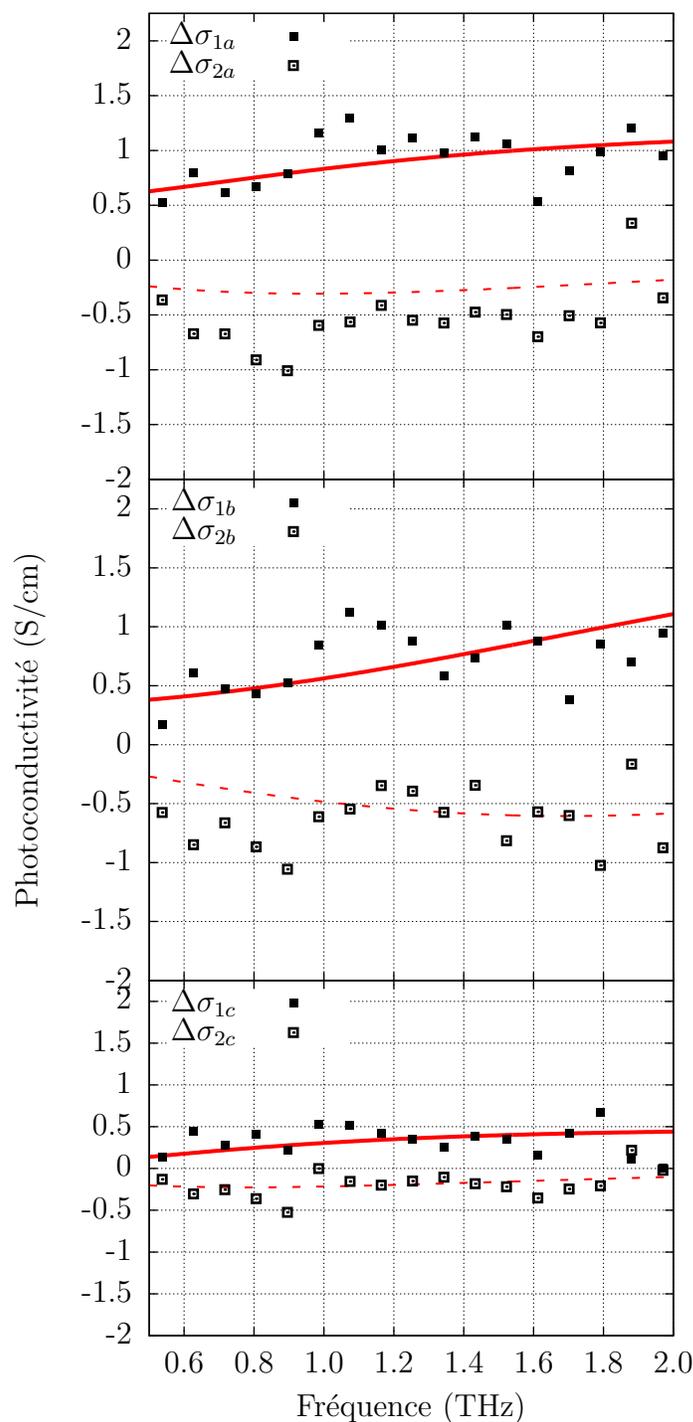


FIGURE 4.17 – Photoconductivité des NFs non-dopés pour 3 délais pompe optique-sonde THz différents. La notation  $a$ ,  $b$  et  $c$  fait référence à la figure 4.15. Les points indiquent les valeurs extraites pour la photoconductivité réelle et imaginaire. Les traits pleins et pointillés désignent les lissages pour les parties réelle et imaginaire respectivement. Le lissage est fait avec une somme de modèle de Drude et de Drude-plasmon. Le temps caractéristique  $\tau$  extrait est de 0.01, 0.02 et 0.01 ps pour les cas  $a$ ,  $b$  et  $c$  respectivement.

# Chapitre 5

## Conclusion

Les résultats présentés dans ce mémoire jettent les bases de la caractérisation des NFs de Si par spectroscopie THz. La possibilité d'extraire un signal sur des nanofils de silicium est confirmée et les conditions nécessaires pour l'obtenir, tant au niveau des échantillons que des réglages du montage, sont identifiées. Un facteur de remplissage surfacique supérieur à 80% est insuffisant dans le cas des NFs non-dopés, mais suffisant pour des NFs dopés-n, pour obtenir une signature claire d'absorption par les porteurs dans les traces THz. En ce qui concerne la photoconductivité, une fluence de l'ordre de 300  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ /impulsion permet de mesurer un changement clair d'absorption sur ces mêmes échantillons. De futures mesures sur des échantillons avec une plus faible densité de NFs, s'ils sont alignés par exemple, nécessiteront donc l'utilisation d'une fluence plus importante pour conserver un rapport signal/bruit semblable à celui présenté dans ce mémoire.

L'absorption THz des porteurs dans les nanofils dopés-n a été mesurée, mais l'extraction de la conductivité des NFs dopés-n par spectroscopie dans le domaine temporel n'a pas été possible avec les modèles de transmissions classiques. L'amélioration du rapport signal sur bruit ou l'utilisation d'un modèle de transmission spécifique aux couches de NFs pourrait possiblement corriger ce manque. Un signal net a cependant été mesuré, ce qui prouve que les conditions expérimentales utilisées ici sont suffisantes pour caractériser une série d'échantillon avec différents dopages.

La technique de détection différentielle a été testée sur un échantillon de NFs dopés-n. Cette méthode doit théoriquement permettre de diminuer le bruit dans les mesures. Les résultats confirment la possibilité d'obtenir des données avec cette méthode, qui sont semblables à la méthode classique et ce, avec un temps d'acquisition des données plus faible. La différence d'absorption entre 2 échantillons mesurée avec la méthode différentielle semble moins bruitée. Il reste à démontrer que ce signal d'absorption n'est pas déformé durant l'acquisition. La concordance imparfaite entre la méthode d'acquisition classique et la méthode différentielle indique que des améliorations sont nécessaires. Par exemple, l'utilisation d'un substrat contenant à la fois la référence et l'échantillon pourrait

grandement améliorer la fiabilité du signal. Si ces défis sont surmontés, la détection différentielle améliorera la qualité des données de spectroscopie THz. Des mesures moins bruitées pourraient possiblement permettre d'obtenir la conductivité des porteurs dans des NFs dopés-n.

Afin d'augmenter l'absorption de la sonde THz, des photoporteurs ont été ajoutés dans les systèmes de NFs. Un signal est mesuré pour des NFs alignés et non-alignés dans le cas non-dopés. Les mesures sur NFs alignés permettent d'observer une anisotropie d'absorption de la pompe à 800 nm et dans la sonde THz. Cette anisotropie laisse supposer que même dans le cas des NFs non-alignés, la population des NFs sondés par pompe optique et sonde térahertz est limitée aux nanofils colinéaires avec les polarisations de pompe et de sonde. L'absorption THz des photoporteurs dans les NFs non-dopés est supérieure à celle dans les NFs dopés-n. Un temps de recombinaison caractéristique des photoporteurs de l'ordre de 10 ps est mesuré et la décroissance s'avère plus lente dans le cas des NFs dopés-n pour lesquels 70% des photoporteurs se recombinaison en environ 2 ps. Des observations de la recombinaison en fonction de la fluence permettent de formuler des hypothèses reposant sur la courbure spatiale des bandes de conduction et de valence, qui peuvent expliquer la dynamique des porteurs dans ces nanostructures. La photoconductivité pour les deux échantillons est également estimée. Celle-ci est de l'ordre du S/cm dans les deux cas. Le comportement de la photoconductivité en fréquence est lissé par un terme de type Drude combiné à un terme de type Drude-plasmon. Les valeurs extraites pour ces lissages indiquent que la fréquence plasma augmente avec la densité de porteurs et que la mobilité diminue de moitié pour les NFs dopés-n de Si. Les mesures de pompe optique-sonde térahertz pourraient être améliorées par l'utilisation d'une source laser plus puissante. Le modèle utilisé pour l'extraction de la photoconductivité pourrait également être modifié pour mieux refléter l'échantillon mesuré. En effet, à moins d'élaborer une solide justification pour appuyer l'utilisation d'un modèle de transmission de type couche mince pour des NFs, l'analyse reste affaiblie par l'absence d'un modèle adéquat. Une réflexion du côté d'une théorie du milieu effectif pourrait apporter certaines réponses à ce sujet.

Maintenant que ces travaux ont prouvé que la spectroscopie THz est en mesure de caractériser les nanofils, une étude systématique de ceux-ci permettraient de tirer des conclusions plus précises sur les mécanismes de transport en jeu. Les deux principaux traitements sur les NFs susceptibles de modifier le transport sont le dopage et la passivation de la surface.

La caractérisation d'une plage de dopages différents peut être faite pour différents flux de dopants lors de la croissance des nanofils dans la chambre de déposition. Différents types de dopants peuvent également être incorporés afin d'obtenir des dopages aux électrons et aux trous.

L'effet de la passivation n'a pas été exploré dans ces travaux puisque le traitement est incompatible avec le substrat de quartz utilisé. Le choix du quartz dans ce projet

s'explique par la trop grande absorption des substrats de Si normalement utilisés pour la croissance de NFs. L'ordre de grandeur de cette absorption devrait être mesuré et des substrats de Si HR testés en croissance afin d'explorer cette avenue de caractérisation sans quartz. Si toutefois cela s'avère impossible, les mesures montrent malgré tout que des NFs non-dopés alignés sont mesurables si des photoporteurs sont ajoutés. La croissance sur substrat de Si des NFs, comme cela se fait normalement, suivie d'une passivation et d'un alignement des NFs sur quartz permettrait de contourner le problème et de faire une étude en fonction du type de passivation des NFs.

Des mesures plus variées sur des systèmes de NFs permettront également de vérifier si les modèles théoriques utilisés dans ces travaux sont réellement adéquats au lissage et à l'explication des nouvelles données.

En dehors des ces études de plus grande envergure, d'autres précautions expérimentales permettraient d'augmenter la certitude des résultats de spectroscopie THz. Premièrement, les mesures avec contacts électriques aux bornes de NFs de Si sont complémentaires aux mesures THz. Il serait possible, pour chaque croissance de NFs, d'utiliser deux substrats pour la caractérisation électrique et la spectroscopie THz en parallèle. Deuxièmement, l'étude de la variation des mesures entre échantillons nominalelement identiques, donc issus de la même croissance, devraient être faite afin de vérifier la généralité des résultats pour un échantillon donné. Dans un troisième temps, une mesure d'absorption THz d'or démouillé sur le substrat de croissance permettrait de vérifier si l'absorption est effectivement négligeable pour les gouttelettes. S'il s'avère que la signature est tout de même présente, les stratégies de mesure de NFs passivés mentionnées précédemment seraient utiles pour palier ce problème.

La caractérisation des échantillons pourrait également être améliorée. L'estimation de la densité de NFs serait facilitée en comparant des images MEB à trois stades de croissance différents. Une comparaison d'images MEB d'Au démouillé, de NFs très courts et de NFs plus longs permettrait, pour des conditions de croissances identiques, de relier plus précisément la densité de NFs observée post-croissance à la valeur réelle.

Ce projet a permis de démontrer qu'il est possible d'utiliser la spectroscopie térahertz pour caractériser les propriétés de conduction du silicium sous forme de nanofils en plus de préparer le terrain et d'orienter les mesures pour l'avenir. Les mesures sans contact sur le substrat de croissance des NFs présentent certainement un attrait expérimental et sont appelées à jouer un rôle important dans la caractérisation d'un ensemble de nanofils.



# Annexe A

## Erreurs et incertitudes

Le grand nombre d'étapes nécessaires à l'obtention des mesures résulte forcément en une accumulation du nombre d'erreurs potentielles. Les sources d'erreurs et l'incertitude des mesures sont brièvement abordées dans cette annexe.

### Spectroscopie THz dans le domaine temporel

De la source laser dont la puissance de sortie et la direction de pointé varient dans le temps jusqu'au problème d'alignement d'échantillon lors de la mesure : plusieurs facteurs augmentent l'incertitude sur les constantes optiques ultimement extraites. L'article de Withayachumnankul et al. [90] présente un survol de la littérature sur le sujet des sources de bruit dans les montages de spectroscopie THz. Un calcul de l'influence de ces sources de bruits sur les constantes optiques extraites est ensuite présenté.

La prise en compte de tous les phénomènes affectant la mesure nécessite une caractérisation exhaustive du montage expérimental ainsi qu'une étude de l'impact des erreurs de manipulation pour chaque échantillon mesuré. À défaut d'entreprendre cette étude, la méthode employée dans le cadre de ce projet est plus simple et se base sur une observation faite à maintes reprises lors des manipulations.

Le calcul de l'incertitude sur les quantités optiques extraites se fait simplement en traitant les données en double, pour des traces références nominalelement identiques. Pour un échantillon donné, une trace référence est prise, puis une trace échantillon et une seconde trace référence. Celle-ci présente normalement quelques variations par rapport à la première. En traitant la trace échantillon avec chacune des traces référence, les quantités optiques obtenues présenteront une légère variation. Cette variation est considérée comme étant l'ordre de grandeur total de l'incertitude. La mesure affichée est donc la moyenne des deux traces et l'incertitude est l'écart entre les deux. Il est possible d'utiliser l'approche du double traitement en insérant manuellement des variations sur, par exemple, l'épaisseur de l'échantillon dans le calcul advenant qu'une incertitude substantielle existe pour cette valeur. Cette technique est imprécise mais permet néanmoins de donner une idée de l'ordre de grandeur de l'incertitude et constitue à ce titre un compromis avec

une caractérisation complète du système.

## Spectroscopie THz résolue en temps

Le montage expérimental utilisée pour cette expérience utilise une étape d'amplification laser supplémentaire par rapport à la spectroscopie THz dans le domaine temporel. Toutes les fluctuations affectant cette dernière sont aussi susceptibles d'introduire des erreurs dans une expérience de spectroscopie THz résolue en temps. La source de bruit la plus importante identifiée durant les manipulations est la fluctuation de la puissance en sortie de l'amplificateur laser. Cette fluctuation rapide, de l'ordre de la seconde, augmente durant la séance de manipulation ce qui est probablement dû à un effet d'échauffement. Une façon simple de réduire ce bruit est d'augmenter la constante de temps sur l'amplificateur synchrone. Lors de l'extraction des temps de dynamique des porteurs, l'évaluation de la qualité et de l'incertitude sur les lissages est faite visuellement. Un calcul de lissage est fait pour chaque courbe en fixant tous les paramètres sauf un qui est varié afin de déterminer sa plage d'incertitude.

# Annexe B

## Estimation de la densité de nanofils

La densité de nanofils crus sur quartz est difficile à estimer avec des images MEB : un comptage direct est laborieux et ne permet pas de compter tous les nanofils puisque certaines orientations seront invisibles, peu importe l'orientation par rapport au substrat. Une autre possibilité est d'imager le substrat à la base des nanofils, mais cela n'est possible que pour de faibles densités comme à la figure B.1. Cette opération n'a pas été possible pour le cas intrinsèque et sous-estime la densité. Une autre possibilité est d'utiliser une image à incidence normale et d'y compter le nombre de fils dans une zone délimitée, mais cela peut être difficile lorsque les fils s'entre-croisent de ne pas doubler le compte pour les fils dont on ne voit que les extrémités. Une approche possible est de délimiter un carré un peu plus grand que la longueur typique des NFs sur une image et de compter les croisements de NFs avec les bords du carré pour avoir une estimation de leur nombre à l'intérieur de la surface. Cette technique est présentée aux figures B.2 et B.3 pour les NFs intrinsèques et dopés-n respectivement. Comme toutes les autres approches, celle-ci ne peut compter les fils verticaux, mais il est plus facile de distinguer des croisements que des fils entiers.

L'approche précédente comporte cependant le problème suivant : on ne distingue pas les fils dont la base est à l'intérieur de ceux dont la base est à l'extérieur du carré choisis, ce qui signifie que cette technique surestime la densité. Pour pallier ce problème, une autre approche d'estimation de densité est utilisée. L'idée derrière cette approche est de convertir la densité linéique, croisement des NFs sur une ligne, en densité surfacique. On suppose que

- Toutes les directions de croissance d'un nanofil sont équiprobables.
- L'image MEB est prise à incidence normale avec le substrat.
- Les nanofils ayant poussé à la verticale ne peuvent être comptés.

Soit  $l$  la longueur moyenne de la composante dans le plan du substrat des nanofils présents dans l'image MEB. Si on considère un point de nucléation de nanofil à une distance minimale  $x$  d'un trait arbitraire comme à la figure B.4, quelle est la probabilité que ce dernier produise un nanofil croisant le trait ? Puisque toutes les directions de croissance sont équiprobables, la plage d'angles qui donnent un point d'intersection avec le trait,

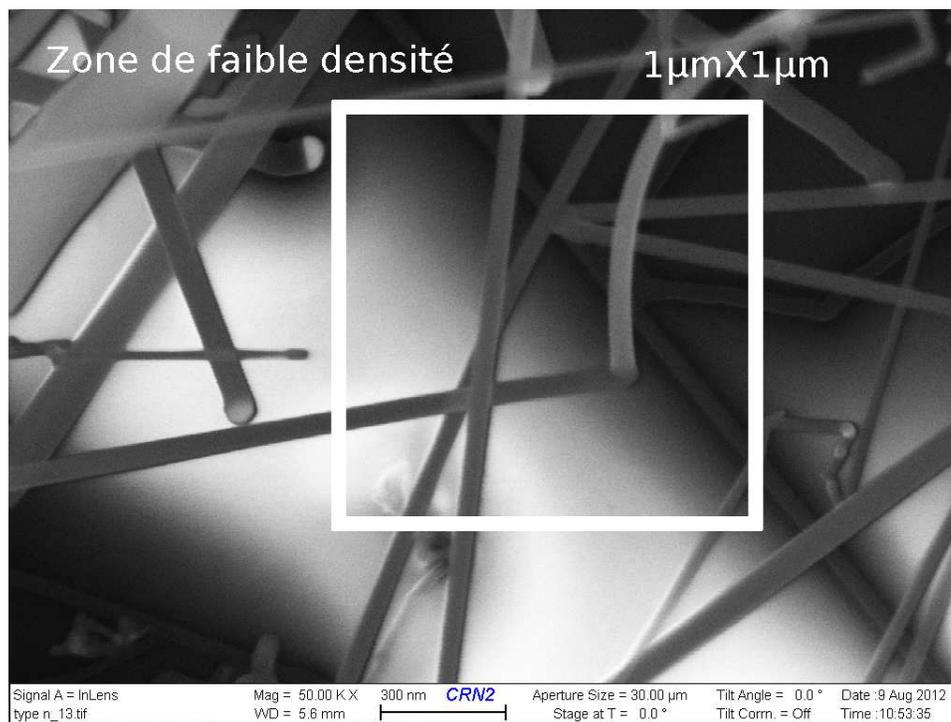


FIGURE B.1 – Image MEB sur le substrat de NFs dopés n d'une zone de faible densité où il est possible de distinguer la base des NFs.

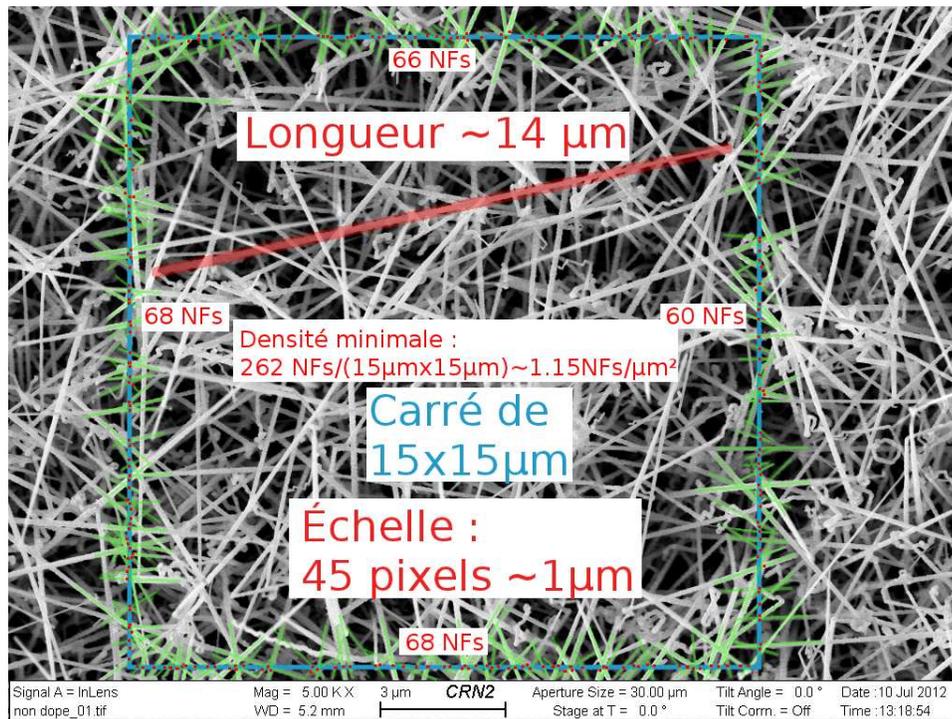


FIGURE B.2 – Estimation de la densité de NFs avec la méthode du croisement sur le carré pour le cas intrinsèque. Le compte des croisements est inscrit sur chaque côté du carré.

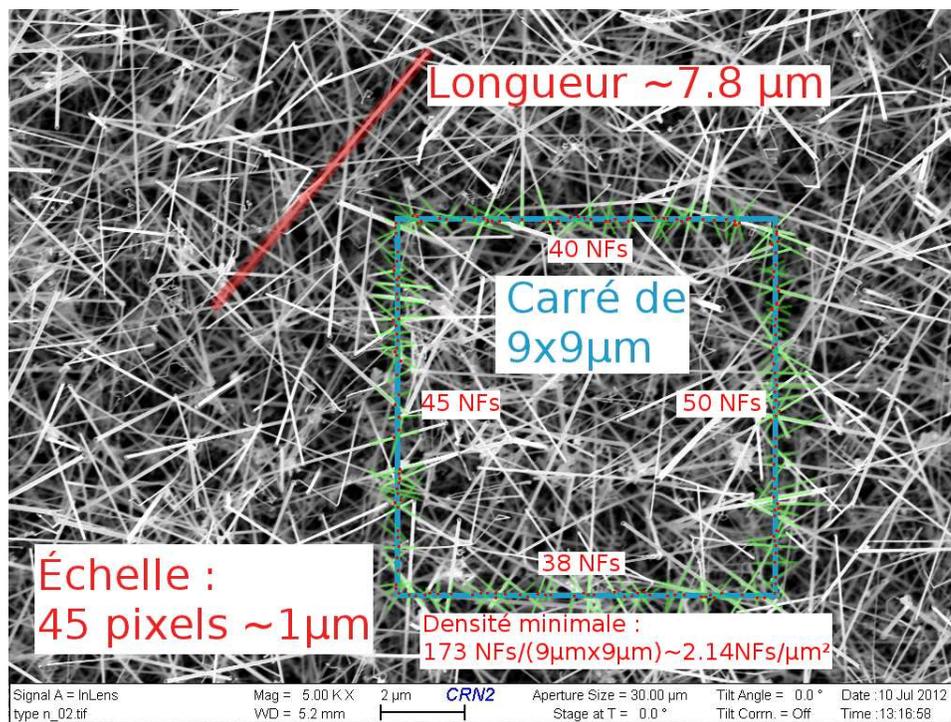


FIGURE B.3 – Estimation de la densité de NFs avec la méthode du croisement sur le carré pour le cas dopé n. Le compte des croisements est inscrit sur chaque côté du carré.

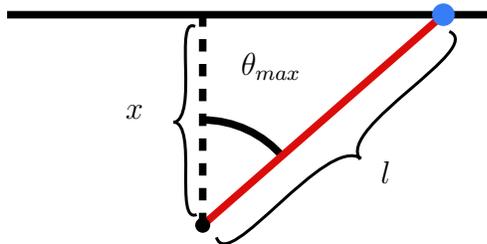


FIGURE B.4 – Point à une distance  $x$  d’un trait.

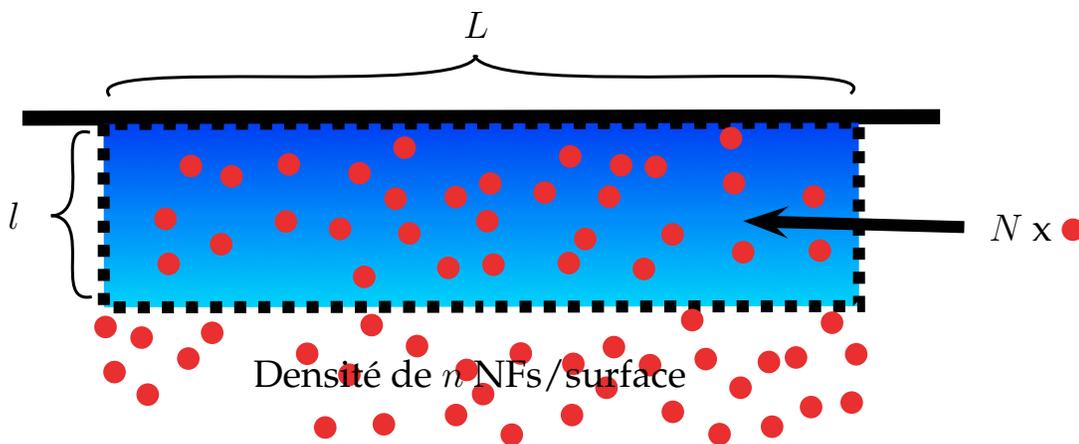


FIGURE B.5 – Bordure le long d’un trait d’où certains NFs peuvent croiser ce dernier.

pour une projection de longueur  $l$ , s’exprime en considérant le triangle rectangle formé par  $x$  et  $l$ .

Comme montré dans la figure, les angles de  $-\theta_{max}$  à  $\theta_{max}$  sur une possibilité de  $2\pi$  radians donnent un croisement de telle sorte que la contribution de probabilité de croisement,  $c(x)$ , d’un point de nucléation de nanofil à une distance  $x$  d’un trait s’écrit

$$c(x) = \frac{1}{\pi} \arccos(x/l) \tag{B.1}$$

Cette fonction indique que pour un point collé sur la ligne, la probabilité de croisement est de 0,5 et qu’elle est nulle pour  $x > l$ .

On cherche à connaître la densité surfacique,  $n$ , de points de nucléation de nanofils. Un trait arbitraire de longueur  $L$  est tracé dans l’image SEM comme représenté à la figure B.5.

Toute la zone d’épaisseur  $l$  en bordure du trait peut contribuer à un croisement d’un nanofil sur le trait. On sait que le nombre de points de nucléation dans la bordure du trait est de  $N$  où

$$N = nL \quad (\text{B.2})$$

Pour trouver combien de ces points,  $N'$ , formeront un nanofil qui croisera le trait, on intègre la probabilité de croisement  $c(x)$  sur tous les sites dans la bordure :

$$N' = \int_0^l nL c(x) dx \quad (\text{B.3})$$

$$N' = \frac{nL}{\pi} \int_0^l \arccos(x/l) dx \quad (\text{B.4})$$

$$N' = \frac{nLl}{\pi} \quad (\text{B.5})$$

Ce résultat suggère que si un trait de longueur  $L$  est tracé dans l'image SEM et que la longueur  $l$  est connue, il suffit de compter le nombre de nanofils  $N'$  qui croisent ce trait pour connaître la densité surfacique. Il faut prendre en compte la contribution des points de nucléation de chaque côté du trait si bien que la densité surfacique s'écrit

$$n = \frac{\pi N'}{2Ll} \quad (\text{B.6})$$

La contribution des nanofils provenant des extrémités du trait n'est pas prise en compte ici. En utilisant les données de croisement sur le carré dans les figures B.2 et B.3 et en estimant la projection moyenne des NFs à 10 et 6  $\mu\text{m}$  pour les cas intrinsèque et dopés n respectivement, les densités calculées sont de 0,7 et 1,3 NFs/ $\mu\text{m}^2$ . Cette approche donne une légère sous-estimation puisque les NFs verticaux ne sont pas inclus. La méthode du carré et cette méthode peuvent être utilisées comme borne supérieure et inférieure de densité respectivement. Selon cette approche, l'échantillon de nanofils intrinsèques contient 0,7 à 1,2 NFs/ $\mu\text{m}^2$  et celui dopé n à une densité de 1,3 à 2,1 NFs/ $\mu\text{m}^2$ .

# Annexe C

## Détection électro-optique

Il existe deux catégories principales de techniques de détection térahertz : les antennes photoconductrices et la détection électro-optique. Ce sont les mêmes deux catégories de techniques de génération de térahertz mais utilisées à l'inverse, pour la détection.

Par exemple, les antennes photoconductrices accélèrent les porteurs de charges créés en surface d'un substrat semiconducteur par un faisceau laser pour générer du rayonnement THz. Pour utiliser ce principe en détection, les porteurs de charges sont créés par le faisceau laser, accélérés par le rayonnement THz et collectés par les antennes qui fournissent le signal.

Dans le cas des cristaux électro-optiques, la rectification d'une impulsion laser dans un tel cristal exploite un effet non-linéaire pour générer du rayonnement THz. La détection utilise l'influence de l'effet Pockels sur la polarisation d'une impulsion laser pour mesurer le champ électrique THz traversant le cristal.

La détection électro-optique nécessite donc que deux impulsions électromagnétiques soient présents en même temps dans un cristal : une impulsion térahertz et une impulsion sonde, souvent dans le domaine visible. L'impulsion térahertz induit l'effet Pockels qui affecte la polarisation de l'impulsion sonde traversant le cristal : c'est la perturbation de l'impulsion sonde qui est mesurée. Puisque c'est deux impulsions sont polarisés linéairement en entrée du cristal, il doit exister une orientation relative des ces deux impulsions entre eux et par rapport aux axes du cristal qui maximise le signal. Pour déterminer ces angles, il faut considérer le problème en deux étapes :

- L'optimisation de l'effet Pockels : orientation du THz par rapport au cristal
- L'optimisation de la perturbation de l'impulsion sonde : orientation de la sonde par rapport au THz

Le développement qui suit est appliqué au cristal de ZnTe utilisé au laboratoire et couramment utilisé en détection THz pour ses propriétés électro-optiques avantageuses [1]. Le traitement simplifié de l'effet Pockels dans un cristal est tiré de la section 20.2 de [2] et l'analyse de la polarisation de la sonde utilise les conventions de la section 6.1 du même ouvrage.

Le cristal de ZnTe est de structure cubique et appartient à la famille  $\bar{4}3m$  dans la

notation Hermann-Mauguin. La figure C.1 montre que la base du cristal a 2 atomes, Zn et Te, qui sont disposés en deux structures cubiques face centrées décalées par un vecteur :  $\vec{v} = \hat{x}/4 + \hat{y}/4 + \hat{z}/4$ . Pour l'utilisation en détection du ZnTe, la face d'entrée des faisceaux sonde et THz est perpendiculaire au plan cristallographique (110).

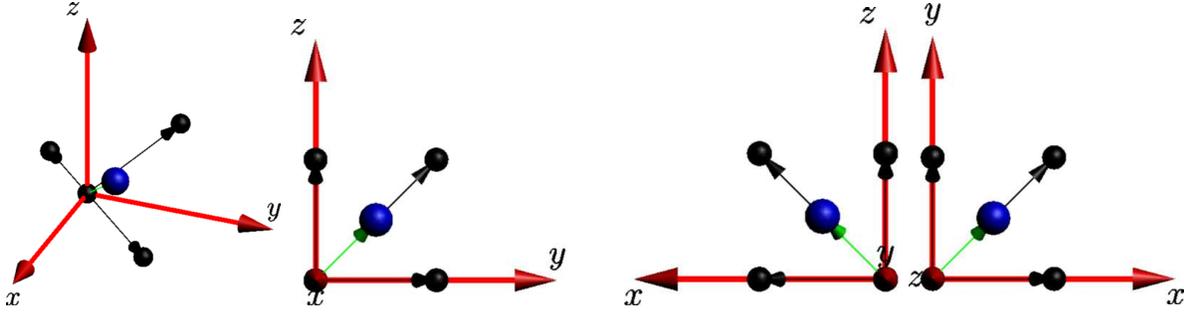


FIGURE C.1 – Vecteurs primitifs (noir) et de base (vert) de la structure du ZnTe.

## Effet Pockels dans le ZnTe

L'indice de réfraction d'un milieu dépend en toute rigueur de la direction de propagation de l'onde électromagnétique. Certains cristaux présentent des différences importantes selon la direction choisie : c'est ce qu'on nomme la biréfringence. L'application d'un champ électrique sur un cristal peut induire une modification de l'indice de réfraction dans un cristal qui n'est pas normalement biréfringent. Une variation linéaire de l'indice de réfraction ( $n$ ) en fonction du champ électrique ( $|\vec{E}|$ ) se nomme effet Pockels, ou Kerr si la dépendance est quadratique.

Dans le cas de la détection électro-optique avec du ZnTe, les symétries du cristal donnent un effet Pockels provoqué par le champ électrique térahertz traversant le cristal. Pour connaître l'effet d'une anisotropie de l'indice de réfraction d'un milieu sur une onde électromagnétique le traversant, il faut considérer ([2] p.849) l'ellipsoïde puis l'ellipse d'indices. En coordonnées cartésiennes judicieusement choisies, il est possible d'écrire l'équation de l'ellipsoïde d'indices

$$\frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} = 1 \quad (\text{C.1})$$

où les  $n_i$  sont les indices de réfraction dans les directions associées. Cet ellipsoïde d'indices permet de voir la variation d'indices de réfraction en fonction de la direction dans l'espace. Pour connaître la biréfringence dans une direction, un plan perpendiculaire à la direction de propagation et passant par l'origine est choisie ; c'est l'ellipse d'indices. La

polarisation de l'onde incidente est ensuite décomposée selon les axes principaux de l'ellipse d'indices pour connaître le déphasage entre les composantes se propageant dans le milieu. Puisque la direction de propagation dans notre cristal de ZnTe sera selon (110), ces ellipses d'indices sont présentées pour des ellipsoïdes fictives à la figure C.2.

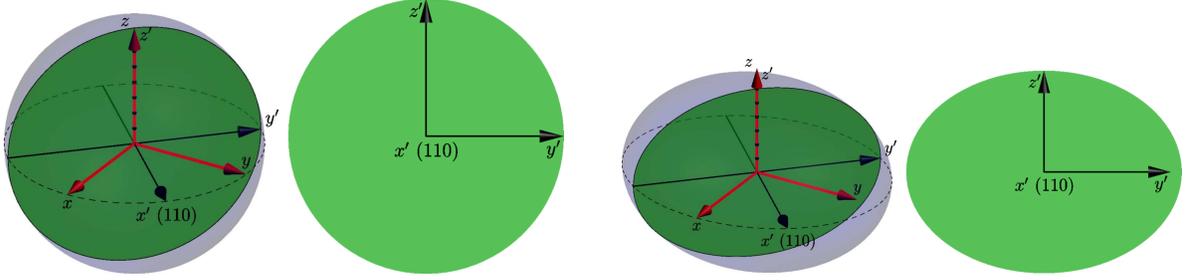


FIGURE C.2 – Ellipsoïdes d'indices avec (droite) et sans (gauche) champ électrique et leurs ellipses d'indices pour la propagation selon (110). Les axes cristallins  $(x, y, z)$  sont en rouge et les axes selon la direction de propagation  $(x', y', z')$  sont en noir. L'ellipsoïde d'indices sans champ électrique est une sphère et l'effet Pockels provoque une déformation de celle-ci lors de l'application du champ.

Si les axes cristallins correspondent aux axes cartésiens  $(x, y, z) \rightarrow (x_1, x_2, x_3)$ , l'ellipsoïde d'indices du ZnTe sans champ électrique s'écrit :

$$\frac{x_1^2}{n_0^2} + \frac{x_2^2}{n_0^2} + \frac{x_3^2}{n_0^2} = 1 \quad (\text{C.2})$$

où  $n_0$  est l'indice de réfraction sans champ électrique. Le tenseur d'imperméabilité  $(\eta_{ij}(\vec{E}) = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_{ij}} = \frac{1}{n_{ij}^2})$  permet d'avoir un notation compacte de l'ellipsoïde d'indices :

$$\sum_{ij} \eta_{ij}(\vec{E}) x_i x_j = 1 \quad (\text{C.3})$$

où  $i, j=1, 2, 3$ . Selon l'équation C.2, le tenseur sans champ électrique s'écrit :

$$\eta_{ij}(\vec{0}) = \begin{bmatrix} \frac{1}{n_0^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{n_0^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{n_0^2} \end{bmatrix} \quad (\text{C.4})$$

Pour écrire le tenseur d'imperméabilité en présence d'un champ électrique, il faut connaître les symétries du cristal. En général, le tenseur dépend du champ électrique via les termes  $t_{ijk}$  où  $i, j, k=1, 2, 3$  et  $\eta_{ij}(\vec{E})$  s'écrit :

$$\eta_{ij}(\vec{E}) = \eta_{ij}(\vec{0}) + \sum_k t_{ijk} E_k \quad (\text{C.5})$$

Le tenseur d'imperméabilité doit être symétrique ( $\eta_{ij} = \eta_{ji}$  puisque pour un axe donné, le sens de propagation ne doit pas avoir d'importance) ce qui permet de changer la notation de  $t_{ijk}$  vers  $t_{Ik}$  où  $I \rightarrow (i, j), (j, i)$ .

$I$	$i/j$	$j/i$
1	1	1
2	2	2
3	3	3
4	2	3
5	1	3
6	1	2

$$t_{Ik} = \begin{bmatrix} t_{11} & t_{12} & t_{13} \\ t_{21} & t_{22} & t_{23} \\ t_{31} & t_{32} & t_{33} \\ t_{41} & t_{42} & t_{43} \\ t_{51} & t_{52} & t_{53} \\ t_{61} & t_{62} & t_{63} \end{bmatrix}$$

Le tenseur  $t$  passe donc de l'ordre 3 à l'ordre 2 :

$$\eta_I(\vec{E}) = \eta_I(\vec{0}) + \sum_k t_{Ik} E_k \quad (\text{C.6})$$

Les différentes symétries du cristal simplifient beaucoup l'aspect du tenseur  $t_{Ik}$ . Pour la famille des cristaux cubiques  $\bar{4}3m$ , le tenseur des coefficients de Pockels s'écrit [2] :

$$t_{Ik} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ t_{41} & 0 & 0 \\ 0 & t_{52} & 0 \\ 0 & 0 & t_{63} \end{bmatrix}$$

avec  $t_{41} = t_{52} = t_{63}$  ce qui permet de rapidement faire le produit  $t_{Ik} E_k$ . Si  $t_{41} \equiv t$ , le tenseur d'imperméabilité devient :

$$\eta_{ij}(\vec{E}) = \begin{bmatrix} \frac{1}{n_0^2} & tE_3 & tE_2 \\ tE_3 & \frac{1}{n_0^2} & tE_1 \\ tE_2 & tE_1 & \frac{1}{n_0^2} \end{bmatrix} \quad (\text{C.7})$$

Ce qui permet de réécrire l'ellipsoïde d'indices en revenant à l'expression C.3 :

$$\sum_{ij} \eta_{ij}(\vec{E}) x_i x_j = \frac{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2}{n_0^2} + 2t(x_1 x_2 E_3 + x_1 x_3 E_2 + x_2 x_3 E_1) = 1 \quad (\text{C.8})$$

La figure C.3 montrent les axes cristallins et le nouveau système d'axe selon lequel il est plus logique de travailler pour un faisceau incident dans la direction (1,1,0) du système

$(x_1, x_2, x_3)$ . Pour obtenir plus facilement l'ellipse d'indices, la rotation de référentiel selon  $x_3$  suivante est effectuée :

$$x_1 = \frac{x'_1 - x'_2}{\sqrt{2}} \quad x_2 = \frac{x'_1 + x'_2}{\sqrt{2}} \quad x_3 = x'_3 \quad E_1 = \frac{E'_1 - E'_2}{\sqrt{2}} \quad E_2 = \frac{E'_1 + E'_2}{\sqrt{2}} \quad E_3 = E'_3 \quad (\text{C.9})$$

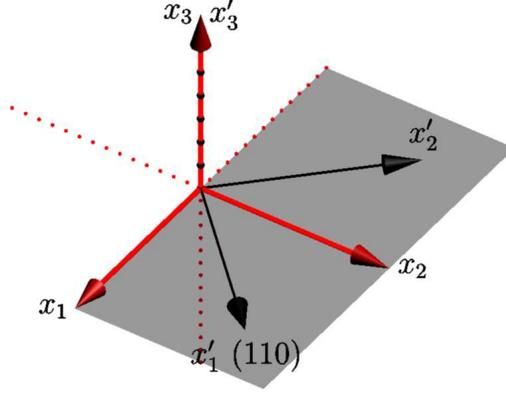


FIGURE C.3 – Système d'axes cristallins et système d'axe pertinent pour un faisceau incident selon (110).

Puisque l'ellipse d'indice se trouve dans le plan  $(x'_2, x'_3)$ , en remplaçant les transformations des équations C.9 dans l'expression C.8, il est possible d'également simplifier avec  $x'_1 = 0$  :

$$\begin{aligned} \frac{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2}{n_0^2} + 2t(x_1x_2E_3 + x_1x_3E_2 + x_2x_3E_1) &= 1 \\ \frac{x_2'^2 + x_3'^2}{n_0^2} + 2t \left( \frac{-x'_2}{\sqrt{2}} \frac{x'_2}{\sqrt{2}} E_3 + \frac{-x'_2}{\sqrt{2}} x'_3 \frac{E'_2}{\sqrt{2}} + \frac{x'_2}{\sqrt{2}} x'_3 \frac{-E'_2}{\sqrt{2}} \right) &= 1 \\ \frac{x_2'^2 + x_3'^2}{n_0^2} - t(x_2'^2 E_3 + 2x_2'x_3' E_2) &= 1 \end{aligned}$$

qu'on peut réécrire

$$\sum_{mn} \eta'_{mn}(\vec{E}') x'_m x'_n = 1 \quad \text{où} \quad m, n = 2, 3 \quad \text{et} \quad \eta'_{mn}(\vec{E}') = \begin{bmatrix} \frac{1}{n_0^2} - tE'_3 & -tE'_2 \\ -tE'_2 & \frac{1}{n_0^2} \end{bmatrix} \quad (\text{C.10})$$

Cette équation décrit l'ellipse d'indices dans le plan  $(x'_2, x'_3)$  d'incidence du rayonnement électromagnétique sur le cristal. Bien que ce soit le résultat recherché, sa forme actuelle est plus compliquée à utiliser puisque les grands axes de l'ellipse ne sont pas colinéaires avec le système de coordonnées. Pour trouver l'orientation des grands axes dans le plan  $(x'_2, x'_3)$ , il faut diagonaliser le tenseur d'imperméabilité de ce plan  $(\eta'_{mn})$ . Les vecteurs propres de ce tenseur ( $\vec{v}_a$  et  $\vec{v}_b$ ) donnent l'orientation des axes majeur et mineur de

l'ellipse d'indices dans le référentiel du plan  $(x'_2, x'_3)$ . Les valeurs propres sont associées aux indices de réfraction ( $n_a$  et  $n_b$ ) de ces axes. La résolution de l'équation aux valeurs propres ( $\lambda$ ) :

$$\det(\eta'_{mn}(\vec{E}) - \lambda I) = 0$$

$$\det\left(\begin{bmatrix} \frac{1}{n_0^2} - tE'_3 - \lambda & -tE'_2 \\ -tE'_2 & \frac{1}{n_0^2} - \lambda \end{bmatrix}\right) = 0$$

donne les valeurs propres

$$\lambda_1 = \frac{-t\sqrt{E_3'^2 + 4E_2'^2} - tE'_3}{2} + \frac{1}{n_0^2} \quad \lambda_2 = \frac{t\sqrt{E_3'^2 + 4E_2'^2} - tE'_3}{2} + \frac{1}{n_0^2} \quad (\text{C.11})$$

associées aux vecteurs propres non normalisés en notation  $(x'_2, x'_3)$  :

$$\vec{v}_a = \left(\frac{\sqrt{E_3'^2 + 4E_2'^2} + E'_3}{2E'_2}, 1\right) \quad \vec{v}_b = \left(\frac{-\sqrt{E_3'^2 + 4E_2'^2} + E'_3}{2E'_2}, 1\right) \quad (\text{C.12})$$

En associant  $\lambda_1$  à  $\eta_a(\vec{E}')$  et  $\lambda_2$  à  $\eta_b(\vec{E}')$  et selon la définition du tenseur d'imperméabilité, les indices de réfraction selon les deux axes de l'ellipse sont :

$$\eta_a(\vec{E}') = \frac{1}{n_a^2(\vec{E}')} = \frac{-t\sqrt{E_3'^2 + 4E_2'^2} - tE'_3}{2} + \frac{1}{n_0^2}$$

$$n_a(\vec{E}') = \left(\sqrt{\frac{1}{n_0^2} \left(1 + n_0^2 \frac{-t\sqrt{E_3'^2 + 4E_2'^2} - tE'_3}{2}\right)}\right)^{-1}$$

$$n_a(\vec{E}') = n_0 \left(\sqrt{1 + n_0^2 \frac{-t\sqrt{E_3'^2 + 4E_2'^2} - tE'_3}{2}}\right)^{-1}$$

$$n_a(\vec{E}') \approx n_0 \left(1 - n_0^2 \frac{-t\sqrt{E_3'^2 + 4E_2'^2} - tE'_3}{4}\right)$$

$$n_a(\vec{E}') \approx n_0 + n_0^3 t \frac{\sqrt{E_3'^2 + 4E_2'^2} + E'_3}{4} \quad (\text{C.13})$$

où l'approximation  $(1 + \delta)^{-1/2} \approx 1 - \frac{1}{2}\delta$  si  $\delta \ll 1$  est nécessaire. Semblablement pour l'autre axe, le calcul donne :

$$n_b(\vec{E}') \approx n_0 - n_0^3 t \frac{\sqrt{E_3'^2 + 4E_2'^2} - E'_3}{4} \quad (\text{C.14})$$

Les vecteurs propres associés à ces indices de réfraction sont perpendiculaires entre eux et l'angle  $\theta_n$  que  $\vec{v}_a$  fait avec l'axe  $x'_2$  est donné par

$$\theta_n = \arctan \left( \frac{1}{\frac{\sqrt{E_3'^2 + 4E_2'^2 + E_3'}}{2E_2'}} \right) \quad (\text{C.15})$$

La figure C.4 représente l'ellipse d'indices vue par un rayonnement incident polarisé linéairement à  $\theta_{THz}$  de l'axe  $x'_2$ .

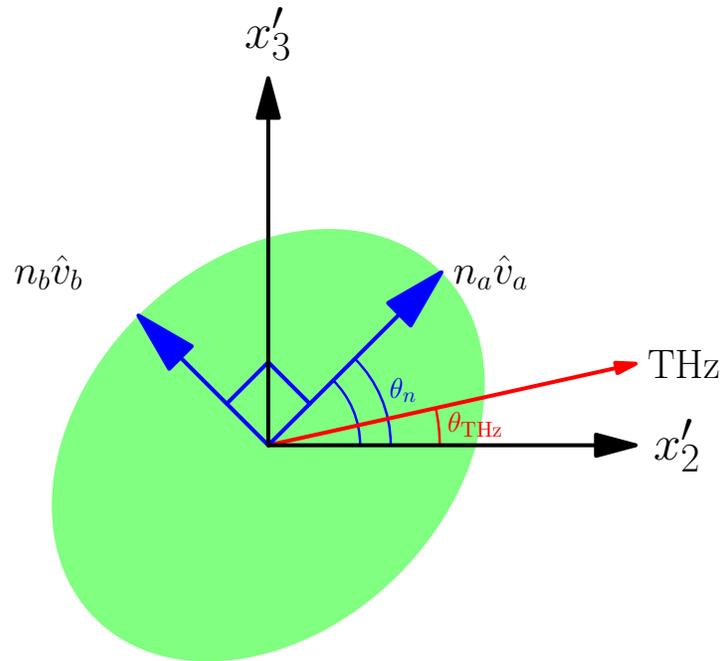


FIGURE C.4 – Schéma de l'ellipse d'indices pour la direction d'incidence (110). L'angle  $\theta_n$  du système de coordonnées varie en fonction de l'angle de polarisation  $\theta_{THz}$  du champ THz incident.

Le système de détection électro-optique convertit la modification de polarisation de la sonde en signal. Cette modification de polarisation est liée à la différence des indices de réfraction dans le cristal. Selon la sous-figure C.5,  $\Delta_n$  est maximal lorsque le champ électrique THz est colinéaire avec l'axe  $x'_2$ . Pour cet angle,  $n_a - n_b = n_0^3 t E$  où  $E$  est l'amplitude du champ électrique. La première étape de la démarche est donc complétée :

- L'optimisation de l'effet Pockels : Orientation du THz par rapport au cristal  
 → **Le champ THz doit être colinéaire avec  $x'_2$  ( $\theta_{THz} = 0$ ).**
- L'optimisation de la perturbation de l'impulsion sonde : Orientation de la sonde par rapport au THz

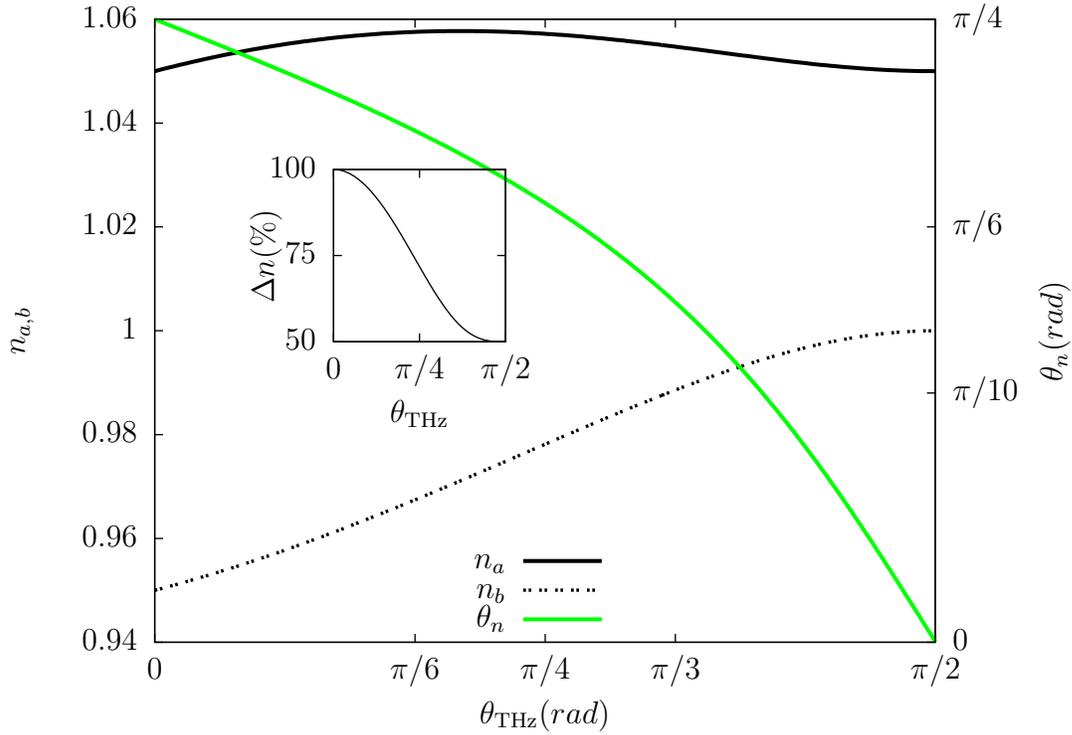


FIGURE C.5 – Graphique de  $n_a$ ,  $n_b$  et  $\theta_n$  en fonction de  $\theta_{THz}$  calculés à partir des expressions C.13 et C.14 pour  $n_0 = 1$  et  $t = 0.1$ . La sous-figure représente la différence d'indice de réfraction,  $\Delta n = \frac{n_a - n_b}{\max(n_a - n_b)} = \frac{\sqrt{1 + 3 \cos^3(\theta)}}{2}$ , en fonction de  $\theta_{THz}$ . Pour  $\theta_{THz} = \pi/2$ , la différence d'indice entre les deux axes de l'ellipse est diminuée de 50% par rapport à la valeur maximale lorsque  $\theta_{THz} = 0$ .

## Déphasage de la sonde

Le système de détection est composé d'un cristal de ZnTe suivi d'une lame quart d'onde puis d'un cube séparateur de polarisation. Les deux faisceaux en sortie du cube sont dirigés vers le détecteur à photodiodes balancées. Chacun des faisceaux crée un photocourant sur une photodiode et le signal donné par le détecteur est la différence des deux photocourants.

La polarisation de la sonde est traitée avec les vecteurs de Jones. Soit une onde électromagnétique de fréquence  $\nu = \omega/2\pi$  se propageant dans la direction  $z$ , le champ électrique oscille dans le plan  $x$ - $y$  et son évolution dans le temps  $\tau$  s'écrit :

$$\varepsilon(z, \tau) = \Re \left[ \vec{A} e^{i\omega(\tau - z/c)} \right] \quad (\text{C.16})$$

où  $c$  est la vitesse de la lumière,  $i$  est l'unité imaginaire et

$$\vec{A} = A_x \hat{x} + A_y \hat{y} \quad (\text{C.17})$$

La polarisation est donc déterminée par l'amplitude des quantités complexes  $A_x$  et  $A_y$  et leur phase relative. Un vecteur de Jones exprime la polarisation d'une onde électromagnétique cohérente comme

$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} A_x \\ A_y \end{bmatrix}$$

Dans cette notation, il est possible d'exprimer des composantes optiques en matrice de Jones. Par exemple, une composante à retard de phase dont l'axe rapide est selon  $\hat{x}$  et qui introduit un déphasage  $\phi$  s'exprime

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{-i\phi} \end{bmatrix}$$

si bien qu'une onde électromagnétique traversant cette composante est donnée par

$$\mathbf{TJ} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{-i\phi} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_x \\ A_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_x \\ A_y e^{-i\phi} \end{bmatrix}$$

Dans le système optique décrit précédemment, les axes selon lesquels les polarisations sont séparées par le cube sont les mêmes que  $x'_2$  et  $x'_3$  du cristal de ZnTe. En effet, le montage THz utilisé au laboratoire émet un rayonnement polarisé parallèlement au plan de la table optique, si  $\theta_{THz} = 0$  alors un des axes du cristal est également parallèle à la table. La géométrie du cube séparateur et de son support obligent les axes de celui-ci à être perpendiculaires et parallèles au plan de la table. La coïncidence de l'émission du térahertz avec un des axes du cube séparateur de polarisation permet donc d'utiliser la notation des vecteurs de Jones dans le référentiel des axes du cristal :

$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} A_{x'_2} \\ A_{x'_3} \end{bmatrix}$$

où les deux composantes du vecteur seront séparées par le cube séparateur de polarisation. Soit  $\mathbf{I}$  la polarisation linéaire de la sonde à l'entrée du système de détection, son expression en fonction de l'angle formé avec l'axe  $x'_2$  est

$$\mathbf{I} = \begin{bmatrix} \cos(\theta_I) \\ \sin(\theta_I) \end{bmatrix} \quad (\text{C.18})$$

La polarisation avant le cube séparateur,  $\mathbf{O}$ , est

$$\mathbf{O} = \mathbf{T}_{\frac{\lambda}{4}} \mathbf{T}_{\mathbf{EO}} \mathbf{I} \quad (\text{C.19})$$

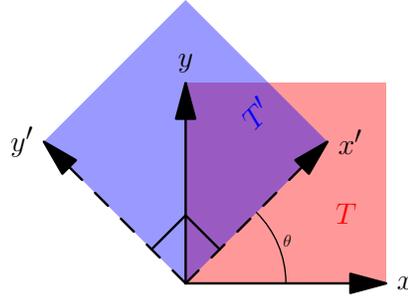


FIGURE C.6 – Deux systèmes de coordonnées avec un angle  $\theta$  entre les deux.

où  $\mathbf{T}_{\frac{\lambda}{4}}$  et  $\mathbf{T}_{\mathbf{EO}}$  sont les matrices de transformation de la polarisation de la sonde par la lame quart d'onde et le cristal électro-optique respectivement. Soit une composante optique  $T'$  écrite dans un système de coordonnées dont l'axe des abscisses fait un angle  $\theta$  avec l'axe des abscisses du système utilisé comme montré à la figure C.6. Cette composante optique dans le système d'axe original se note  $T$  et s'exprime à partir de  $\mathbf{T}'$  à l'aide de la transformation suivante :

$$\mathbf{T} = \mathbf{R}(-\theta) \mathbf{T}' \mathbf{R}(\theta) \quad \text{où} \quad \mathbf{R}(\theta) = \begin{bmatrix} \cos(\theta) & \sin(\theta) \\ -\sin(\theta) & \cos(\theta) \end{bmatrix} \quad (\text{C.20})$$

Dans le système  $(x'_2, x'_3)$  où l'angle entre l'axe  $x'_2$  et l'axe lent du cristal de ZnTe est  $\theta_{EO}$  et l'angle avec ce même axe et l'axe lent de la lame quart d'onde est  $\theta_{\frac{\lambda}{4}}$ , les matrices de Jones associées à ces composantes s'écrivent :

$$\mathbf{T}_{\mathbf{EO}} = \mathbf{R}(-\theta_{EO}) \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{-i\phi} \end{bmatrix} \mathbf{R}(\theta_{EO}) \quad (\text{C.21})$$

et

$$\mathbf{T}_{\frac{\lambda}{4}} = \mathbf{R}(-\theta_{\frac{\lambda}{4}}) \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{-i\frac{\pi}{2}} \end{bmatrix} \mathbf{R}(\theta_{\frac{\lambda}{4}}) \quad (\text{C.22})$$

Le déphasage  $\phi$  introduit par le cristal de ZnTe se trouve en se référant à l'équation C.16. La différence de phase entre deux composantes perpendiculaires de polarisation ayant traversé un cristal de ZnTe d'une épaisseur  $d$  s'écrit

$$\begin{aligned}
\phi &= \omega \left( \tau - \frac{dn_b(\vec{E}')}{c} \right) - \omega \left( \tau - \frac{dn_a(\vec{E}')}{c} \right) \\
\phi &= \frac{\omega d}{c} \left( n_a(\vec{E}') - n_b(\vec{E}') \right) \\
\phi &\approx \frac{\omega d}{c} \left( \left( n_0 + n_0^3 t \frac{\sqrt{E_3'^2 + 4E_2'^2} + E_3'}{4} \right) - \left( n_0 - n_0^3 t \frac{\sqrt{E_3'^2 + 4E_2'^2} - E_3'}{4} \right) \right) \\
\phi &\approx \frac{2\omega dn_0^3 t \sqrt{E_3'^2 + 4E_2'^2}}{4c}
\end{aligned}$$

et si le champ est complètement selon  $x'_2$

$$\phi \approx \frac{\omega dn_0^3 t E_2'}{c} \quad (\text{C.23})$$

Pour  $\omega = 2\pi \times 10^{12}$ Hz, une épaisseur du cristal  $d = 10^{-3}$ m, un indice de réfraction tel que  $n_0^3 = 30$  et un coefficient  $t$  de l'ordre de  $4 \times 10^{-12}$ m/V [3], le déphasage est de l'ordre de

$$\phi = (8\pi \times 10^{-10} \text{m/V}) E_2' \text{ radian} \quad (\text{C.24})$$

Le signal final est mesuré avec des photodiodes balancées. Il faut calculer l'intensité à partir du champ électrique et soustraire le signal des deux polarisations pour connaître la variation du signal  $S$ . En notation de Jones, cela correspond à

$$S \propto ([1 \ 0] \mathbf{O}) ([1 \ 0] \mathbf{O}^*) - ([0 \ 1] \mathbf{O}) ([0 \ 1] \mathbf{O}^*) \quad (\text{C.25})$$

où le symbole  $*$  correspond au conjugué complexe. La multiplication par le conjugué complexe permet d'obtenir l'intensité et les matrices lignes permettent d'exprimer la séparation des polarisations par le cube. En explicitant les dépendances, le signal s'écrit  $S(\theta_I, \theta_{EO}, \theta_{\frac{\lambda}{4}}, \phi)$ . Or, pour optimiser le signal, il a été calculé que l'angle  $\theta_{EO}$ , nommé  $\theta_n$  dans l'équation C.15, vaut  $\frac{\pi}{4}$  dans le cas où le champ THz est selon  $x'_2$ . Il est possible de simplifier cette expression en fixant que pour  $\phi = 0$  (en l'absence de champ électrique), le signal doit être nul. Le calcul de ce cas particulier donne

$$S(\theta_I, \frac{\pi}{4}, \theta_{\frac{\lambda}{4}}, 0) \propto \cos(2\theta_{\frac{\lambda}{4}}) \cos(2\theta_I - 2\theta_{\frac{\lambda}{4}})$$

Une solution pour que cette expression soit nulle est de fixer  $\theta_{\frac{\lambda}{4}} = \theta_I - \frac{\pi}{4}$ . Cela donne donc

$$S(\theta_I, \frac{\pi}{4}, \theta_I - \frac{\pi}{4}, \phi) \propto \cos(2\theta_I) ((\cos(\phi) - 1) \sin^2(2\theta_I) + \cos(2\theta_I) \sin(\phi)) \quad (\text{C.26})$$

Pour trouver le maximum de  $S(\theta_I, \frac{\pi}{4}, \theta_I - \frac{\pi}{4}, \phi)$ , la dérivée partielle du signal est prise selon  $\phi$  :

$$\frac{\partial S(\theta_I, \frac{\pi}{4}, \theta_I - \frac{\pi}{4}, \phi)}{\partial \phi} = \cos(2\theta_I) (\cos(2\theta_I) \cos(\phi) - \sin^2(2\theta_I) \sin(\phi)) \quad (\text{C.27})$$

Pour un champ THz suffisamment faible, l'expression C.24 indique que  $\phi$  reste petit et donc :

$$\left. \frac{\partial S(\theta_I, \frac{\pi}{4}, \theta_I - \frac{\pi}{4}, \phi)}{\partial \phi} \right|_{\phi \rightarrow 0} \approx \cos^2(2\theta_I) \quad (\text{C.28})$$

Cette expression indique que la variation de signal selon  $\phi$  est maximale pour  $\theta_I = n\frac{\pi}{2}$  où  $n \in \mathbb{Z}$ . La seconde étape de la démarche est complétée :

- L'optimisation de l'effet Pockels : Orientation du THz par rapport au cristal  
 → **Le champ THz doit être colinéaire avec  $x'_2$  ( $\theta_{THz} = 0$ ).**
- L'optimisation de la perturbation de l'impulsion sonde : Orientation de la sonde par rapport au THz  
 → **La sonde doit être linéairement polarisée à un angle de  $n(\pi/2)$  avec  $x'_2$  et la lame quart doit avoir son axe lent à un angle de  $\pi/4$  inférieur à celui de la sonde.**

## Conclusion

Pour la valeur de  $\theta_I$  déterminée, le signal vaut  $S(n\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{4}, n\frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{4}, \phi) \propto \sin(\phi)$ . Or, pour de petites valeurs de  $\phi$ , l'approximation des petits angles permet d'écrire  $\sin(\phi) \approx \phi$ . Dans les conditions optimales déterminées précédemment, le signal est donc proportionnel au champ électrique appliqué dans le cristal :

$$S(\theta_I = n\frac{\pi}{2}, \theta_{EO} = \frac{\pi}{4}, \theta_{\lambda} = n\frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{4}, \phi) \propto \phi \approx \frac{\omega dn_0^3 t E_2'}{c} \quad (\text{C.29})$$

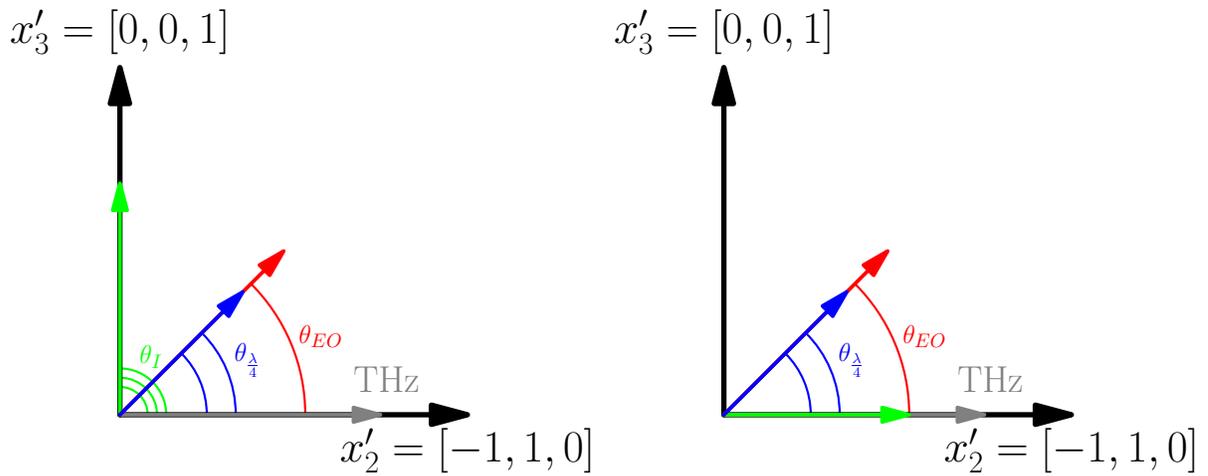


FIGURE C.7 – Orientation des différentes composantes dans l'expression  $S(\theta_I, \theta_{EO}, \theta_{\lambda}, \phi)$  pour un signal maximal. Les axes sont indiqués selon la convention précédemment établie et selon la notation cristallographique. La lame quart d'onde doit simplement avoir un de ses axes à  $\pi/4$  radian de la sonde et n'est donc pas contraint à respecter seulement  $\theta_{\lambda} = \theta_I - \frac{\pi}{4}$  comme montré dans la figure de droite.



## Références de l'annexe C

- [1] C. Winnewisser and P. Uhd Jepsen and M. Schall and V. Schyja and H. Helm, *Electro-optic detection of THz radiation in LiTaO<sub>3</sub>, LiNbO<sub>3</sub> and ZnTe*. Applied Physics Letters, vol 70, no 23, pages 3069-3071, 1997.
- [2] B.E.A. Saleh & M.C. Teich, *Fundamentals of Photonics*. John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2e Édition, 2007.
- [3] Laboratory of physical-chemical basis of crystallization, *Coefficient électro-optique du ZnTe*. Institut of solid state physics, Russian academy of Sciences, page consultée le 18 décembre 2011, [http ://www.sttic.com.ru/lpcbc/DANDP/znte\\_adv.html](http://www.sttic.com.ru/lpcbc/DANDP/znte_adv.html)



# Annexe D

## Calibration et performance du vibreur

Cette annexe aborde les détails expérimentaux concernant le vibreur d'échantillon. Le schéma de branchement à la figure 3.16 montre que 2 amplificateurs synchrones sont branchés en série pour obtenir le signal de différence entre les 2 traces THz de référence ( $T_r(t)$ ) et d'échantillon ( $T_e(t)$ ). La figure D.1 expose les différentes transformations du signal lors de la mesure par ces appareils. Il est nécessaire d'utiliser deux amplificateurs synchrones puisque le signal d'intérêt est doublement modulé, chacun des amplificateurs démodule une des fréquences. Il est techniquement difficile de faire osciller un échantillon à haute fréquence ce qui limite le vibreur dans le montage à la plage 10-20 Hz. Le premier amplificateur démodule la haute fréquence du hacheur et le signal en sortie oscille donc à la basse fréquence du vibreur. Ce signal est envoyé à un oscilloscope et au second amplificateur synchrone. L'oscilloscope possède une fonction qui permet d'intégrer le signal sur plusieurs périodes ce qui donne la valeur moyenne ( $Moy(t)$ ) du signal modulé à basse fréquence. L'amplificateur synchrone reçoit en référence un signal du vibreur ce qui permet de démoduler la basse fréquence de celui-ci et d'extraire l'amplitude ( $Amp'(t)$ ) entre la référence et l'échantillon.

### Procédure d'optimisation

Certains réglages critiques doivent être fait pour s'assurer d'avoir un bon signal à la sortie. Pour régler la phase au premier amplificateur synchrone, il faut se positionner au délai du maximum THz, choisir une constante de temps ( $t_C$ ) qui intégrera tout le signal<sup>1</sup> et effectuer un zéro de phase. Il faut ensuite choisir une constante de temps qui n'intégrera pas l'oscillation basse fréquence du vibreur, mais qui éliminera le plus de bruit possible. Pour ce faire, il est instructif de tracer l'atténuation en fonction de la fréquence d'un filtre passe-bas. Une fois que la haute fréquence du hacheur est démodulée du signal

---

1. C'est-à-dire le même  $t_C$  utilisé que pour une mesure standard de spectroscopie THz, de l'ordre de la seconde.

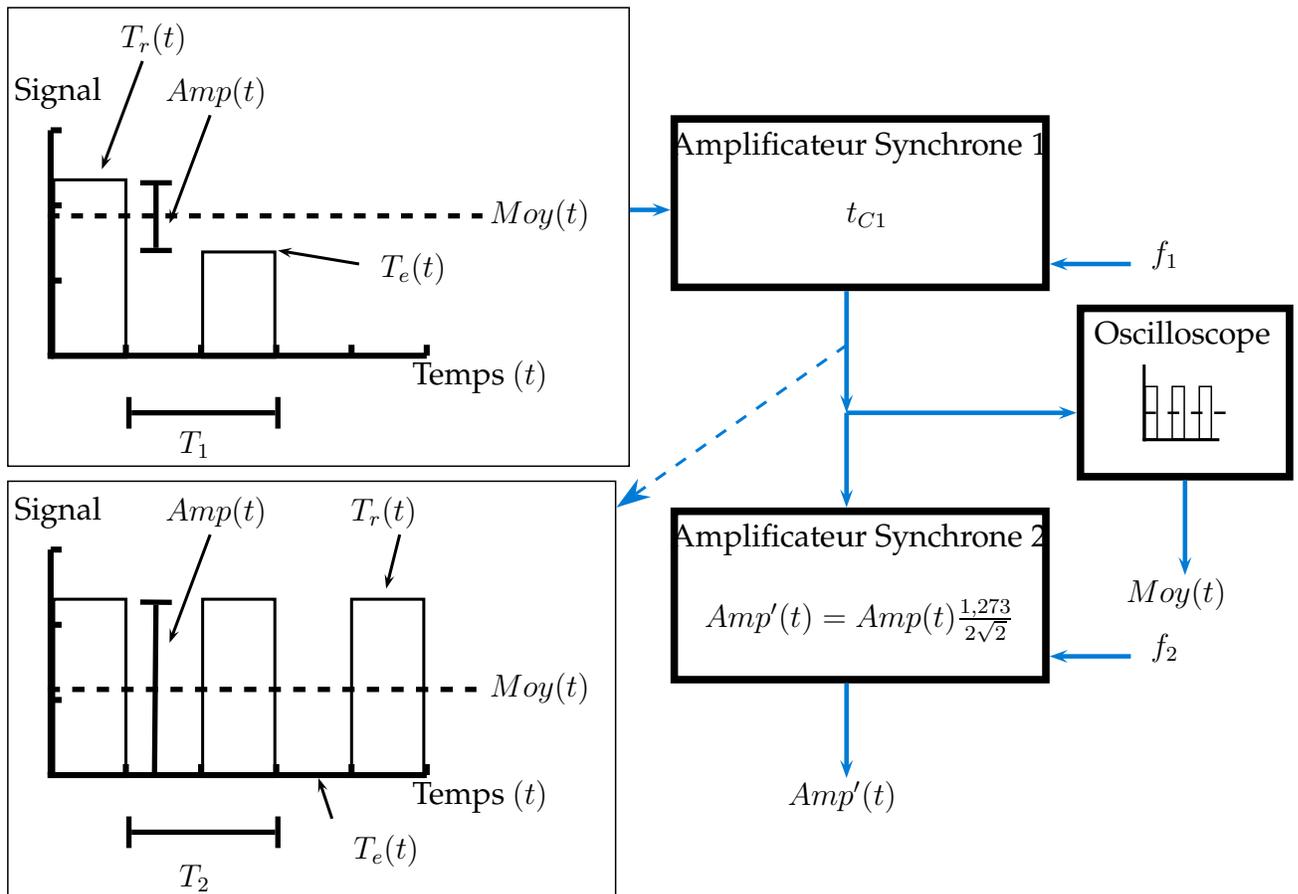


FIGURE D.1 – Schéma de la transformation du signal de détection différentielle.

initial, le signal d'intérêt n'est pas à 0Hz comme dans le cas d'une détection synchrone normale. Dans le spectre en fréquence, le signal se trouve à la fréquence du vibreur<sup>2</sup> ce qui veut dire qu'un filtre trop sélectif pourrait atténuer le signal recherché. Une bonne technique pour s'assurer que la constante de temps est adéquate est d'observer le signal en sortie de l'amplificateur synchrone comme à la figure D.2. Une constante de temps trop élevée intègre le signal et fait disparaître l'effet des plus hautes fréquences ce qui explique le passage de sauts abruptes vers une sinusoïde pour  $t_C > 3\text{ms}$ . Une constante de temps trop faible conserve l'aspect du signal mais intègre également trop de bruit pour  $t_C < 300\mu\text{s}$ . Ce test permet de choisir  $t_C = 1\text{ms}$  pour les manipulations<sup>3</sup>.

Une fois le premier amplificateur synchrone réglé, le signal en sortie est utilisé par l'oscilloscope et le second amplificateur. L'oscilloscope est réglé pour donner une valeur moyenne du signal sur 16 rafraichissements de l'écran. Les réglages pour ce second amplificateur sont identiques à ceux pour une mesure de spectroscopie THz standard : choix d'un  $t_C$  et réglage du zéro de phase.

Le dernier paramètre critique à considérer avant une mesure est le ratio de temps que le faisceau THz passe sur la référence et sur l'échantillon. Lors du démarrage du vibreur, celui-ci peut avoir un décalage horizontal si bien que le balayage référence-échantillon n'est pas de 50%-50%. Cela résulte en un signal avec une période différente de celle du vibreur à la sortie du premier amplificateur. Un tel signal en entrée du second amplificateur ne sera pas démodulé correctement et, bien qu'une valeur non-nulle soit affichée, elle ne représentera pas la différence de signal entre la référence et l'échantillon. La figure D.3 montre un signal différentiel entre 2 substrats ayant une absorption semblable. Les encavures entre les plateaux de signal représentent la perte de signal chaque fois que le THz franchit la limite entre les 2 substrats. La région irrégulière entre les 2 substrats collés change la transmission THz. Pour un balancement latéral de 50%-50%, la périodicité de ces encavures est la moitié de la période d'un balayage par le vibreur. En entrant dans le second amplificateur synchrone, la multiplication de ce signal à  $2f_{\text{vibreur}}$  donnera une composante indésirable à  $2f_{\text{vibreur}} - f_{\text{vibreur}}$ . Si le balancement latéral n'est pas de 50%-50%, la fréquence la plus faible sera inférieure à  $2f_{\text{vibreur}}$  et une des composantes indésirables sera plus près de 0 Hz que  $2f_{\text{vibreur}} - f_{\text{vibreur}}$ <sup>4</sup>. Cette proximité à 0Hz signifie que ce signal transitoire sera partiellement intégré et s'additionnera au réel signal de différence de transmission. Pour un échantillon à faible absorption, le petit signal de différence avec la référence peut être noyé par l'intégration partielle de la transition entre les substrats. Pour minimiser l'impact de cette transition, il faut donc s'assurer que le temps passé sur un la référence et l'échantillon est le même à l'aide de l'oscilloscope comme dans la partie de droite la figure D.3. Si le balancement est inadéquat, il suffit de

---

2. La multiplication des signaux donnent aussi des signaux à  $2f_h + f_b$  et  $2f_h - f_b$  où  $h$  et  $b$  désigne la haute et la basse fréquence respectivement.

3. Un filtre passe-bas dont la fréquence de coupure(-3dB) est de 15Hz donne une constante de temps de  $t_C = 1/(2\pi 15\text{Hz}) \sim 11\text{ms}$  ce qui est effectivement comme l'ordre de grandeur trouvé expérimentalement.

4. En réalité, les observations de ce phénomène ne permettent pas de voir le pic se déplacer vers 0Hz dans le spectre. Un pic fixé à  $f_{\text{vibreur}}$  augmente cependant d'amplitude lorsque qu'un rapprochement vers 0Hz est attendu. Le résultat sur le signal intégré par le second amplificateur est donc le même.

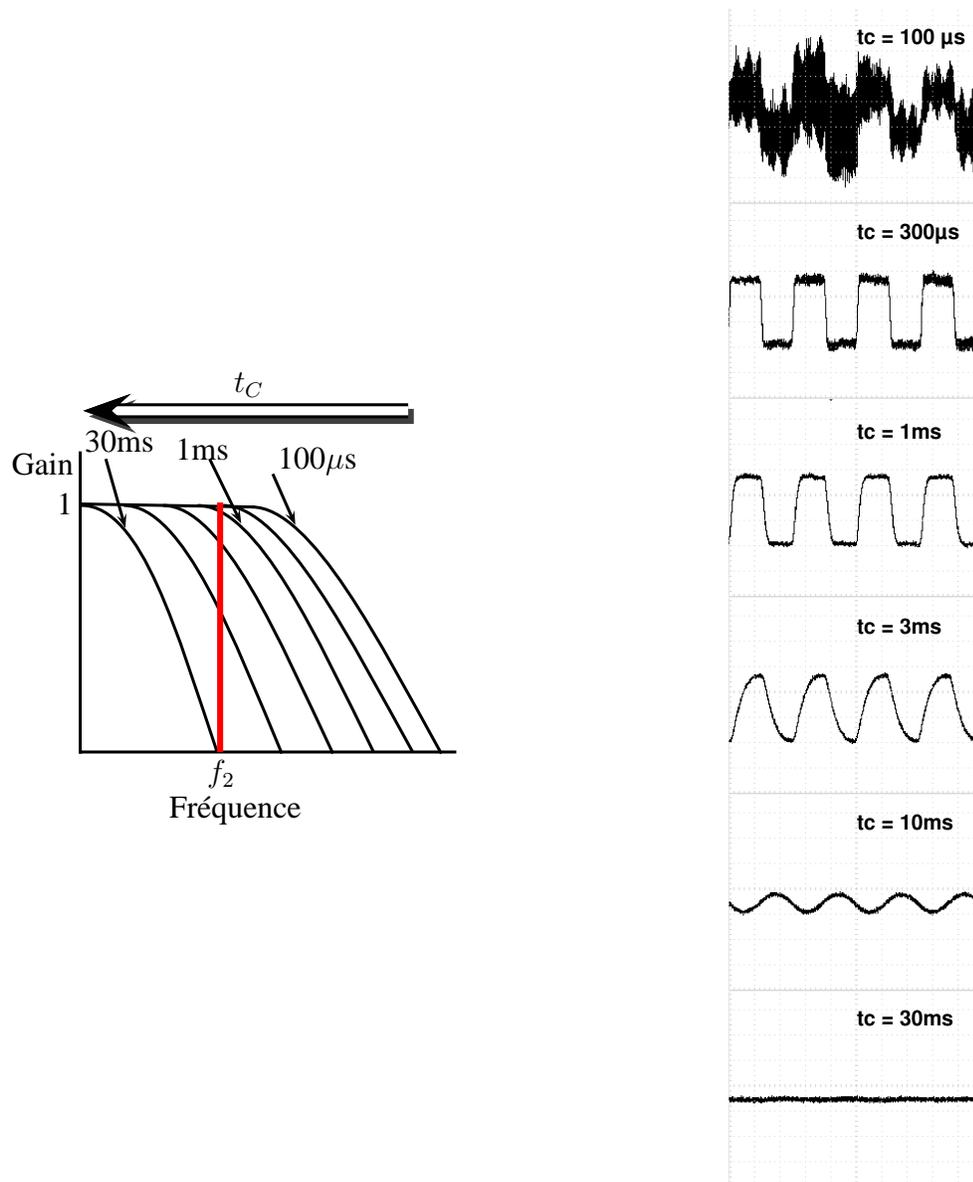


FIGURE D.2 – Effet de la constante de temps sur le signal en sortie du premier amplificateur synchrone. Gauche : Schéma du gain en échelle logarithmique en fonction de la fréquence d'un filtre passe-bas pour différentes valeurs de constante de temps du filtre. L'information sur la différence entre les traces THz est contenue à  $f_2$  si bien que le premier amplificateur synchrone doit démoduler la haute fréquence sans exclure le signal d'intérêt à  $f_2$ . Droite : Signal temporel en sortie du premier amplificateur pour différentes constantes de temps du filtre passe-bas. La constante de temps est inversement proportionnelle à la fréquence de coupure et pour une constante de temps suffisamment grande, l'information modulée à  $f_2$  n'est plus visible (30ms). Inversement, pour un constante de temps trop faible, beaucoup de bruit est intégré au signal recherché (100μs).

décaler horizontalement le vibreur. Cette opération doit être faite avant chaque mesure. Notons également que bien qu'il soit possible de s'affranchir de l'effet de la transition dans le signal d'amplitude, la mesure à l'oscilloscope ne permet pas de l'exclure. La moyenne est donc systématiquement sous-estimée si l'effet de la transition est plus important que la différence de signal entre la référence et l'échantillon.

### Extraction des données

Pour chaque pas de la ligne à délai, l'ordinateur d'acquisition reçoit une valeur de l'oscilloscope,  $Moy(t)$ , et une valeur du second amplificateur synchrone,  $Amp'(t)$ . La notation  $Amp'(t)$  est choisie pour indiquer qu'il faut convertir les valeurs enregistrées en tenant compte de changements introduits par l'amplificateur synchrone avant de les comparer avec les valeurs mesurées par l'oscilloscope<sup>5</sup>.

Un des facteurs de  $Amp'(t)$  provient de la conversion d'une onde carrée vers une onde sinusoïdale. Ce facteur  $P_1$  est en fait le coefficient du premier terme d'une série de Fourier exprimant une onde carrée et vaut  $P_1 \sim 1,273/2$  pour une onde carrée d'une amplitude de 1 unité. Le second facteur de  $Amp'(t)$  provient de la conversion de la mesure vers une valeur RMS<sup>6</sup>. En effet, l'amplificateur synchrone convertit le signal en valeur RMS dont le préfacteur pour un signal sinusoïdal d'amplitude  $2a$  vaut  $P_2 = a/\sqrt{2}$ . L'expression du terme d'amplitude de la mesure différentielle par rapport à la mesure au second amplificateur synchrone s'écrit donc

$$P_1 P_2 Amp(t) = Amp'(t) \rightarrow Amp(t) = \frac{2\sqrt{2}}{1,273} Amp'(t) \quad (D.1)$$

La figure D.4 présente une mesure avec vibreur comparant de l'aluminium et de l'air. Puisque l'aluminium bloque complètement le THz, le signal est tel que  $Moy = Amp/2$ . Pour trouver le facteur entre  $Amp'$  mesuré et  $Amp$ , il est possible de trouver numériquement le facteur épour respecter cette condition de  $Moy = Amp/2$ . Ce calcul donne  $\sim 2,21$  ce qui est en bon accord avec le facteur théorique de  $\frac{2\sqrt{2}}{1,273} \sim 2,22$ . On remarque également que la reconstruction de la trace de référence est bonne mais que les lobes inférieurs ne sont pas bons. De plus, la reconstruction du signal d'échantillon devrait être nulle (puisque l'échantillon est un bloqueur d'aluminium) mais ne l'est pas, ce qui est en partie dû à un décalage temporel.

---

5. Les facteurs introduits par l'amplificateur synchrone sont détaillés dans le manuel du SR 830.

6. *Root Mean Square* : la racine carré de la moyenne du carré d'un signal.

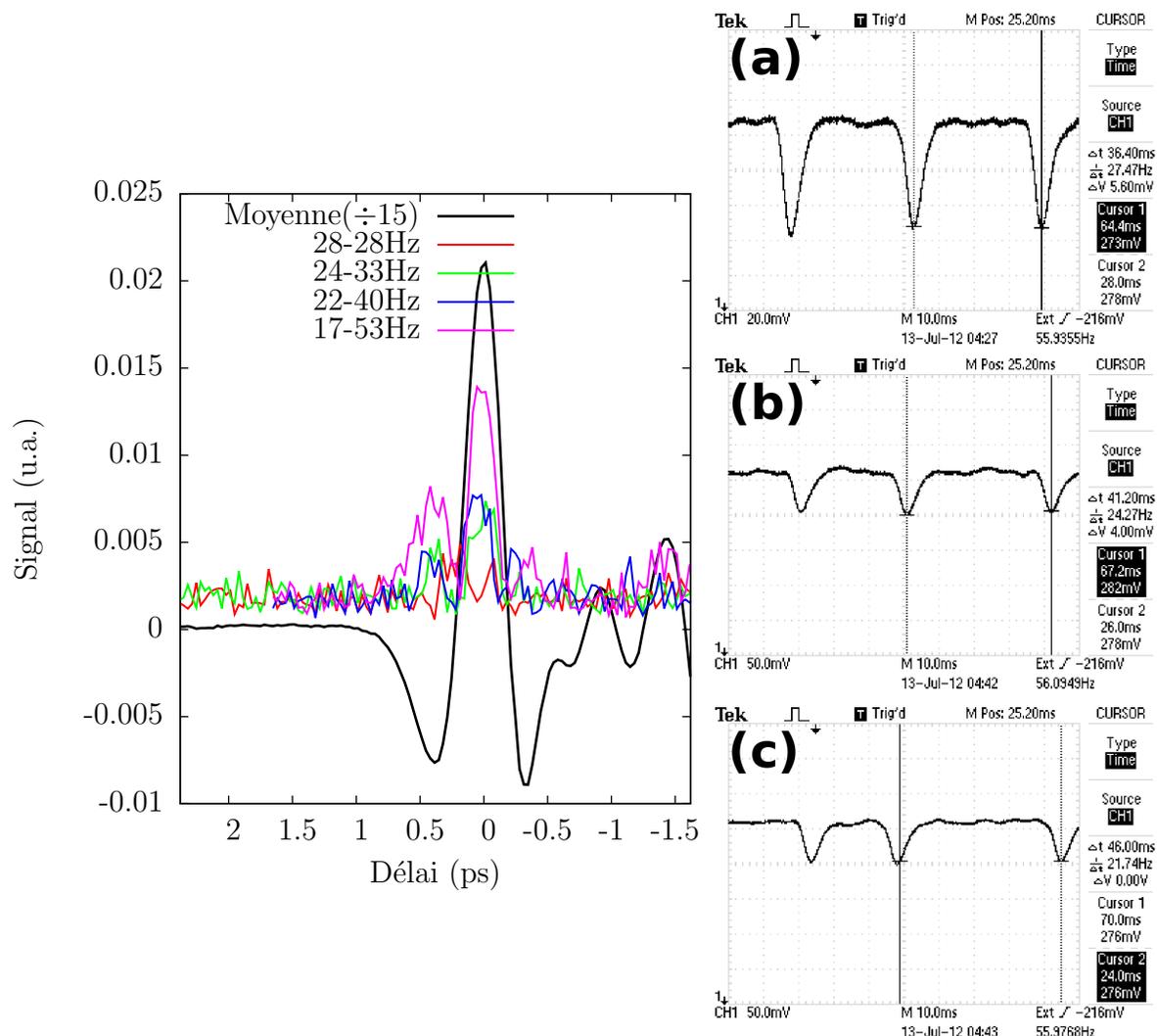


FIGURE D.3 – Effet du débalancement latéral du vibreur sur l’amplitude mesurée au second amplificateur synchrone (à gauche) et sur l’aspect du signal à l’oscilloscope (à droite). La partie de gauche montre des mesures faites sur deux substrats à l’absorption très semblable si bien que  $Amp(t)$  devrait être dans le niveau de bruit. La courbe de moyenne permet d’avoir la référence temporelle pour les courbes d’amplitudes prises à différents balancements latéraux. Les indications en Hz proviennent directement d’une lecture sur l’oscilloscope, tel que montré sur la figure de droite. Pour une fréquence du vibreur d’environ 14 Hz, la transition entre les deux substrats doit avoir le double de fréquence et la trace d’ $Amp(t)$  28-28 Hz indique que la fréquence de deux paires d’encavures successives est égale : le balancement latéral est adéquat. Lorsqu’un débalancement survient, comme montré pour les autres courbes, un signal d’amplitude parasite apparaît et augmente avec le débalancement. La figure de droite montre l’aspect temporel du signal à l’oscilloscope pour un balancement 28-28 Hz (a), 24-33 Hz (b) et 22-40 Hz (c).

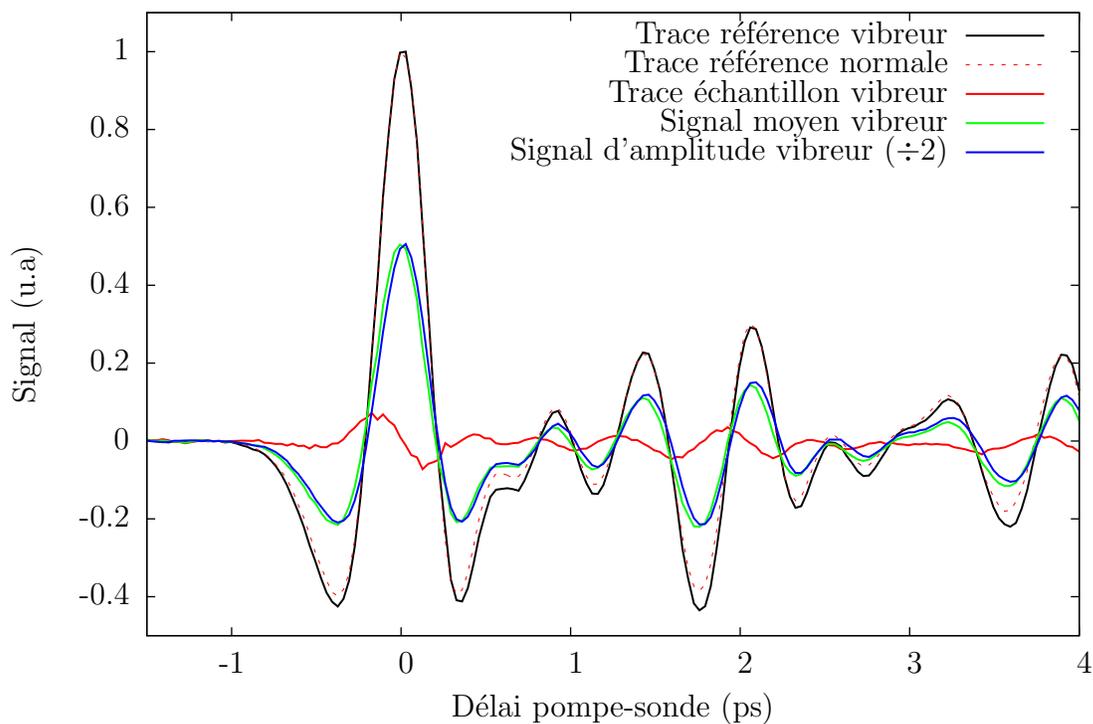


FIGURE D.4 – Mesure avec vibreur sur un bloqueur d'aluminium. Une trace dans l'air est prise et comparée à une trace avec vibreur pour un couple air-aluminium. La concordance entre la trace de référence normale et la trace de référence reconstruite est bonne. La comparaison du signal moyen et du signal d'amplitude affecté d'un facteur 0,5 montre que le facteur utilisé pour remonter de  $Amp'$  à  $Amp$  est correct. La reconstruction de la trace échantillon montre par contre que la technique comporte des lacunes et que du signal parasite est intégré par le second amplificateur synchrone.



# Annexe E

## Estimation de la puissance surfacique

Un échantillon est collé sur un support troué de façon à laisser le faisceau THz traverser perpendiculairement l'échantillon. La façon la plus simple d'estimer la fluence (puissance/surface) lors d'une expérience pompe-sonde est de mesurer la puissance visible derrière le support à échantillon. En divisant cette puissance par la surface du trou, il est possible d'avoir une estimation grossière de la fluence. En effet le profil de puissance d'un faisceau laser est généralement considéré de forme gaussienne : la puissance surfacique dépend de la distance à l'axe optique. Autrement dit, la fluence au centre diffère de celle au bord du faisceau. Si la taille du faisceau THz est plus petite que l'ouverture du support à échantillon, cette méthode sous-estime alors assurément la fluence. En supposant que les axes optiques du faisceau sonde et THz concordent, l'impulsion sonde traverserait effectivement une zone de l'échantillon où la fluence est supérieure à la fluence moyenne. Il est possible de minimiser cet écart en évaluant le profil de puissance de la pompe pour redistribuer celle-ci sur la surface sondée seulement.

L'expression simplifiée d'une gaussienne centrée à l'origine est de la forme  $\exp(-x^2/\alpha^2)$ . Si le profil de puissance de la pompe est de cette forme, la fraction de la puissance totale comprise dans un cercle de rayon  $x$  centré dans l'axe optique est donnée par la fonction  $fp(x) = \text{erf}(x/\alpha)$ . Cette fonction est comprise entre 0 et 1 pour  $x \geq 0$ . Si le paramètre  $\alpha$  est connu, le profil de puissance de la pompe est complètement déterminé. L'estimation de  $\alpha$  est faite en mesurant la puissance sans support échantillon puis avec ce support bien centré sur l'axe optique. Ces deux mesures correspondent à des fractions  $fp(\infty) = 1$  et  $fp(r_s/\alpha)$  de la puissance totale respectivement pour  $r_s$  le rayon du trou du support. Il est donc possible de résoudre numériquement  $fp(r_s/\alpha) = P_{\text{avec}}/P_{\text{sans}}$ , où  $P_x$  est la puissance avec/sans le support, pour trouver  $\alpha$ . Le profil de puissance étant maintenant connu, il est possible de trouver la fluence pour tout rayon  $r$ . Dans le cas étudié,  $\alpha = 2, 1 \pm 0, 4$  si bien que la fluence  $F(r)$  s'écrit

$$F(r) = \frac{I_0 fp(r/(2, 1 \pm 0, 4))}{\pi r^2} \quad (\text{E.1})$$

où  $I_0$  est la fluence sans support à échantillon et  $r$  est exprimé en millimètres. Pour évaluer la fluence sur la taille du faisceau THz seulement, le rayon de celui-ci est évalué à 1,33mm et il est possible de trouver la fluence sur cette partie du faisceau pompe comme montré à la figure E.1.

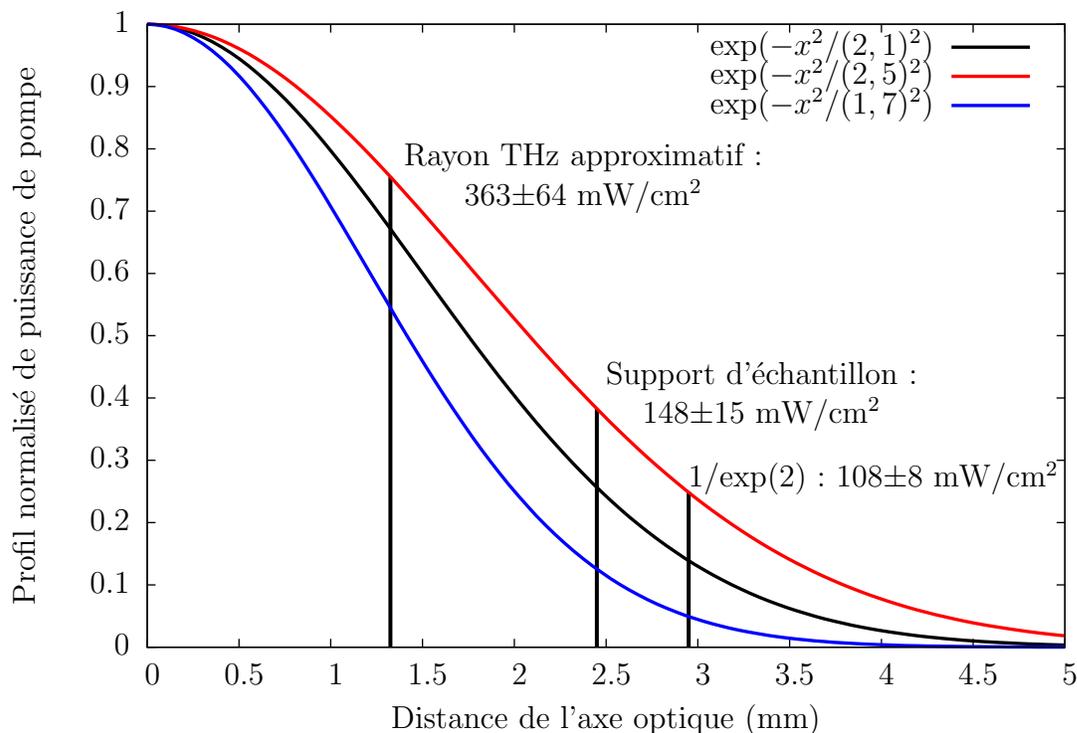


FIGURE E.1 – Profil gaussien de puissance de pompe dans le montage expérimental en fonction de la distance en mm à l'axe optique. De gauche à droite, les trois traits verticaux désignent les rayons du pulse THz, du trou du support à échantillon et la distance pour  $\exp(-2)$  de la puissance totale respectivement. La fluence pour chacun des cas est indiquée et montre l'importance du choix d'une définition. L'incertitude sur  $\alpha$  est de  $\pm 0,4$  et permet de tracer deux gaussiennes extrémales qui donnent ensuite l'incertitude sur la fluence. Dans ces travaux, c'est le rayon du faisceau THz qui est choisi pour le calcul de la fluence. Le choix de ce rayon ne signifie pas qu'il n'y a pas d'écart à cette moyenne sur la surface considérée mais plutôt que la valeur calculée ainsi est une meilleure moyenne que selon l'approche initiale.

# Références

- [1] P. L. Edwards and Jr. R. J. Happel. Beryllium oxide whiskers and platelets. *Journal of Applied Physics*, 33(3) :943–948, 1962.
- [2] R. S. Wagner and R. G. Treuting. Morphology and growth mechanism of silicon ribbons. *Journal of Applied Physics*, 32(11) :2490–2491, 1961.
- [3] R. S. Wagner, W. C. Ellis, K. A. Jackson, and S. M. Arnold. Study of the filamentary growth of silicon crystals from the vapor. *Journal of Applied Physics*, 35(10) :2993–3000, 1964.
- [4] R. S. Wagner and W. C. Ellis. Vapor-liquid-solid mechanism of single cristal growth. *Applied Physics Letters*, 4(5) :89–90, 1964.
- [5] Evgenii invievich givargizov (on the occasion of his 75th birthday). *Crystallography Reports*, 54 :717–718, 2009.
- [6] A. Wolfsteller, N. Geyer, T.-K. Nguyen-Duc, P. Das Kanungo, N.D. Zakharov, M. Reiche, W. Erfurth, H. Blumtritt, S. Kalem, P. Werner, and U. Gösele. Comparison of the top-down and bottom-up approach to fabricate nanowire-based silicon/germanium heterostructures. *Thin Solid Films*, 518(9) :2555 – 2561, 2010.
- [7] Kuiqing Peng, Ying Xu, Yin Wu, Yunjie Yan, Shuit-Tong Lee, and Jing Zhu. Aligned single-crystalline si nanowire arrays for photovoltaic applications. *Small*, 1(11) :1062–1067, 2005.
- [8] J. Westwater, D. P. Gosain, S. Tomiya, S. Usui, and H. Ruda. Growth of silicon nanowires via gold/silane vapor–liquid–solid reaction. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 15(3) :554–557, 1997.
- [9] B. Salem, F. Dhalluin, H. Abed, T. Baron, P. Gentile, N. Pauc, and P. Ferret. Self-connected horizontal silicon nanowire field effect transistor. *Solid State Communications*, 149(19–20) :799 – 801, 2009.
- [10] Kimberly A. Dick. A review of nanowire growth promoted by alloys and non-alloying elements with emphasis on au-assisted iii-v nanowires. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 54(3-4) :138–173, 2008.
- [11] N. Wang, Y. Cai, and R.Q. Zhang. Growth of nanowires. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, 60(1–6) :1 – 51, 2008.

- [12] Richard G. Hobbs, Nikolay Petkov, and Justin D. Holmes. Semiconductor nanowire fabrication by bottom-up and top-down paradigms. *Chemistry of Materials*, 24(11) :1975–1991, 2012.
- [13] Yi Cui and Charles M. Lieber. Functional nanoscale electronic devices assembled using silicon nanowire building blocks. *Science*, 291(5505) :851–853, 2001.
- [14] Akram I. Boukai, Yuri Bunimovich, Jamil Tahir-Kheli, Jen-Kan Yu, William A. Goddard III, and James R. Heath. Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials. *Nature*, (7175) :168–171, 2008.
- [15] G. Rosaz, B. Salem, N. Pauc, P. Gentile, A. Potié, and T. Baron. Electrical characteristics of a vertically integrated field-effect transistor using non-intentionally doped si nanowires. *Microelectronic Engineering*, 88(11) :3312 – 3315, 2011.
- [16] Ali Javey, Nam, Robin S. Friedman, Hao Yan, and Charles M. Lieber. Layer-by-layer assembly of nanowires for three-dimensional, multifunctional electronics. *Nano Letters*, 7(3) :773–777, 2007.
- [17] Erik Garnett and Peidong Yang. Light trapping in silicon nanowire solar cells. *Nano Letters*, 10(3) :1082–1087, 2010.
- [18] Tao Song, Shuit-Tong Lee, and Baoquan Sun. Silicon nanowires for photovoltaic applications : The progress and challenge. *Nano Energy*, (0) :-, 2012.
- [19] Yi Cui, Qingqiao Wei, Hongkun Park, and Charles M. Lieber. Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species. *Science*, 293(5533) :1289–1292, 2001.
- [20] Shancheng Yan, Nongyue He, Yinchun Song, Zhijuan Zhang, Jiqing Qian, and Zhongdang Xiao. A novel biosensor based on gold nanoparticles modified silicon nanowire arrays. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 641(1–2) :136 – 140, 2010.
- [21] Oliver Hayden, Ritesh Agarwal, and Wei Lu. Semiconductor nanowire devices. *Nano Today*, 3(5–6) :12 – 22, 2008.
- [22] Mushtaq Ahmad, Kamran Rasool, M.A. Rafiq, M.M. Hasan, C.B. Li, and Z.A.K. Durrani. Effect of incorporation of zinc sulfide nanoparticles on carrier transport in silicon nanowires. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 45(0) :201 – 206, 2012.
- [23] Seulah Lee, Ja Koo, Jungmok Seo, Sung-Dae Kim, Kwang Lee, Seongil Im, Young-Woon Kim, and Taeyoon Lee. The effects of surface modification on the electrical properties of p-n+ junction silicon nanowires grown by an aqueous electroless etching method. *Journal of Nanoparticle Research*, 14 :1–10, 2012.
- [24] Yi Cui, Xiangfeng Duan, Jiangtao Hu, and Charles M. Lieber. Doping and electrical transport in silicon nanowires. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(22) :5213–5216, 2000.
- [25] Prathyusha Nukala, Gopal Sapkota, Pradeep Gali, and U. Philipose. Transport properties of sb-doped si nanowires. *Journal of Crystal Growth*, 353(1) :140 – 144, 2012.

- [26] G Rosaz, B Salem, N Pauc, P Gentile, A Potié, A Solanki, and T Baron. High-performance silicon nanowire field-effect transistor with silicided contacts. *Semiconductor Science and Technology*, 26(8) :085020, 2011.
- [27] V. Schmidt, J. V. Wittemann, and U. Gösele. Growth, thermodynamics, and electrical properties of silicon nanowires†. *Chemical Reviews*, 110(1) :361–388, 2010.
- [28] Oki Gunawan, Lidija Sekaric, Amlan Majumdar, Michael Rooks, Joerg Appenzeller, Jeffrey W. Sleight, Supratik Guha, and Wilfried Haensch. Measurement of carrier mobility in silicon nanowires. *Nano Letters*, 8(6) :1566–1571, 2008.
- [29] Brian A. Bryce, Mark C. Reuter, Brent A. Wacaser, and Sandip Tiwari. Contactless measurement of surface dominated recombination in gold- and aluminum-catalyzed silicon vapor–liquid–solid wires. *Nano Letters*, 11(10) :4282–4287, 2011.
- [30] Yaping Dan, Kwanyong Seo, Kuniharu Takei, Jhim H. Meza, Ali Javey, and Kenneth B. Crozier. Dramatic reduction of surface recombination by in situ surface passivation of silicon nanowires. *Nano Letters*, 11(6) :2527–2532, 2011.
- [31] Raffaella Calarco, Michel Marso, Thomas Richter, Ali I. Aykanat, Ralph Meijers, André v.d. Hart, Toma Stoica, and Hans Lüth. Size-dependent photoconductivity in mbe-grown gan nanowires. *Nano Letters*, 5(5) :981–984, 2005.
- [32] T. Richter, H. Lüth R. Meijers, R. Calarco, and M. Marso. Doping concentration of gan nanowires determined by opto-electrical measurements. *Nano Letters*, 8(9) :3056–3059, 2008.
- [33] A. Kar, P.C. Upadhyaya, S.A. Dayeh, S.T. Picraux, A.J. Taylor, and R.P. Prasankumar. Probing ultrafast carrier dynamics in silicon nanowires. *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 17(4) :889–895, july-aug. 2011.
- [34] M. A. Seo, S. A. Dayeh, P. C. Upadhyaya, J. A. Martinez, B. S. Swartzentruber, S. T. Picraux, A. J. Taylor, and R. P. Prasankumar. Understanding ultrafast carrier dynamics in single quasi-one-dimensional si nanowires. *Applied Physics Letters*, 100(7) :071104, 2012.
- [35] Rohit P. Prasankumar, Prashanth C. Upadhyaya, and Antoinette J. Taylor. Ultrafast carrier dynamics in semiconductor nanowires. *physica status solidi (b)*, 246(9) :1973–1995, 2009.
- [36] J.L. Coutaz. *Optoélectronique térahertz*. Edp Sciences, 2008.
- [37] D. H. Auston and P. R. Smith. Generation and detection of millimeter waves by picosecond photoconductivity. *Applied Physics Letters*, 43(7) :631–633, 1983.
- [38] [http://en.wikipedia.org/wiki/File:EM\\_Spectrum\\_Properties\\_edit.svg](http://en.wikipedia.org/wiki/File:EM_Spectrum_Properties_edit.svg).
- [39] Martin van Exter and D. Grischkowsky. Optical and electronic properties of doped silicon from 0.1 to 2 thz. *Applied Physics Letters*, 56(17) :1694–1696, 1990.
- [40] D. Grischkowsky, Søren Keiding, Martin van Exter, and Ch. Fattinger. Far-infrared time-domain spectroscopy with terahertz beams of dielectrics and semiconductors. *J. Opt. Soc. Am. B*, 7(10) :2006–2015, Oct 1990.

- [41] Tae-In Jeon and D. Grischkowsky. Characterization of optically dense, doped semiconductors by reflection thz time domain spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 72(23) :3032–3034, 1998.
- [42] QingLi Zhou, YuLei Shi, Tong Li, Bin Jin, DongMei Zhao, and CunLin Zhang. Carrier dynamics and terahertz photoconductivity of doped silicon measured by femtosecond pump-terahertz probe spectroscopy. *Science in China Series G : Physics Mechanics and Astronomy*, 52 :1944–1948, 2009.
- [43] Takeshi Suzuki and Ryo Shimano. Cooling dynamics of photoexcited carriers in si studied using optical pump and terahertz probe spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 83 :085207, Feb 2011.
- [44] K. P. H. Lui and F. A. Hegmann. Ultrafast carrier relaxation in radiation-damaged silicon on sapphire studied by optical-pump-terahertz-probe experiments. *Applied Physics Letters*, 78(22) :3478–3480, 2001.
- [45] P. Uhd Jepsen, W. Schairer, I. H. Libon, U. Lemmer, N. E. Hecker, M. Birkholz, K. Lips, and M. Schall. Ultrafast carrier trapping in microcrystalline silicon observed in optical pump-terahertz probe measurements. *Applied Physics Letters*, 79(9) :1291–1293, 2001.
- [46] L. Fekete, P. Kužel, H. Němec, F. Kadlec, A. Dejneka, J. Stuchlík, and A. Fejfar. Ultrafast carrier dynamics in microcrystalline silicon probed by time-resolved terahertz spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 79 :115306, Mar 2009.
- [47] Lyubov V. Titova, Tyler L. Cocker, David G. Cooke, Xiongyao Wang, Al Meldrum, and Frank A. Hegmann. Ultrafast percolative transport dynamics in silicon nanocrystal films. *Phys. Rev. B*, 83 :085403, Feb 2011.
- [48] D. G. Cooke, A. N. MacDonald, A. Hryciw, J. Wang, Q. Li, A. Meldrum, and F. A. Hegmann. Transient terahertz conductivity in photoexcited silicon nanocrystal films. *Phys. Rev. B*, 73 :193311, May 2006.
- [49] M. Walther, D. G. Cooke, C. Sherstan, M. Hajar, M. R. Freeman, and F. A. Hegmann. Terahertz conductivity of thin gold films at the metal-insulator percolation transition. *Phys. Rev. B*, 76 :125408, Sep 2007.
- [50] S K E Merchant, J Lloyd-Hughes, L Sirbu, I M Tiginyanu, P Parkinson, L M Herz, and M B Johnston. Conductivity of nanoporous inp membranes investigated using terahertz spectroscopy. *Nanotechnology*, 19(39) :395704, 2008.
- [51] Tae-In Jeon, D. Grischkowsky, A. K. Mukherjee, and Reghu Menon. Electrical and optical characterization of conducting poly-3-methylthiophene film by thz time-domain spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 79(25) :4142–4144, 2001.
- [52] Hannah J. Joyce, Jennifer Wong-Leung, Chaw-Keong Yong, Callum J. Docherty, Suriati Paiman, Qiang Gao, H. Hoe Tan, Chennupati Jagadish, James Lloyd-Hughes, Laura M. Herz, and Michael B. Johnston. Ultralow surface recombination velocity in inp nanowires probed by terahertz spectroscopy. *Nano Letters*, 12(10) :5325–5330, 2012.

- [53] Patrick Parkinson, Christopher Dodson, Hannah J. Joyce, Kris A. Bertness, Norman A. Sanford, Laura M. Herz, and Michael B. Johnston. Noncontact measurement of charge carrier lifetime and mobility in gan nanowires. *Nano Letters*, 12(9) :4600–4604, 2012.
- [54] Patrick Parkinson, Hannah J. Joyce, Qiang Gao, Hark Hoe Tan, Xin Zhang, Jin Zou, Chennupati Jagadish, Laura M. Herz, and Michael B. Johnston. Carrier lifetime and mobility enhancement in nearly defect-free core-shell nanowires measured using time-resolved terahertz spectroscopy. *Nano Letters*, 9(9) :3349–3353, 2009.
- [55] Patrick Parkinson, James Lloyd-Hughes, Qiang Gao, H. Hoe Tan, Chennupati Jagadish, Michael B. Johnston, and Laura M. Herz. Transient terahertz conductivity of gaas nanowires. *Nano Letters*, 7(7) :2162–2165, 2007.
- [56] Jared H. Strait, Paul A. George, Mark Levendorf, Martin Blood-Forsythe, Farhan Rana, and Jiwoong Park. Measurements of the carrier dynamics and terahertz response of oriented germanium nanowires using optical-pump terahertz-probe spectroscopy. *Nano Letters*, 9(8) :2967–2972, 2009.
- [57] Karel Židek, Kaibo Zheng, Carlito S. Ponseca, Maria E. Messing, L. Reine Wallenberg, Pavel Chábera, Mohamed Abdellah, Villy Sundström, and Tõnu Pullerits. Electron transfer in quantum-dot-sensitized zno nanowires : Ultrafast time-resolved absorption and terahertz study. *Journal of the American Chemical Society*, 134(29) :12110–12117, 2012.
- [58] Jason B. Baxter and Charles A. Schmuttenmaer. Conductivity of zno nanowires, nanoparticles, and thin films using time-resolved terahertz spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(50) :25229–25239, 2006.
- [59] Ronald Ulbricht, Rufi Kurstjens, and Mischa Bonn. Assessing charge carrier trapping in silicon nanowires using picosecond conductivity measurements. *Nano Letters*, 12(7) :3821–3827, 2012.
- [60] Hao Tang, Li-Guo Zhu, Liang Zhao, Xuejin Zhang, Jie Shan, and Shuit-Tong Lee. Carrier dynamics in si nanowires fabricated by metal-assisted chemical etching. *ACS Nano*, 6(9) :7814–7819, 2012.
- [61] Meehyun Lim, Sung-Jin Choi, Gyu-Seok Lee, Myeong-Lok Seol, Youngwoong Do, Yang-Kyu Choi, and Haewook Han. Terahertz time-domain spectroscopy of anisotropic complex conductivity tensors in silicon nanowire films. *Applied Physics Letters*, 100(21) :211102, 2012.
- [62] M. Levinshtein, S. Rumyantsev, and M. Shur. *Handbook Series on Semiconductor Parameters*. Number vol. 1. World Scientific Publishing Company, Incorporated, 1995.
- [63] J. Singh. *Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures*. Cambridge University Press, 2003.
- [64] D.R. Frankl. *Electrical properties of semiconductor surfaces*. Number vol. 7 in International series of monographs on semiconductors. Pergamon Press, 1967.

- [65] <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/Si/>.
- [66] Simon M. Sze and Kwok K. Ng. *Physics of semiconductor devices*. Wiley-Interscience, 3 edition, 2006.
- [67] Jiansheng Jie, Wenjun Zhang, Kuiqing Peng, Guodong Yuan, Chun Sing Lee, and Shuit-Tong Lee. Surface-dominated transport properties of silicon nanowires. *Advanced Functional Materials*, 18(20) :3251–3257, 2008.
- [68] Jonathan E. Allen, Eric R. Hemesath, Daniel E. Perea, Jessica L. Lensch-Falk, LiZ.Y., Feng Yin, Mhairi H. Gass, Peng Wang, Andrew L. Bleloch, Richard E. Palmer, and Lincoln J. Lauhon. High-resolution detection of au catalyst atoms in si nanowires. *Nat Nano*, 3(3) :168–173, 2008.
- [69] N. V. Smith. Classical generalization of the drude formula for the optical conductivity. *Phys. Rev. B*, 64 :155106, Sep 2001.
- [70] Han-Kwang Nienhuys and Villy Sundström. Influence of plasmons on terahertz conductivity measurements. *Applied Physics Letters*, 87(1) :012101, 2005.
- [71] Lionel Duvillaret, Frédéric Garet, and Jean-Louis Coutaz. A reliable method for extraction of material parameters in terahertz time-domain spectroscopy. *Selected Topics in Quantum Electronics*, 2(3) :739–746, 1996.
- [72] Frank A. Hegmann, Oksana Ostroverkhova, and David G. Cooke. *Probing Organic Semiconductors with Terahertz Pulses*, pages 367–428. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- [73] P Gentile, A Solanki, N Pauc, F Oehler, B Salem, G Rosaz, T Baron, M Den Hertog, and V Calvo. Effect of hcl on the doping and shape control of silicon nanowires. *Nanotechnology*, 23(21) :215702, 2012.
- [74] Yu Huang, Xiangfeng Duan, Qingqiao Wei, and Charles M. Lieber. Directed assembly of one-dimensional nanostructures into functional networks. *Science*, 291(5504) :630–633, 2001.
- [75] Kook-Nyung Lee, Suk-Won Jung, Won-Hyo Kim, Min-Ho Lee, Kyu-Sik Shin, and Woo-Kyeong Seong. Well controlled assembly of silicon nanowires by nanowire transfer method. *Nanotechnology*, 18(44) :445302, 2007.
- [76] Roie Yerushalmi, Zachery A. Jacobson, Johnny C. Ho, Zhiyong Fan, and Ali Javey. Large scale, highly ordered assembly of nanowire parallel arrays by differential roll printing. *Applied Physics Letters*, 91(20) :203104, 2007.
- [77] Guihua Yu, Anyuan Cao, and Charles M. Lieber. Large-area blown bubble films of aligned nanowires and carbon nanotubes. *Nat Nano*, 2(6) :372–377, 2007.
- [78] Toshitake Takahashi, Kuniharu Takei, Johnny C. Ho, Yu-Lun Chueh, Zhiyong Fan, and Ali Javey. Monolayer resist for patterned contact printing of aligned nanowire arrays. *Journal of the American Chemical Society*, 131(6) :2102–2103, 2009.

- [79] Alexander Pevzner, Yoni Engel, Roey Elnathan, Tamir Ducobni, Moshit Ben-Ishai, Koteeswara Reddy, Nava Shpaisman, Alexander Tsukernik, Mark Oksman, and Fernando Patolsky. Knocking down highly-ordered large-scale nanowire arrays. *Nano Letters*, 10(4) :1202–1208, 2010.
- [80] Zhiyong Fan, Johnny C. Ho, Zachery A. Jacobson, Roie Yerushalmi, Robert L. Alley, Haleh Razavi, and Ali Javey. Wafer-scale assembly of highly ordered semiconductor nanowire arrays by contact printing. *Nano Letters*, 8(1) :20–25, 2008.
- [81] M. Brucherseifer, H.P.M. Pellemans, P. Haring Bolivar, and H. Kurz. Thz spectroscopy with ultrahigh sensitivity. In *Lasers and Electro-Optics, 2000. (CLEO 2000). Conference on*, pages 553 –554, 2000.
- [82] Zhiping Jiang, Ming Li, and X.-C. Zhang. Dielectric constant measurement of thin films by differential time-domain spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 76(22) :3221–3223, 2000.
- [83] Kwang-Su Lee, Toh-Ming Lu, and X.-C Zhang. The measurement of the dielectric and optical properties of nano thin films by thz differential time-domain spectroscopy. *Microelectronics Journal*, 34(1) :63 – 69, 2003.
- [84] S. P. Mickan, Derek Abbott, Jesper Munch, and X. C. Zhang. Noise reduction in terahertz thin film measurements using a double modulated differential technique. 2002.
- [85] Samuel P Mickan, Kwang-Su Lee, Toh-Ming Lu, Jesper Munch, Derek Abbott, and X.-C Zhang. Double modulated differential thz-tds for thin film dielectric characterization. *Microelectronics Journal*, 33(12) :1033 – 1042, 2002.
- [86] Samuel P Mickan, Abdellah Menikh, Haibo Liu, Carmen A Mannella, Robert MacColl, Derek Abbott, Jesper Munch, and X-C Zhang. Label-free bioaffinity detection using terahertz technology. *Physics in Medicine and Biology*, 47(21) :3789, 2002.
- [87] Samuel Peter Mickan, Regina Shvartsman, Jesper Munch, Xi-Cheng Zhang, and Derek Abbott. Low noise laser-based t-ray spectroscopy of liquids using double-modulated differential time-domain spectroscopy. *Journal of Optics B : Quantum and Semiclassical Optics*, 6(8) :S786, 2004.
- [88] S. Ramani, Alan Cheville, J. Escorcia Garcia, and V. Agarwal. Conductivity of free-standing porous silicon layers using terahertz differential time-domain spectroscopy. *physica status solidi (c)*, 4(6) :2111–2115, 2007.
- [89] S. Savard, J.-F. Allard, M. Bernier, J. C. Petersen, J. S. Dodge, P. Fournier, and D. Morris. Photoexcited carrier relaxation dynamics and terahertz response of photoconductive antennas made on proton bombarded gas materials. *Journal of Applied Physics*, 108(12) :124507, 2010.
- [90] W. Withayachumnankul, H. Lin, S. P. Mickan, B. M. Fischer, and D. Abbott. Analysis of measurement uncertainty in thz-tds. *Proceedings of SPIE*, 6593 :659326, 2007.

La rédaction de ce mémoire s'est faite avec  $\text{\LaTeX}$  et `Bibtex`. Les schémas de montages expérimentaux sont faits avec `Xfig`. Les autres schémas sont faits avec `Latex Draw`, `Inkscape`, `Asymptote` et `GIMP`. Les graphiques sont générés par `Gnuplot` et les calculs sont faits avec `GNU Octave`.