

Etude du pompage optique du silicium par photoluminescence polarisée et photo-émission à basse énergie résolue en spin

Frédéric Roux

▶ **To cite this version:**

Frédéric Roux. Etude du pompage optique du silicium par photoluminescence polarisée et photo-émission à basse énergie résolue en spin. Physique [physics]. Ecole Polytechnique X, 2008. Français. NNT : . tel-00371155

HAL Id: tel-00371155
https://pastel.hal.science/tel-00371155

Submitted on 26 Mar 2009

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

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

Thèse présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ECOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité : Physique des Solides

par

Frédéric ROUX

Etude du pompage optique du silicium par photoluminescence polarisée et photo-émission à basse énergie résolue en spin

Soutenue publiquement le 17 octobre 2008 devant le jury composé de :

M. Dyakonov	*Université Montpellier II, Montpellier*	Président
T. Amand	*Institut National des Sciences Appliquées, Toulouse*	Rapporteur
R. Ferreira	*Ecole Normale Supérieure, Paris*	Rapporteur
A. Georges	*Ecole Polytechnique, Palaiseau*	Examinateur
G. Lampel	*Ecole Polytechnique, Palaiseau*	Examinateur
J. Peretti	*Ecole Polytechnique, Palaiseau*	Directeur de thèse

à mon fils, Sébastien

REMERCIEMENTS

J'ai effectué ma thèse au sein du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, à l'Ecole Polytechnique, dans le groupe Electrons Phonons Surfaces. Près de quatre ans m'auront été nécessaires pour mener à bien ce travail, et je dois ici exprimer toute ma reconnaissance aux nombreuses personnes avec qui j'ai pu collaborer, de près ou de loin, durant toute cette période.

Je veux remercier en premier lieu les deux directeurs successifs de ce laboratoire : Michel Rosso qui m'a accueilli en octobre 2004, puis François Ozanam qui a repris le flambeau, et qui ne cesse depuis de dépenser toute son énergie à la bonne organisation des recherches dont le maître mot est la pluridisciplinarité. Je lui dois beaucoup pour les demandes de financement qui m'ont permis de prolonger mon travail d'un an.

Je souhaite ensuite exprimer toute ma gratitude envers les différents membres du jury qui m'ont fait l'honneur de porter leur jugement très favorable sur ce travail, et en particulier, Michel Dyakonov, professeur de l'Université Montpellier II, qui en était le président. Thierry Amand, directeur de recherche à l'Institut National des sciences appliquées de Toulouse, et Robson Ferreira, chargé de recherche à l'Ecole Normale Supérieure, en étaient les rapporteurs. Ils ont fait une lecture très approfondie de ce manuscrit et j'ai eu grand plaisir à discuter avec eux à de nombreuses reprises. Thierry Amand m'a apporté un éclairage tout à fait original de la compréhension des règles de sélection optiques non naturelles que l'on trouve dans le silicium, et Robson Ferreira a soulevé de nombreuses questions relatives à la photo-émission : qu'ils trouvent ici tous deux mes remerciements les plus sincères. Je n'oublie pas de remercier également Antoine Georges, professeur de l'Ecole Polytechnique,

pour son point de vue de théoricien, notamment sur les questions de calcul de structure de bandes.

Mes remerciements vont ensuite à l'ensemble des chercheurs du groupe Electrons Photons Surfaces qui ont tous été très impliqués dans la réalisation de mes expériences. Jacques Peretti a dirigé ma thèse. Il s'est investi énormément à mes côtés et n'a reculé devant aucune des difficultés rencontrées durant ces années. Il a pris, en ce sens, de lourdes responsabilités à des moments souvent critiques de mes travaux. C'est avec son appui que je me suis lancé dans l'expérience de photo-émission. Il a fallu pour cela apporter d'importantes modifications à l'expérience, modifications qui ont consommé une grande partie du temps. Sans son optimisme dans ces moments difficiles, rien n'aurait été possible. Sur le plan scientifique, j'ai eu la chance de bénéficier de son sens aigu de l'observation, de son goût pour la précision, de son intransigeance sur les résultats expérimentaux, et de leur perpétuelle remise en question… Dans les moments de découragement ou de tension, il a fait preuve d'un grand sens d'écoute et de compréhension. J'en retire un sens nouveau du travail équipe, et cette expérience humaine me servira sans doute longtemps. Pour toutes ces raisons, je le remercie. Je remercie également Yves Lassailly pour l'énergie incroyable qu'il a déployée à mes côtés pour débloquer des situations techniques complexes. Son dévouement a été sans bornes. Il m'a également fait bénéficier de l'expertise de ses nombreux collègues dans les autres laboratoires de l'Ecole. Sa chaleur humaine et son soutien comptent aussi pour beaucoup dans ma motivation qu'il a fallu sans cesse entretenir. Je remercie encore Alistair Rowe et Daniel Paget, pour les nombreuses discussions scientifiques que nous avons eues autour de la physique du spin dans les semi-conducteurs, ainsi que Claudine Hermann, qui a pris sa retraite au début de ma thèse, mais dont je retiens le dynamisme et le sens pédagogique pour expliquer simplement des concepts fondamentaux.

J'adresse un remerciement spécial à Georges Lampel : il y a tout juste quarante ans, il mettait en évidence, par hasard (m'a-t-il confié, mais je crois plutôt à son intuition), la polarisation dynamique des noyaux de ^{29}Si par pompage optique, ouvrant la voie aux développements de l'étude de la dynamique de spin dans les semi-conducteurs, dont on voit les nombreux succès aujourd'hui. Le problème du pompage optique dans le silicium ne l'a jamais quitté, et les résultats d'aujourd'hui montrent qu'en sciences, il n'est jamais trop tôt pour abandonner une idée. J'avoue que le travail à ses côtés à été rude, mais j'admire profondément son dévouement total envers la science fondamentale, et sa grande humilité devant le fait expérimental. J'ai surtout appris une nouvelle façon de faire de la science, celle qui consiste à douter de tout, à tout reconstruire, à tout abandonner, à tout explorer.

Il faut maintenant que j'élargisse mes remerciements à l'ensemble des chercheurs, ingénieurs, techniciens et administratifs qui composent ce laboratoire. Parmi eux, Fouad Maroun, dont la liste des compétences est trop longue pour être détaillée ici, a été tout le temps disponible pour me prêter main forte, malgré une charge de responsabilités énorme au sein du laboratoire. Sans Robert Cortés, et son goût de collectionneur pour les antiquités électroniques, je n'aurai jamais pu dépanner moi-même nombre de mes appareils. Robert Cortés garde absolument tout dans ses tiroirs, et si vous cherchez le premier exemplaire des ordinateurs Apple, ou les premières bandes magnétiques d'enregistrement de données, vous les trouverez sans doute chez lui, et peut- être encore en état de fonctionner ! Jean-Noël Chazaviel, quant à lui, est une véritable mémoire vivante de l'histoire de PMC. Il n'y a que lui pour dénicher le dernier exemplaire du moteur pas à pas capable de remettre en marche mon spectromètre. Mais le plus impressionnant est l'ensemble de ses compétences scientifiques qui s'étendent bien au-delà de ses domaines de prédilection. Le laboratoire PMC, dont la

culture du fait maison est l'une des caractéristiques, ne serait rien sans le concours précieux de Dominique Clément, Bernard Mathon et Didier Lenoir, qui parviennent à se plier, non sans d'âpres combats, aux exigences parfois irréalistes des chercheurs. Sans leur application, leur patience, leur précision, leur inventivité, nombre de travaux réalisés ici n'auraient jamais vu le jour. Le travail, trop souvent méconnu de Julien Monguillon et Denis Coupevent-Desgraviers qui assurent le fonctionnement des outils informatiques, mérite aussi d'être souligné, tout comme celui du personnel administratif qui gère les commandes, les missions, et nombre de tâches essentielles au fonctionnement global du laboratoire.

Ce travail a fait appel à de nombreux collaborateurs extérieurs au laboratoire. Ainsi, Soline Richard m'a gracieusement fourni les données numériques issues de son calcul de structure de bandes du silicium. De nombreuses figures de ce manuscrit ont été réalisées grâce à ces données. Guy Fishman m'a initié à la théorie des groupes appliquée aux semi-conducteurs, et à la méthode **k.p**. Oleg Tereschenko m'a fait bénéficier de son expertise en physique des surfaces, notamment sur la procédure de césiation du silicium. Murray Campbell, qui a conçu le détecteur de Mott utilisé dans cette thèse il y a plus de vingt ans, m'a fait partager son savoir-faire dans le domaine expérimental difficile des mesures de polarimétrie. Bernard Pichau m'a fournit les échantillons de silicium intrinsèque dopés or utilisés en photoluminescence. Je tiens donc à remercier toutes ces personnes, et également bien d'autres, telles que Claude Weisbuch, Henri Benisty et Lucio Martinelli, pour leurs conseils en optique.

Le laboratoire PMC comporte une vingtaine de thésards, qui forment une équipe particulièrement soudée et dynamique. Sur le plan scientifique, je garde un excellent souvenir des séminaires thésards dont j'ai été responsable pendant un an. Mais le plus important reste

les liens d'amitié que j'ai pu nouer avec eux, notamment Driss Lamine, Gregory Savidand, Alexis Damian, Jesper Mellenthin, Xiaoxin Li, Filippo Fabbri, Patricia Prodhomme, Vincent Tariel, Larbi Touahir, Lynda Amirouche et Amel Slimani. Enfin, je voudrais remercier spécialement Simon Holzberger, jeune stagiaire allemand qui est venu passer quelques mois dans notre groupe. Malgré sa modestie, une grande partie des résultats de photo-émission lui est due. Simon Holzberger est arrivé début avril 2008 et a repris en main très rapidement la manip du détecteur de Mott. Les premiers résultats ont commencé à frémir début juin, en plein milieu de la rédaction de ce manuscrit. A partir de ce moment-là, on a senti qu'on tenait le dragon par la queue. Nous avons alors travaillé nuit et jour. Ma rédaction prenait de plus en plus de retard, mais les résultats qui sortaient jour après jour me faisaient oublier qu'il faudrait bientôt soutenir… Certains des points expérimentaux ont nécessité des dizaines d'heures d'accumulation. Simon a fait preuve d'une énergie incroyable et d'un sens expérimental hors du commun. Nous avons partagé des moments intenses d'excitation autour de l'expérience, des discussions passionnées sur le calcul de polarisation, et surtout de grands moments d'amitié. Les quatre mois passés en sa compagnie ont été de loin les plus stimulants de ma thèse.

Enfin, je remercie toute ma famille et mes amis pour leur soutien quotidien durant ces quatre ans. Anne-Marie a supporté mes nombreuses nuits au labo (ou mes nuits blanches à la maison !), et beaucoup de week-end sacrifiés pour aller faire avancer la manip. Sans elle, et sans mon fils, Sébastien, je n'aurais jamais eu la force d'aller jusqu'au bout.



Dessin de Garry Larson.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION **11**

1 PROPRIETES PHYSIQUES IMPORTANTES DU SILICIUM **15**

1.1 CRISTALLOGRAPHIE 15

1.1.1 Maille élémentaire dans l'espace réel *15*

1.1.2 Maille élémentaire dans l'espace réciproque *16*

1.2 PROPRIETES DES NOYAUX 17

1.3 STRUCTURE DE BANDES 17

1.3.1 Présentation *17*

1.3.2 Structure de bandes et symétries en centre de zone *20*

1.3.2.1 De la physique atomique au semi-conducteur 20

1.3.2.2 Propriétés de symétrie des fonctions d'onde à k=0 22

1.3.2.3 Fonctions d'onde du semi-conducteur à k=0 23

1.3.2.4 Introduction du couplage spin-orbite 24

1.3.2.5 Structure de bandes à k=0 avec couplage spin-orbite 25

1.3.3 Bandes de valence *29*

1.3.3.1 Bandes de trous lourds et de trous légers 29

1.3.3.2 Bande split-off 30

1.3.4 Bandes de conduction *31*

1.3.4.1 Bande de conduction Γ_6^- 31

1.3.4.2 Bande de conduction Γ_8^- 32

1.4 PRINCIPAUX GAPS 33

1.4.1 Le gap indirect « X » *33*

1.4.2 Le gap indirect « L » *35*

1.4.3 Le gap direct « Γ » *36*

1.5 MODES DE VIBRATION 36

1.6 ABSORPTION OPTIQUE 38

1.6.1 Transitions indirectes *39*

1.6.2 Transitions directes *45*

1.7 CONCLUSION 47

2 PRINCIPES DU POMPAGE OPTIQUE DANS LES SEMI-CONDUCTEURS 49

2.1 POLARISATION DE LA LUMIERE 51

2.2 POLARISATION ELECTRONIQUE 53

2.3 LIEN ENTRE POLARISATION ELECTRONIQUE ET POLARISATION DE LA LUMIERE 54

2.4 CALCUL DE LA POLARISATION INITIALE DANS LE CAS DU SILICIUM 55

2.4.1 Principe *55*

2.4.2 Transitions à partir de Γ_8^+ *57*

2.4.3 Transitions à partir de Γ_7^+ *60*

2.4.4 Remarques importantes *61*

2.5 POLARISATION ELECTRONIQUE EN REGIME PERMANENT 63

2.6 MECANISMES INTERNES DE RELAXATION DE SPIN 65

2.7 EVOLUTION DE LA POLARISATION EN CHAMP MAGNETIQUE EXTERIEUR 66

2.7.1 Polarisation dans un champ magnétique transverse : effet Hanle *66*

2.7.2 Polarisation dans un champ magnétique longitudinal *68*

3 PHOTOLUMINESCENCE EN CONDITIONS DE POMPAGE OPTIQUE 69

3.1 PRINCIPE 71

3.2 PARTIE EXPERIMENTALE 72

3.2.1 Excitation et polarisation *73*

3.2.2 Echantillons étudiés *76*

3.2.3 Détection et analyse de la polarisation *78*

3.2.4 Principe d'une mesure de polarisation *83*

3.2.5 Paramètres expérimentaux explorés *85*

3.2.6 Lecture des spectres de luminescence *87*

3.3 RESULTATS EXPERIMENTAUX 88

3.3.1 Etude en fonction de l'énergie d'excitation *88*

3.3.2 Etude en fonction du dopage *92*

3.3.3 Etude en fonction de la température *98*

3.3.4 Etude sous champ transverse *100*

3.3.5 Etude sous champ longitudinal *102*

3.4 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 102

4 ETUDE PAR PHOTO-EMISSION RESOLUE EN ENERGIE ET EN SPIN 107

4.1 PROCESSUS DE PHOTO-EMISSION 108

4.1.1 Absorption optique *108*

4.1.2 Transport : diffusion de spin à une dimension *109*

4.1.2.1 Premier cas : faible coefficient d'absorption et épaisseur d faible devant L et L_S 110

4.1.2.2 Deuxième cas : membrane de silicium massive, et fort coefficient d'absorption 111

4.1.3 Emission *112*

4.1.3.1 Photo-émission à partir de la vallée X 113

4.1.3.2 Photo-émisssion à partir de la vallée L 113

4.1.3.3 Photo-émission à partir de la vallée Γ 114

4.2 PARTIE EXPERIMENTALE 114

4.2.1 L'enceinte d'étude *114*

4.2.2 Le porte-échantillon *117*

4.2.3 Nettoyage et activation de photocathode en silicium *118*

4.2.3.1 Affinité électronique négative 118

4.2.3.2 Nettoyage chimique de la surface du silicium 123

4.2.3.3 Nettoyage thermique sous UHV de la surface du silicium 124

4.2.3.4 Procédure d'activation de la surface de silicium 127

4.2.4 Membranes de silicium *131*

4.2.5 Sources de lumière et optiques *132*

4.2.6 Analyse à haute résolution en énergie : le spectromètre à électrons lents *133*

4.2.6.1 Fonctionnement du sélecteur 134

4.2.6.2 Calibration en énergie 138

4.2.6.3 Focalisation dans le plan perpendiculaire à l'axe du sélecteur 139

4.2.6.4 Optique de décélération 140

4.2.6.5 Optique de sortie et de transport 140

4.2.7 Analyse résolue en spin : le détecteur de Mott *141*

4.2.7.1 Principe de fonctionnement 141

4.2.7.2 Design et instrumentation ... 143
4.2.7.3 Calibration en spin ... 145
4.2.7.4 Mesure d'une asymétrie en pratique ... 149
4.3 RESULTATS ... 151
4.3.1 Cathode en affinité négative dans l'IR ... 152
4.3.2 Rendement quantique ... 154
4.3.3 Courbes de distribution en énergie à haute résolution ... 156
4.3.3.1 Calibration en énergie ... 156
4.3.3.2 Analyse spectroscopique ... 157
4.3.3.2.1 Régime basse énergie d'excitation : de 1.173 eV à 2.181 eV ... 163
4.3.3.2.2 Régime haute énergie d'excitation : 2.333 eV à 3.534 eV ... 166
4.3.4 PEDC ... 171
4.3.4.1 Etude en fonction du champ magnétique ... 172
4.3.4.2 Etude en fonction de l'énergie d'excitation et de la température ... 174
4.3.4.2.1 Polarisation au seuil haute énergie ... 177
4.3.4.2.2 Polarisation à basse énergie ... 181
4.4 CONCLUSIONS ... 185
5 CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES ... 189
6 ANNEXES ... 193
6.1 POLARISATION D'UNE LUMIERE QUELCONQUE ... 193
6.1.1 Base de décomposition en composantes circulaires ... 193
6.1.2 Décomposition d'une lumière quelconque dans la base (e_+,e_-) ... 195
6.1.3 Action d'une lame retardatrice ... 196
6.1.3.1 Cas général ... 196
6.1.3.2 Cas particulier ... 196
6.2 RESOLUTION DE L'EQUATION DE DIFFUSION DU SPIN ... 197
6.3 CALCUL DE L'ANGLE DE ROTATION DANS LA BOBINE ... 204
6.4 SCHEMA D'ENSEMBLE DE L'OPTIQUE ELECTRONIQUE ... 206
6.5 CORRESPONDANCES DES NOTATIONS DES SYMETRIES DE GROUPE ... 207
7 BIBLIOGRAPHIE ... 209

Introduction

Le travail présenté dans cette thèse concerne l'étude du pompage optique dans le silicium. Il a pour objectif d'explorer la physique du spin des électrons de conduction dans ce semi-conducteur particulier, qui, après s'être imposé comme matériau de choix de l'électronique traditionnelle, manipulant uniquement la charge de l'électron, se voit actuellement reconsidéré pour ses propriétés de spin. En effet, les temps de relaxation de spin électronique attendus sont longs, ce qui fait potentiellement du silicium un bon candidat pour transporter de l'information codée sous forme d'orientation de spin. Les retombées technologiques espérées sont bien sûr prometteuses, mais, fondamentalement, l'état des connaissances de la physique du spin dans le silicium est bien moins avancé que dans les autres semi-conducteurs, notamment les semi-conducteurs III-V. La raison en est que l'injection et la détection d'une polarisation électronique sont problématiques dans le silicium. Des progrès marquants ont pourtant été obtenus très récemment en ce sens par Žutic[1], Jonker[2], Appelbaum[3], et témoignent de l'importance du sujet dans le contexte actuel.

Historiquement, c'est dans le silicium que le pompage optique des semi-conducteurs a été mis en évidence, par Lampel[4], dans une expérience de résonance magnétique des noyaux de ^{29}Si. C'est le découplage des états par interaction spin-orbite qui est à la base du phénomène. Sous lumière polarisée circulairement, les électrons de conduction acquièrent une polarisation, qu'ils transfèrent aux noyaux par le biais de l'interaction hyperfine entre le système de spins électroniques et le système de spins nucléaires. Ce résultat a ouvert la voie à l'étude du pompage optique et de la dynamique de spin dans les semi-conducteurs[5]. Ces recherches ont été principalement conduites sur les composés III-V, au détriment du silicium. La raison en est liée à deux caractéristiques fondamentales de la structure de bandes de ces composés : la

nature du gap, et le couplage spin-orbite. Les conséquences d'un gap direct et d'un couplage spin-orbite important dans les composés III-V sont immédiates : l'absorption et la recombinaison radiative y sont fortes, et le transfert du moment angulaire des photons aux électrons, efficace. Le temps de vie des électrons et le temps de relaxation de spin des électrons dans la bande de conduction sont courts, et du même ordre de grandeur. De fait, l'injection et la détection d'une population électronique polarisée de spin peuvent se faire optiquement, avec des moyens extrêmement simples. La première expérience de photoluminescence polarisée circulairement a ainsi été faite par Parsons[6], dès 1969, sur GaSb. Les efforts théoriques et expérimentaux qui se sont poursuivis dans cette voie ont mené à l'identification des principaux mécanismes de relaxation de spin dans les semi-conducteurs[7-9].

Dans le silicium, c'est la situation inverse qui prévaut. Le gap fondamental est indirect, et le couplage spin-orbite, faible. L'absorption optique est faiblement efficace, et le temps de vie des électrons de conduction est de plusieurs ordres de grandeur supérieur à leur temps de relaxation de spin. De fait, c'est principalement par la résonance électronique de spin des états donneurs, délocalisés vers la bande de conduction en fonction de la température ou de la concentration électronique, que l'étude de la dynamique de spin des électrons dans le silicium a été abordée. Un ensemble très important de résultats expérimentaux à été obtenu[10-34], dont on peut retenir un ordre de grandeur du temps de relaxation de spin de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes[26]. La technique du pompage optique, par contre, permet d'étudier la polarisation d'électrons libres de conduction créés directement à partir de la bande de valence. A cause des difficultés évoquées ci-dessus, elle a été appliquée au cas du silicium principalement de façon indirecte, c'est-à-dire couplée à une mesure de résonance magnétique des noyaux de ^{29}Si. Ainsi, Bagraev *et al.*, ont poursuivi les travaux de Lampel, notamment en

introduisant des centres profonds de recombinaison pour diminuer le temps de vie des électrons de conduction[35-37]. En dépit d'efforts menés jusqu'au début des années 80, une polarisation maximale nucléaire de seulement 0.03% a été détectée par Bagraev[38]. Récemment, Verhulst[39] a repris ces travaux et proposé de nouvelles méthodes pour obtenir des polarisations nucléaires accrues d'un ordre de grandeur. Ces avancées ont montré que la diminution du temps de vie est un moyen efficace d'accroître l'efficacité du pompage optique dans le silicium.

Dans ce travail, nous reprenons cette idée et l'exploitons sous différentes formes : dans une expérience de photoluminescence polarisée, puis dans une expérience de photo-émission polarisée.

Dans le premier chapitre, nous rappelons quelques propriétés fondamentales du silicium. En particulier, sa structure de bandes, la position des principaux gaps et les propriétés de symétrie des fonctions d'onde en centre de zone sont détaillées. Ces rappels sont destinés à mettre en place une base théorique pour le calcul de polarisation électronique initiale que nous proposons dans le deuxième chapitre, consacré aux principes de base du pompage optique des semi-conducteurs.

Dans le troisième chapitre, nous mettons en œuvre l'idée du raccourcissement du temps de vie en jouant sur la concentration d'impuretés, comme proposé initialement par Bagraev, mais dans une expérience de photoluminescence polarisée en régime stationnaire, qui est une mesure directe du degré de polarisation électronique. Cette méthode a longtemps été considérée comme inadaptée dans le cas du silicium, pour les raisons déjà évoquées, mais en réalité, c'est surtout l'absence de source accordable puissante proche du gap fondamental qui

a empêché son application. L'utilisation d'un laser Ti:Al_2O_3 d'une puissance optique de 1 W nous a permis de mener la première étude consacrée à ce sujet.

Dans le dernier chapitre nous contournons la difficulté liée au temps de vie en proposant une expérience de photo-émission résolue en énergie et en spin. L'idée est de remplacer le temps de vie par un temps d'échappement des électrons dans le vide. Nous conduisons cette étude en préparant des cathodes de silicium en affinité électronique négative, ce qui nous permet d'étudier les distributions d'énergie et leur polarisation pour une gamme d'énergies d'excitation allant du gap fondamental indirect, dans le domaine de l'infrarouge, au gap direct, dans le domaine de l'ultraviolet. Nous montrons qu'au gap direct, une forte polarisation électronique est observée, en accord avec les valeurs théoriques calculées.

1 Propriétés physiques importantes du silicium

Cette partie a pour but de présenter certaines propriétés physiques importantes du silicium liées à sa structure de bandes, et de mettre en avant les particularités qui en découlent par rapport aux autres semi-conducteurs.

1.1 Cristallographie

Le silicium possède la structure cristallographique du diamant. Son groupe d'espace est noté $Fd\bar{3}m$ dans la notation internationale de Hermann-Mauguin, O_h^7 dans la notation de Shoenfliess. Son groupe ponctuel de symétrie est le groupe $m\bar{3}m$. Ce groupe contient notamment l'opération d'inversion, et le cristal est dit centro-symétrique. Une conséquence importante est que le mécanisme de Dyakonov-Perel[40] qui joue un rôle important dans la relaxation de spin dans les semi-conducteurs non centro-symétriques (type GaAs) est absent. Le réseau direct est cubique face centrée[41] (a=5.43 Å à 295.7 °K).

1.1.1 Maille élémentaire dans l'espace réel

Le cristal est entièrement décrit par la répétition périodique de 2 atomes de silicium, placés en (0,0,0) et (a/4,a/4,a/4), suivant les vecteurs (a/2,a/2,0) (0,a/2,a/2) (a/2,0,a/2) qui forment la maille primitive rhomboédrique. Cependant, on préfère souvent la maille conventionnelle formée par les vecteurs **x**=(a,0,0) **y**=(0,a,0) **z**=(0,0,a) : les atomes occupent les 8 sommets du cube de côté a, le centre des 6 faces, ainsi qu'un site tétraédrique sur deux (Figure 1-1). Le

centre d'inversion est situé en (a/8,a/8,a/8). La maille conventionnelle permet de définir les 3 vecteurs du réseau réciproque : $\mathbf{k}_x=4\pi/a(1,0,0)$ $\mathbf{k}_y=4\pi/a(0,1,0)$ $\mathbf{k}_z=(4\pi/a)(0,0,1)$, qui sont parallèles aux vecteurs **x**, **y**, et **z** du réseau direct.

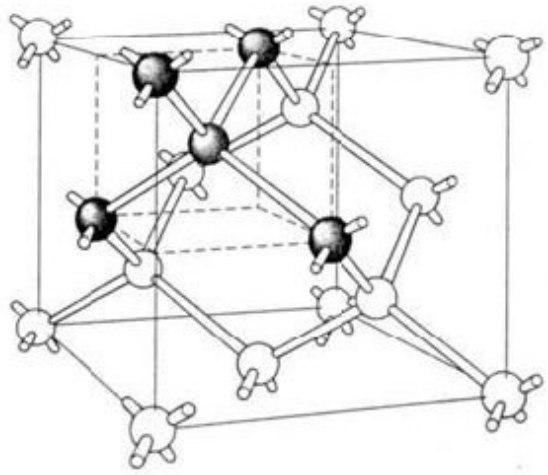


Figure 1-1 : maille élémentaire.

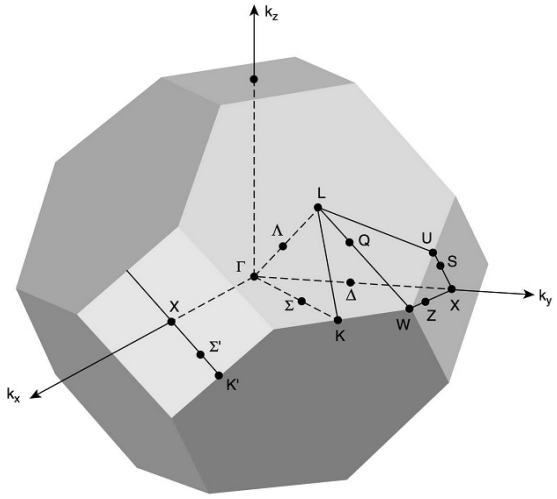


Figure 1-2 : première zone de Brillouin.

1.1.2 Maille élémentaire dans l'espace réciproque

Le réseau réciproque est cubique centré, de pas $4\pi/a$. La première zone de Brillouin (ou cellule de Wigner-Seitz dans l'espace réciproque) est un octaèdre tronqué (Figure 1-2). Le Tableau 1-1 rappelle la position des points de haute symétrie ($k_0=2\pi/a$) :

Points	Position	Dégénérescence	Axe
Γ	k_0 (0,0,0)	1	
X	k_0 (1,0,0)	6	Δ
L	k_0 (1/2,1/2,1/2)	8	Λ
K	k_0 (3/4,3/4,0)	12	Σ

Tableau 1-1 : principaux points de symétrie du réseau réciproque ($k_0=2\pi/a$). La dégénérescence est le nombre de directions équivalentes dans lesquelles ces points se retrouvent.

La densité du cristal est de 2.329 g.cm^{-3}, sa température de fusion est de 1685 °K.

1.2 Propriétés des noyaux

Le silicium possède trois isotopes naturels, en abondance relative de ^{28}Si :^{29}Si :^{30}Si=0.922 : 0.047 : 0.031. L'isotope 29 est le seul à posséder un spin nucléaire non nul : I=1/2. Un spin ½ ne donne que des effets d'interaction dipolaire. Les interactions électrons-noyaux peuvent donc être étudiées simplement en résonance magnétique, et c'est par cette méthode que le pompage optique des électrons a été historiquement découvert dans le silicium[4, 42].

1.3 Structure de bandes

1.3.1 Présentation

Le silicium possède une structure particulière à tout point de vue. La première particularité est la présence d'un gap indirect : le minimum du bas de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence, en effet, ne sont pas situés au même point de l'espace réciproque. Il en

résulte que l'absorption et la recombinaison d'électrons entre la bande de valence et la bande de conduction n'est pas un processus direct, comme nous allons le voir plus en détail (§ 1.6.1). Une conséquence immédiate est que le temps de vie des électrons dans la bande de conduction est très long, typiquement de l'ordre de la dizaine de microsecondes. Le gap indirect du silicium se situe autour de 1.12 eV, c'est-à-dire dans le domaine du proche infrarouge. Cela rend les techniques de détection optique particulièrement difficiles, peu de détecteurs étant sensibles à ces énergies-là. La deuxième particularité est la faiblesse du couplage spin-orbite. Le couplage spin-orbite est l'interaction que ressent un électron, particule de spin ½, lorsqu'il est en mouvement dans un champ électrique, en l'occurrence, le champ électrique d'un atome. Cette interaction entraîne une levée de dégénérescence dans la bande de valence et dans la bande de conduction, qui est de l'ordre de quelques dizaines de meV : 44 meV dans la bande valence[43], environ 30 à 40 meV dans la bande conduction[44]. Les calculs de structures de bande du silicium sur toute la zone de Brillouin par différentes méthodes (pseudo-potentiels[45], ou méthode **kp**[46]) négligent souvent cette interaction.

Nous verrons que pour être dans les conditions du pompage optique, l'énergie d'excitation doit être comprise entre le gap et le gap plus le spin-orbite. Cela laisse une marge très réduite pour la gamme d'énergie d'excitation, et nécessite l'emploi de sources accordables pour explorer les différents régimes d'excitation possibles.

Signalons enfin que le silicium possède aussi un gap direct, situé en centre de zone, mais dans une gamme d'énergie beaucoup plus élevée, de l'ordre de 3.3 eV, c'est-à-dire dans le domaine de l'UV. On se retrouve là encore dans des conditions expérimentales particulières : la production d'une lumière polarisée circulaire dans l'UV requiert des composants optiques

spécialement adaptés à ces énergies-là, où peu de sources de lumière accordables continues existent actuellement.

L'étude du pompage optique menée dans ce travail couvre une gamme d'énergie d'excitation large, variant entre le gap indirect et le gap direct du silicium. Pour cette raison, on aura besoin d'une description assez complète de la structure de bandes du silicium, que nous rappelons dans les parties qui suivent. Nous donnerons les valeurs expérimentales des paramètres importants de cette structure (masses effectives, gap direct et indirect), et nous attacherons une attention toute particulière aux questions de propriétés de symétrie des fonctions d'onde.

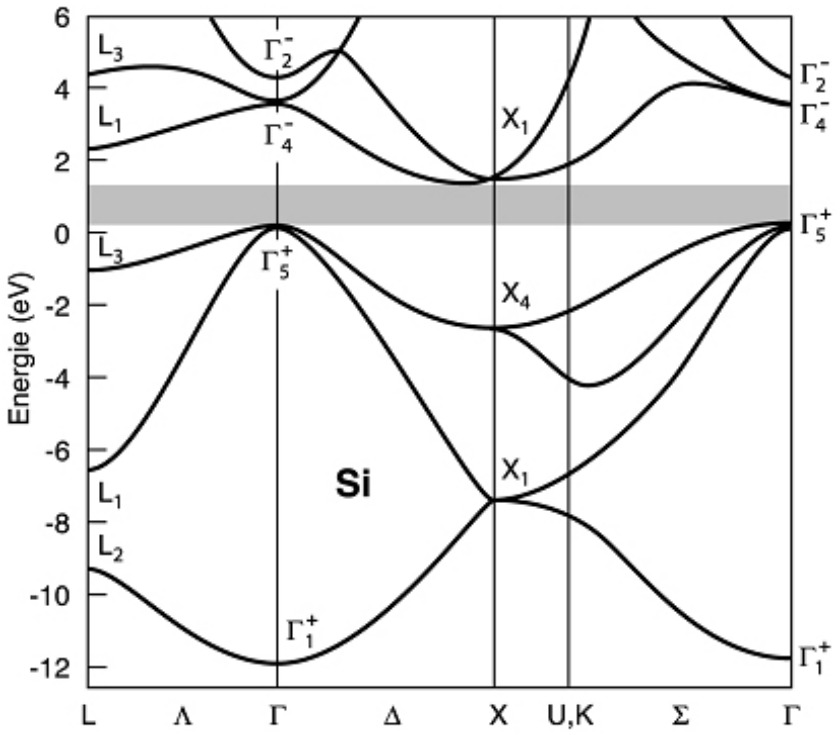


Figure 1-3 : structure de bandes du Si calculée par la méthode des pseudo-potentiels, d'après Chelikowsky[47]. Le calcul ne tient pas compte du couplage spin-orbite. Les notations employées sont celles de Koster[48]. Pour une correspondance entre les différentes notations des symétries de groupes, regarder l'annexe 6.5.

1.3.2 Structure de bandes et symétries en centre de zone

1.3.2.1 De la physique atomique au semi-conducteur

Le silicium (Z_{Si}=14) a pour structure électronique $1s^2\ 2s^2 2p^6\ 3s^2 3p^2$. La bande de valence et la bande de conduction sont formées par la mise en commun d'orbitales atomiques lorsqu'on rapproche progressivement des atomes infiniment éloignés sans interaction jusqu'à leurs positions dans le réseau. Pour un atome isolé, la symétrie des orbitales atomiques s et p est parfaitement claire. Elle est donnée par leur partie angulaire, qui sont des combinaisons linéaires d'harmoniques sphériques $Y_{l,m}$, c'est-à-dire des fonctions propres des opérateurs $\mathbf{L}^2$ et $\mathbf{L}_z$:

$$\begin{aligned}\mathbf{L}^2 Y_{l,m} &= l(l+1)\hbar^2 Y_{l,m} \\ \mathbf{L}_z Y_{l,m} &= m\hbar Y_{l,m}\end{aligned} \qquad \textbf{1-1}$$

où l est un entier positif ou nul et m un entier tel que $-l \le m \le l$.

La fonction s est obtenue pour l=0, m=0 et a pour expression en coordonnées sphériques[49] :

$$Y_{0,0}(\theta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \qquad \textbf{1-2}$$

Les fonctions obtenues pour l=1, m=0, ±1 ont pour expressions en coordonnées sphériques :

$$\begin{aligned}Y_{1,\pm1}(\theta,\varphi) &= \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{\pm i\varphi} = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\frac{1}{r}(x \pm iy) \\ Y_{1,0}(\theta,\varphi) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{z}{r}\end{aligned} \qquad \textbf{1-3}$$

Les combinaisons linéaires de ces fonctions forment les fonctions atomiques p_x, p_y, p_z.

Dans un semi-conducteur, les bandes sont dites « de symétrie s » ou « de symétrie p » suivant la façon dont les fonctions d'onde se transforment par les opérations du groupe de symétrie auquel appartient le cristal. Cette façon de nommer la symétrie des bandes est donc empruntée

à la physique atomique, et se justifie de la façon suivante. Dans une approche type « liaisons fortes » (tight binding approximation), les fonctions d'onde du semi-conducteur sont obtenues par combinaison linéaire des orbitales atomiques (Linear Combination of Atomic Orbitals). Prenons les 2 atomes de la maille primitive du silicium, notés A et A', situés en (0,0,0) et (a/4,a/4,a/4), et notons I le centre d'inversion, situé en (a/8,a/8,a/8). Les orbitales 3s de l'atome A (respectivement A') sont notées s_A (respectivement $s_{A'}$). Les orbitales 3p de l'atome A (respectivement A') sont notées x_A, y_A, z_A (respectivement $x_{A'}$, $y_{A'}$, $z_{A'}$). En se limitant à ces seules orbitales (hybridation sp^3), l'approximation des liaisons fortes permet de montrer que les fonctions d'onde d'un semi-conducteur centro-symétrique, à **k=0**, sont de la forme $s_A+s_{A'}$, $x_A-x_{A'}$, $y_A-y_{A'}$, $z_A-z_{A'}$ pour la bande de valence, et de la forme $s_A-s_{A'}$, $x_A+x_{A'}$, $y_A+y_{A'}$, $z_A+z_{A'}$ pour la bande de conduction. Elles sont qualifiées de «type s», ou «type p», suivant la combinaison linéaire d'orbitales atomiques dont elles proviennent, car elles possèdent effectivement les propriétés de symétrie des fonctions « s » et « p » atomiques. Les fonctions d'onde de la bande de valence sont symétriques (liantes) lorsqu'on change **r** en –**r**, tandis que les fonctions d'onde de la bande de conduction sont antisymétriques (antiliantes) pour la même transformation. La Figure 1-4 illustre le résultat obtenu dans le cadre de cette méthode. Le cas du silicium est particulier par rapport aux autres semi-conducteurs cubiques, car les fonctions «type p» de la bande de conduction se trouvent en dessous des fonctions «type s». Sans tenir compte du spin, les fonctions de «type p» sont trois fois dégénérées, et les fonctions «type s» ne sont pas dégénérées. En tenant compte du spin (mais sans tenir compte du couplage spin-orbite), les fonctions «type p» sont six fois dégénérées, et les fonctions «type s» sont deux fois dégénérées.

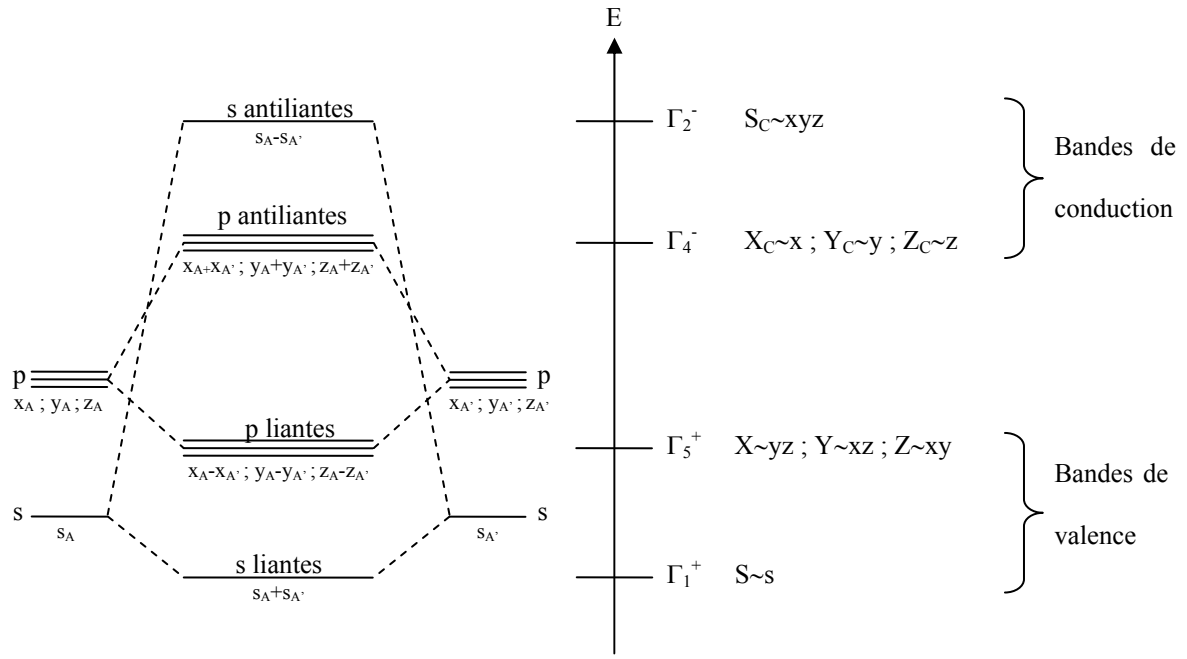


Figure 1-4 : niveaux et symétries des fonctions d'onde du silicium à k=0 obtenus par la méthode des liaisons fortes. La symétrie des fonctions d'onde utilise la notation de Koster[48] du groupe O_h.

1.3.2.2 Propriétés de symétrie des fonctions d'onde à k=0

On précise maintenant un système de notations utilisé pour caractériser les propriétés de symétrie de ces différentes fonctions, et qui nous permettra par la suite de calculer les éléments de matrice pour les transitions optiques en lumière polarisée circulairement. Par exemple, une fonction de «type s» liante de la bande de valence —que l'on notera désormais S— est symétrique par rapport au centre d'inversion et ne privilégie aucune direction de l'espace. On dira qu'elle se transforme « comme s » par les opérations du groupe O_h et l'on note « s » sa symétrie. Par contre, une fonction «type p» liante de la bande de valence est symétrique par rapport au centre d'inversion, et privilégie une direction de l'espace. Par exemple la fonction x_A-$x_{A'}$ —que l'on notera X— privilégie la direction x et ne change pas de signe par changement de **r** en –**r**. On dira qu'elle se transforme « comme yz », et l'on note

« yz » sa symétrie (c'est cette propriété qui est notée ~ sur la Figure 1-4). La notation des symétries pour les fonctions de la bande de conduction suit la même logique, avec l'indice C.

1.3.2.3 Fonctions d'onde du semi-conducteur à k=0

L'hamiltonien du cristal, en l'absence de couplage spin-orbite, s'écrit :

$$H = \frac{p^2}{2m_0} + V(r) \qquad \textbf{1-4}$$

$p = -i\hbar\nabla$, m_0 la masse de l'électron libre, et V(r) le potentiel périodique développé par les ions du réseau.

En physique atomique, on sait résoudre cet hamiltonien dont les fonctions propres sont aussi fonctions propres de $\mathbf{L}^2$ et $\mathbf{L}_z$[49], et qui ont comme parties angulaires les harmoniques sphériques $Y_{l,m}$.

Par analogie, en s'appuyant sur l'approche développée ci-dessus, on admettra que dans un semi-conducteur, à **k=0**, on peut construire des fonctions $Y_{l,m}$ telles que :

$$\begin{aligned} Y_{0,0} &\equiv S \\ Y_{1,1} &\equiv \frac{X + iY}{-\sqrt{2}} \\ Y_{1,0} &\equiv Z \\ Y_{1,-1} &\equiv \frac{X - iY}{\sqrt{2}} \end{aligned} \qquad \textbf{1-5}$$

Les arguments de symétrie et l'analogie avec la physique atomique exposés ici peuvent en réalité se justifier plus rigoureusement à l'aide de la théorie des groupes[50]. A partir de ce moment, on devrait aussi parler de pseudo-moment orbital « **L** », car on quitte la physique atomique, mais on ne fera pas cette nuance.

1.3.2.4 Introduction du couplage spin-orbite

Le couplage spin-orbite est introduit à ce niveau-là, car il joue un rôle central dans tout ce qui va suivre : le pompage optique, les mécanismes de relaxation de spin, et la diffusion de Mott (diffusion dépendant du spin) mettent tous en jeu cette interaction.

L'électron est porteur d'une charge électrique, -e, et d'un moment cinétique intrinsèque, le spin. A ce moment cinétique, noté **S**, est associé un moment magnétique, **μ**, tel que $\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{S}$. La constante de proportionnalité est le rapport gyromagnétique de l'électron et vaut $g\mu_B / \hbar$, où g=2 est le facteur de Landé de l'électron[1], $\mu_B = -e\hbar/(2m_0)$ est le magnéton de Bohr, et m_0 la masse de l'électron libre. Lorsqu'un électron se déplace dans un champ électrique $\mathbf{E} = -\nabla V$ dans un référentiel où il est animé d'une vitesse **v**, il perçoit, dans son propre référentiel, un champ magnétique $\mathbf{B} = \frac{1}{c^2}\mathbf{E} \times \mathbf{v}$ autour duquel son spin entre en précession. L'énergie de couplage entre son moment magnétique et ce champ magnétique est donc **-μ**.**B**. Dans le cas d'un champ électrique central, en l'occurrence celui d'un atome, cette énergie s'écrit simplement (en notant **L** le moment orbital de l'électron) : $-\boldsymbol{\mu}.\mathbf{B} = \frac{-e}{m_0^2 c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}\mathbf{L}.\mathbf{S}$.

En réalité, le changement de référentiel s'accompagne d'un changement de la vitesse de précession (précession de Thomas) qui introduit un facteur ½ dans l'expression de l'énergie de couplage spin-orbite :

---

[1] En toute rigueur, g est légèrement différent de 2 : g≈2.00232 (Cohen-Tannoudji, C., B. Diu, and F. Laloë, *Mécanique quantique*. 1998, Paris).

$$H_{so} = \frac{-e}{2m_0^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{L}.\mathbf{S} \qquad \textbf{1-6}$$

Remarquons que cette énergie est proportionnelle au « poids » de l'atome (V~Ze). Ceci explique que dans le silicium qui est un semi-conducteur « léger » (Z_{Si}=14), comparé à GaAs (Z_{Ga}=31, Z_{As}=33) ou InSb (Z_{In}=49, Z_{Sb}=51) le couplage spin-orbite est faible. Dans le cas général, l'expression du couplage spin-orbite peut se mettre sous la forme $H_{so} = \lambda(\mathbf{r})\mathbf{L}.\mathbf{S}$, et l'on retiendra que cette interaction se traduit par la précession du spin autour d'un champ magnétique.

1.3.2.5 Structure de bandes à k=0 avec couplage spin-orbite

Reprenons le schéma de la Figure 1-4. Nous allons voir que l'introduction du couplage spin-orbite a pour effet de lever la dégénérescence de la bande de valence et de la bande de conduction dans les niveaux Γ_5^+ et Γ_4^- (les niveaux Γ_1^+ et Γ_2^- sont de symétrie s et le couplage spin-orbite y est nul). On ne s'intéresse désormais qu'à ce sous-espace, car les transitions que nous étudierons ne feront pas intervenir les autres niveaux, trop éloignés en énergie.

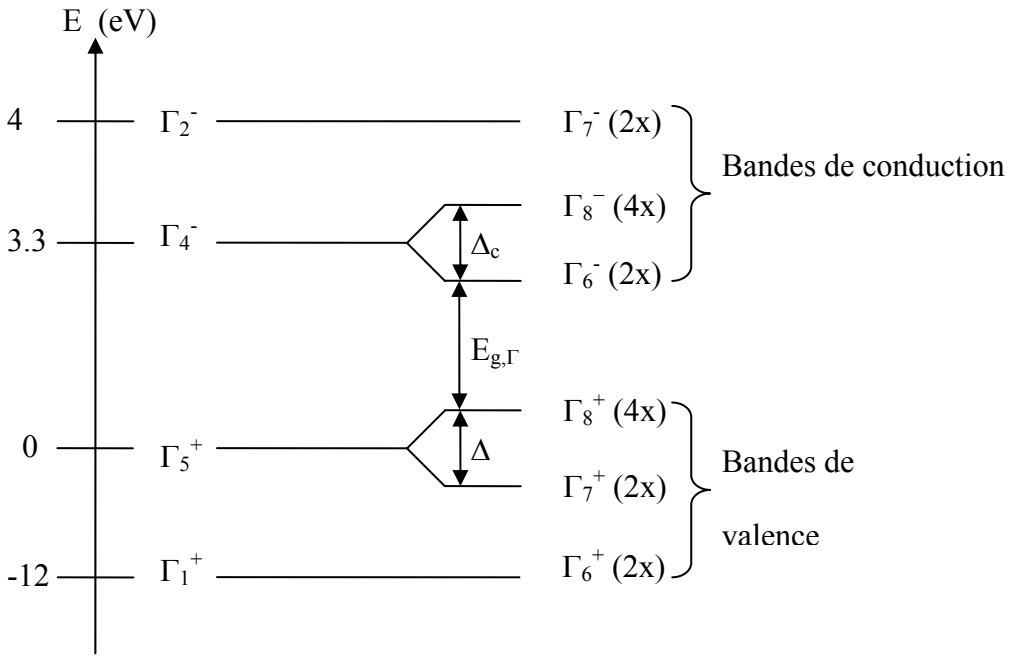


Figure 1-5 : positions et symétries des niveaux à k=0 dans le silicium. Les nombres entre parenthèses indiquent la dégénérescence des niveaux en tenant compte du spin. Les symétries sont celles du groupe double dans le groupe O_h, notées suivant Koster[48].

L'hamiltonien de couplage spin-orbite s'écrit :

$$H_{so} = \frac{\hbar}{4m_0{}^2c^2}\left[\nabla V(\mathbf{r}) \wedge \mathbf{p}\right]\sigma = \frac{\hbar}{2m_0c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}\mathbf{L.S} \qquad \textbf{1-7}$$

Les fonctions de base à considérer sont maintenant $|X\uparrow\rangle\,|Y\uparrow\rangle\,|Z\uparrow\rangle\,|X\downarrow\rangle\,|Y\downarrow\rangle\,|Z\downarrow\rangle$ à partir desquelles on forme des combinaisons linéaires qui seront des fonctions propres de l'hamiltonien avec spin-orbite. En effet, en tenant compte du couplage spin-orbite, **L** et **S** ne sont plus des constantes du mouvement (ne commutent plus avec H_{so}). Par contre, le moment angulaire total **J=L+S** est une constante du mouvement. **J** possède toutes les propriétés d'un moment cinétique. **A** partir de la base de fonctions propres communes à $\mathbf{L}^2$, $\mathbf{L}_z$, $\mathbf{S}^2$, $\mathbf{S}_z$, on peut construire une base de fonctions propres communes à $\mathbf{J}^2$, $\mathbf{L}^2$, $\mathbf{S}^2$ et $\mathbf{J}_z$ qui diagonalise l'hamiltonien de couplage spin-orbite à l'intérieur de Γ_5^+ pour la bande de valence, Γ_4^- pour la bande de conduction. Les fonctions propres obtenues font intervenir les nombres quantiques j

et m_j. Pour un moment orbital entier (0 ou 1 ici) et un spin demi-entier, la base standard[2] obtenue, notée $\left|j;m_j\right\rangle$ est :

pour j=3/2 :

$$\begin{aligned}
\left|\frac{3}{2};-\frac{3}{2}\right\rangle &= \left|Y_{1,-1};\downarrow\right\rangle = \left|\frac{X-iY}{\sqrt{2}};\downarrow\right\rangle \\
\left|\frac{3}{2};-\frac{1}{2}\right\rangle &= \left|\sqrt{\frac{1}{3}}Y_{1,-1};\uparrow\right\rangle + \left|\sqrt{\frac{2}{3}}Y_{1,0};\downarrow\right\rangle = \left|\frac{X-iY}{\sqrt{6}};\uparrow\right\rangle + \left|\sqrt{\frac{2}{3}}Z;\downarrow\right\rangle \\
\left|\frac{3}{2};\frac{1}{2}\right\rangle &= \left|\sqrt{\frac{2}{3}}Y_{1,0};\uparrow\right\rangle + \left|\sqrt{\frac{1}{3}}Y_{1,1};\downarrow\right\rangle = \left|\sqrt{\frac{2}{3}}Z;\uparrow\right\rangle + \left|\frac{X+iY}{-\sqrt{6}};\downarrow\right\rangle \\
\left|\frac{3}{2};\frac{3}{2}\right\rangle &= \left|Y_{1,1};\uparrow\right\rangle = \left|\frac{X+iY}{-\sqrt{2}};\uparrow\right\rangle
\end{aligned} \qquad \textbf{1-8}$$

pour j=1/2 :

$$\begin{aligned}
\left|\frac{1}{2};-\frac{1}{2}\right\rangle &= -\left|\sqrt{\frac{2}{3}}Y_{1,-1};\uparrow\right\rangle + \left|\frac{1}{\sqrt{3}}Y_{1,0};\downarrow\right\rangle = -\left|\frac{X-iY}{\sqrt{3}};\uparrow\right\rangle + \left|\frac{Z}{\sqrt{3}};\downarrow\right\rangle \\
\left|\frac{1}{2};\frac{1}{2}\right\rangle &= -\left|\frac{1}{\sqrt{3}}Y_{1,0};\uparrow\right\rangle + \left|\sqrt{\frac{2}{3}}Y_{1,1};\downarrow\right\rangle = -\left|\frac{1}{\sqrt{3}}Z;\uparrow\right\rangle - \left|\frac{X+iY}{\sqrt{3}};\downarrow\right\rangle
\end{aligned} \qquad \textbf{1-9}$$

Les états j=3/2 sont 4 fois dégénérés avec la valeur propre $\Delta/3$, et forment le quadruplet Γ_8^+ dans la bande de valence. Les états j=1/2 sont 2 fois dégénérés avec la valeur propre $-2\Delta/3$ et forment le doublet Γ_7^+ dans la bande de valence. Δ est l'énergie de séparation spin-orbite dans la bande de valence, et a pour expression :

$$\Delta = \frac{3\hbar}{4m_0c^2}\left\langle X\left|\frac{\partial V}{\partial x}p_y - \frac{\partial V}{\partial y}p_x\right|iY\right\rangle \qquad \textbf{1-10}$$

Rappelons sa valeur expérimentale[43] : Δ=44 meV.

---

[2] Celle obtenue en appliquant l'opérateur $J_-=J_x-iJ_y$ à la fonction $\left|3/2;3/2\right\rangle$.

Dans la bande de conduction, le raisonnement est identique. Les fonctions de base sont obtenues formellement en ajoutant l'indice C aux fonctions de la bande de valence : $\left|X_C\uparrow\right\rangle \left|Y_C\uparrow\right\rangle \left|Z_C\uparrow\right\rangle \left|X_C\downarrow\right\rangle \left|Y_C\downarrow\right\rangle \left|Z_C\downarrow\right\rangle$. Le niveau Γ_4^- est séparé en un doublet Γ_6^- et un quadruplet Γ_8^-, séparés par l'énergie Δ_C :

$$\Delta_C = \frac{3\hbar}{4m_0c^2}\left\langle X_C\left|\frac{\partial V}{\partial x}p_y - \frac{\partial V}{\partial y}p_x\right|iY_C\right\rangle \qquad \textbf{1-11}$$

La valeur de cette énergie n'est connue que sur le plan théorique[44] : Δ_C=30 meV. Le schéma obtenu finalement est celui de la Figure 1-5. Elliott[51] a été le premier à prendre en compte l'effet du couplage spin-orbite sur la structure de bandes (Figure 1-6) :

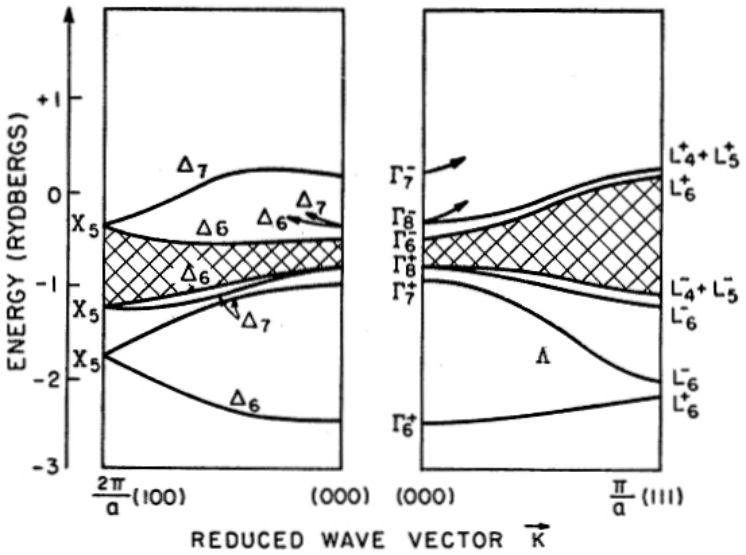


Figure 1-6 : allure de la structure de bandes du diamant prenant en compte le couplage spin-orbite, proposé par Elliott[51].

1.3.3 Bandes de valence

1.3.3.1 Bandes de trous lourds et de trous légers

Le sommet de la bande de valence est situé en Γ. En dehors du centre de zone, l'interaction **kp** lève la dégénérescence de la bande Γ_8^+ qui se sépare en une bande de trous lourds deux fois dégénérée, et une bande de trous légers deux fois dégénérée. Près du centre de zone, Dresselhaus[52] a montré que les bandes de trous lourds et légers ont pour expression :

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m_0}\left\{Ak^2 \pm \left[B^2k^4 + C^2\left(k_x{}^2k_y{}^2 + k_y{}^2k_z{}^2 + k_x{}^2k_z{}^2\right)\right]^{\frac{1}{2}}\right\} \qquad \textbf{1-12}$$

(avec le signe + pour la bande de trous lourds et le signe - pour la bande de trous légers).

Les paramètres A, B, C peuvent être déterminés expérimentalement par résonance cyclotron[52, 53], ou calculés par la méthode **k**.**p**[54].

Les surfaces d'énergie constante ne sont donc pas sphériques mais présentent un léger « warping » (ondulation). Les masses effectives de trous lourds et de trous légers ne sont pas isotropes. Toutefois, pour de faibles valeurs de **k**, on peut utiliser cette expression pour obtenir une masse de trous lourds et de trous légers moyennée dans les 3 directions de l'espace[53] : m_{hh}=-0.537m_0 pour les trous lourds, et m_{lh}=-0.153m_0 pour les trous légers.

Pour de plus grandes valeurs de **k**, les bandes de trous lourds et de trous légers deviennent parallèles suivant les directions X et L, et leur écart reste faible, environ 20 meV.

1.3.3.2 Bande split-off

La bande découplée par spin-orbite provient du doublet Γ_7^+, et est dégénérée 2 fois. Son sommet est situé en Γ, 44 meV en dessous du sommet de la bande de valence. Au voisinage du centre de zone, elle est parabolique et a pour expression[52] :

$$E_{so}(\mathbf{k}) = -\Delta + A\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \qquad \textbf{1-13}$$

Les surfaces d'énergie constante sont donc sphériques, et la masse effective isotrope :

$$m_{so} = \frac{m_0}{A} = -0.234 m_0 \qquad \textbf{1-14}$$

avec les valeurs de Barber[53].

La Figure 1-7 ci-dessous donne l'allure des bandes de valence près du centre de zone.

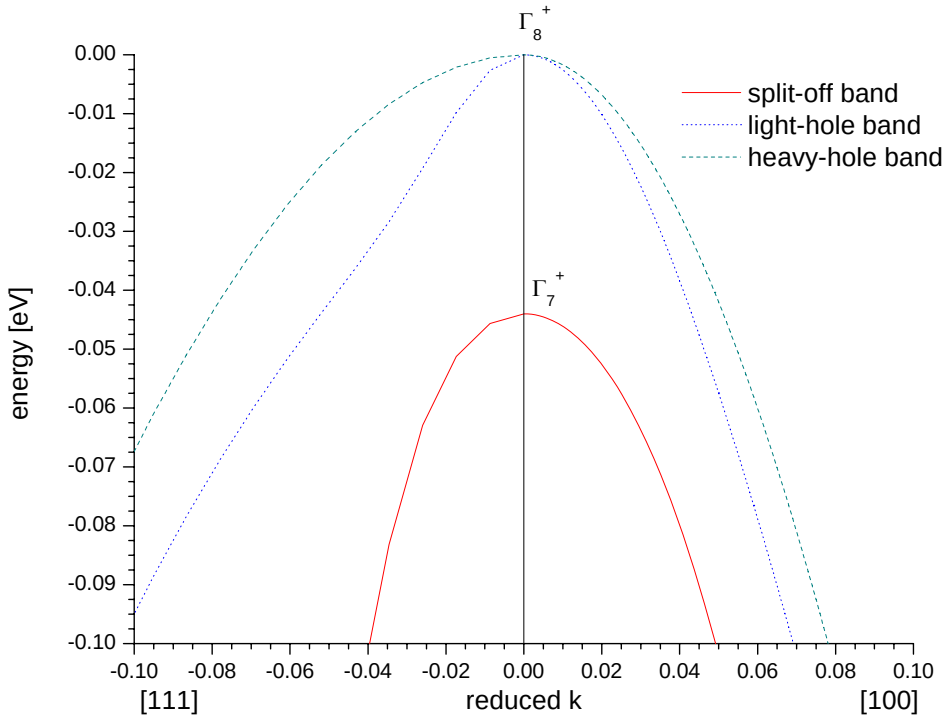


Figure 1-7 : détail du sommet de la bande de valence du silicium, calculée par la méthode kp, d'après Richard[55]. L'axe des abscisses est en unité réduite k/k_0.

1.3.4 Bandes de conduction

1.3.4.1 Bande de conduction Γ_6^-

Comme nous l'avons vu, la bande de conduction en centre de zone est de «type p». En présence de l'interaction spin-orbite, elle se scinde en une bande 2 fois dégénérée et de symétrie Γ_6^- en centre de zone, et une bande 4 fois dégénérée et de symétrie Γ_8^- en centre de zone. Le détail des différentes bandes de conduction à cet endroit est mal connu. Si l'on en croit les calculs de structure de bandes, notamment le modèle **kp** à 30 bandes développé par Richard[55], le sommet de la bande la plus basse en énergie, celle provenant de Γ_6^-, ne se trouve pas exactement en Γ, mais à environ $0.07k_0$ dans la direction Λ (Figure 1-8). Toutefois, la légère ondulation qui en découle est de l'ordre de 10 meV, bien inférieure à la résolution maximale de 20 meV employée dans l'étude de photo-émission, et ne décale pas la position du gap direct, qui reste situé en Γ. En dehors du centre de zone, la bande issue de Γ_6^- se courbe vers le bas, avec une courbure qui « semble » proche de celle des trous lourds et légers. En fait, on ne connaît pas de valeur expérimentale de la masse effective des électrons dans cette bande de conduction, ni même dans les bandes de conduction supérieures. Les bandes issues de Γ_6^- de la bande de conduction et de Γ_8^+ de la bande de valence restent parallèles sur presque toute la zone de Brillouin le long de la direction Λ, et sur environ 50% de la zone de Brillouin le long de la direction Δ.

La bande issue de Γ_6^- présente un minimum absolu dans les 6 directions équivalentes X, en position $0.85k_0$ [56]. Au voisinage de ce minimum, l'énergie cinétique des électrons peut s'écrire simplement :

$$E_c(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{(k_x - k_0)^2 + (k_y - k_0)^2}{m_t} + \frac{(k_z - k_0)^2}{m_l}\right) \quad \textbf{1-15}$$

Les surfaces d'énergie constante sont des ellipsoïdes de révolution dont l'axe principal est parallèle à la direction [100]. La masse effective dans cette direction est de $m_l(X)=0.9163m_0$, tandis que la masse transverse est $m_t(X)=0.1905m_0$ [57].

La bande issue de Γ_6^- présente un second minimum, L, situé au point k_0 (1/2,1/2,1/2). Là non plus, il n'existe pas de valeur expérimentale de la masse effective en ce point. Le calcul de bandes effectué par Richard[55] prévoit une dispersion de l'énergie de la même forme que l'expression 1-15, avec une masse transverse de $m_t(L)=1.65m_0$, et une masse longitudinale de $m_l(L)=0.128m_0$.

1.3.4.2 Bande de conduction Γ_8^-

La deuxième bande de conduction est découplée de la bande issue de Γ_6^- par l'interaction spin-orbite. Elle présente un minimum, en Γ, situé environ 30 meV au-dessus du sommet de la bande Γ_6^- [44]. Dans son calcul, Richard[55] fixe cet écart d'énergie à 0. Pour donner une représentation détaillée des bandes de conduction en centre de zone, la bande Γ_8^- calculée par Richard[55] est translatée[3] artificiellement de 30 meV sur la Figure 1-8. En dehors du centre de zone, la dégénérescence du quadruplet Γ_8^- est levée dans les directions X et L [44], mais cela n'apparaît pas dans le calcul de Richard[55].

[3] Dans les autres figures du manuscrit où la structure de bandes est représentée à partir des données de Richard, cette translation artificielle n'est pas prise en compte.

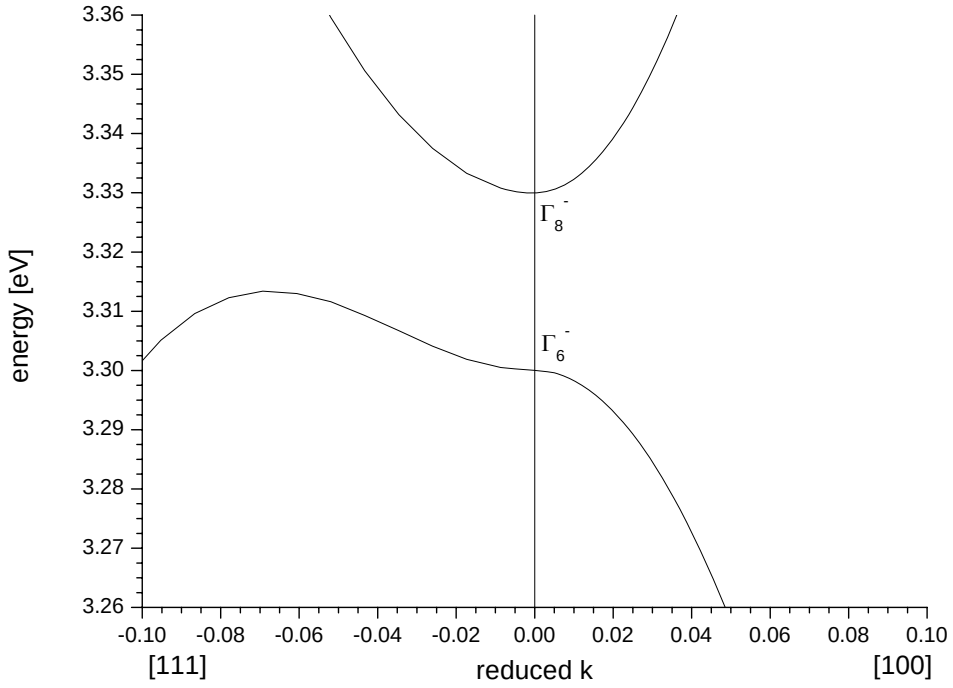


Figure 1-8 : détail des bandes de conduction près du centre de zone, calculées par la méthode kp, d'après Richard[55]. La bande de conduction Γ_8^- a été artificiellement translatée de la valeur théorique de l'énergie de couplage spin-orbite dans la bande de conduction.

1.4 Principaux gaps

1.4.1 Le gap indirect « X »

Le maximum de la bande de valence situé en Γ, et le minimum de la bande de conduction situé en $0.85k_0$ dans la direction Δ, sont séparés d'un vecteur d'onde non nul. Le gap fondamental du silicium est donc **indirect**. Dans la suite du manuscrit, sa valeur sera notée $E_{g,X}$. Cela aura des conséquences importantes sur les mécanismes de création et recombinaison de paires électrons-trous entre bandes de valence et bandes de conduction, mécanismes que nous expliquerons plus loin (long temps de vie, processus indirects).

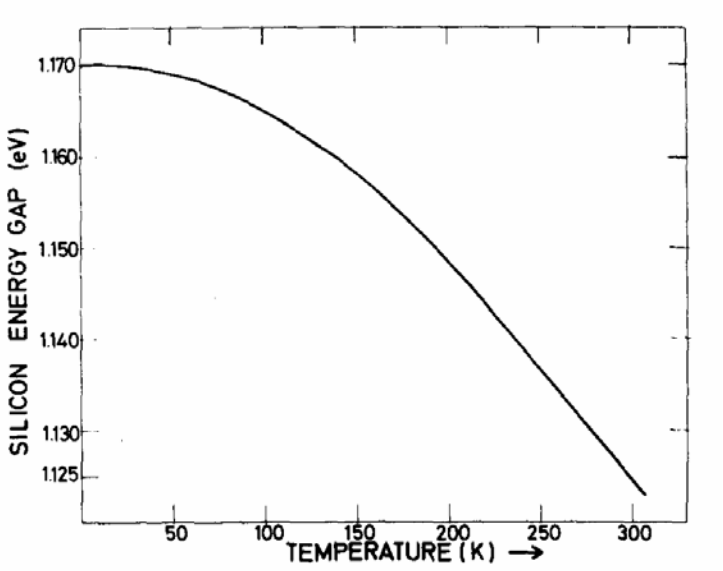


Figure 1-9 : variation du gap indirect du silicium avec la température, mesurée expérimentalement par Bludau[58].

Le gap fondamental décroît lorsque la température croît, résultat du changement de la longueur des liaisons dans la maille cristalline, et des interactions électrons-phonons, prédominantes à haute température. La structure fine du seuil d'absorption fondamentale du silicium a été étudiée expérimentalement (mesures d'absorption) par Macfarlane[59] entre 4.2 °K et 415°K. Les différents types de phonons intervenant dans la transition y sont identifiés. Ces mesures permettent de remonter à la variation du gap avec la température. Bludau[58] remonte aussi à la variation du gap avec la température, par des mesures de transmission optique en modulation de longueur d'onde, et donne une expression de la variation du gap en excellent accord (±0.2 meV) avec les données expérimentales :

$$\begin{aligned} E_{g,X}(T) &= 1.170 + 1.059\times10^{-5}T - 6.05\times10^{-7}T^2 \text{ pour } 0 \le T \le 190\ °K \\ E_{g,X}(T) &= 1.1785 - 9.025\times10^{-5}T - 3.05\times10^{-7}T^2 \text{ pour } 150 \le T \le 300\ °K \end{aligned} \qquad \textbf{1-16}$$

Ces expressions s'ajustent également avec les mesures de Macfarlane (à la différence près de l'énergie de l'exciton : 10 meV rapporté par Macfarlane[59], 14.7 meV rapporté par Bludau[58]).

Dans nos expériences de photoluminescence à basse température, effectuées à l'azote liquide, la température de l'échantillon est plus proche de 90 °K que de la température de l'azote liquide (77 °K), et la valeur du gap fondamental est dans ces conditions : $E_{g,X}$(90 °K)=1.166 eV. Dans nos expériences de photo-émission, les pertes par conduction entre le cryostat et l'échantillon sont plus importantes, et lorsqu'on travaille à l'azote liquide, la température mesurée est de 120 °K. Dans ces conditions le gap est de : $E_{g,X}$(120 °K)=1.162 eV.

On retiendra une valeur de 1.16 eV à basse température et 1.12 eV à température ambiante pour le gap indirect.

Notons que ces énergies se situent dans la gamme de l'infrarouge proche. Des lasers accordables de forte puissance (1W pour le laser Ti:Al_2O_3 utilisé dans ce travail) existent aujourd'hui dans cette gamme de longueurs d'onde.

1.4.2 Le gap indirect « L »

La bande de conduction présente un minimum en bord de zone dans la direction Λ. L'excitation d'électrons à partir du sommet de la bande de valence vers ce minimum est à nouveau un processus indirect. La position en énergie de ce minimum est encore mal connue. La valeur déterminée en photo-émission à basse énergie par Lassailly[60] est de $E_{g,L}$=2.05±0.05 eV à 90 °K, énergie située dans le domaine visible. Les calculs théoriques prévoient une valeur comprise entre 2.27 eV [61] et 2.35 eV [55] à température nulle.

1.4.3 Le gap direct « Γ »

Le gap direct correspond à l'énergie minimale pour accomplir la transition $\Gamma_8^+ \rightarrow \Gamma_6^-$ en centre de zone. Expérimentalement, la valeur de $E_{g,\Gamma}$ est assez dispersée, variant entre 3.3 eV et 3.5 eV, domaine d'énergies situées dans l'ultraviolet. Dans une expérience originale très récente de luminescence sur une pointe de microscope tunnel, Schmidt[62] obtient la valeur de 3.4 eV à température ambiante. Lassailly[60] obtient la valeur de 3.1 eV à 90 °K. La variation de $E_{g,\Gamma}$ avec la température est mal connue. Lautenschlager[63] en donne une expression théorique, et une représentation graphique reproduite sur la Figure 1-10 :

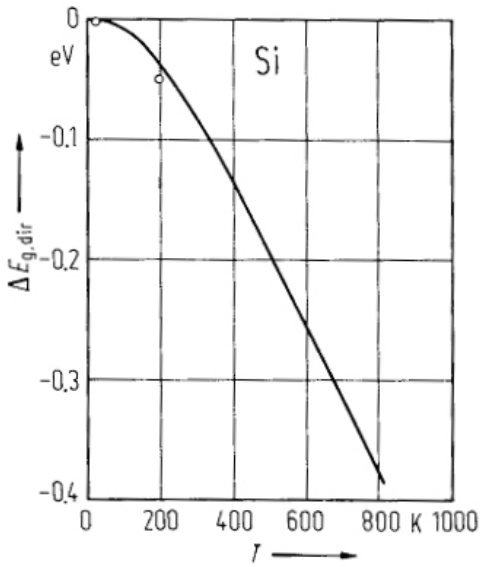


Figure 1-10 : variation du gap direct en fonction de la température, d'après Lautenschlager[63]. Points expérimentaux (cercles) et courbe théorique (trait plein).

1.5 Modes de vibration

Les transitions indirectes entre bande de valence et bande de conduction font intervenir des phonons pour satisfaire à la conservation de l'énergie et du moment cinétique. Les phonons

interviennent aussi dans la relaxation en énergie et en spin des électrons dans la bande de conduction. Il y a quatre réservoirs de phonons. Dans le diagramme de la Figure 1-11, les deux branches supérieures dans la direction Δ représentent les relations de dispersion des phonons transverses optiques (TO) et longitudinaux optiques (LO). La branche en dessous est celle des phonons longitudinaux acoustiques (LA), et la plus basse en énergie, celle des phonons transverses acoustiques (TA). La Figure 1-11 montre que les branches LO et TO sont peu dispersées en énergie.

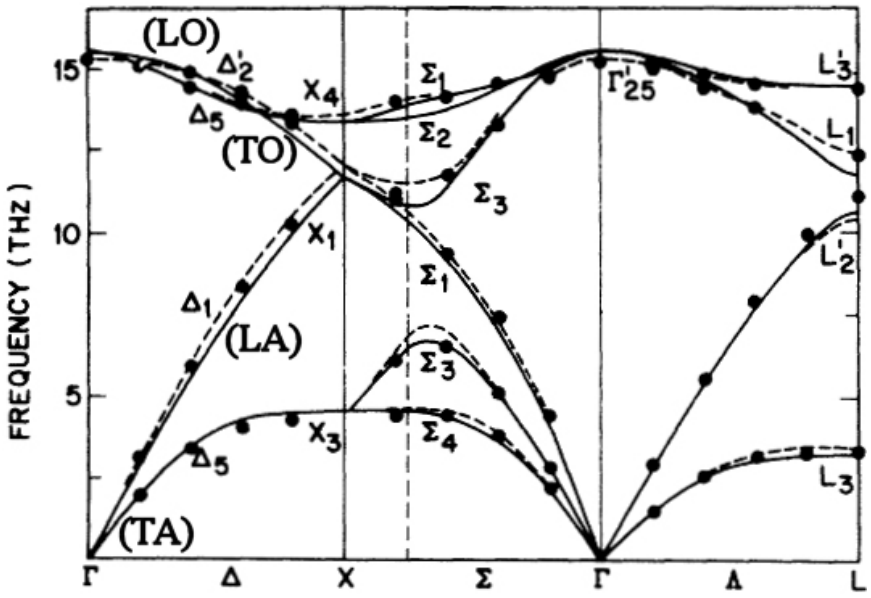


Figure 1-11 : courbes de dispersion des phonons dans le silicium, d'après Weber[64].

En centre de zone, les phonons TO et LO sont dégénérés et ont une énergie de 63 meV. Les énergies des phonons ayant un vecteur d'onde correspondant à la position du gap fondamental sont les suivantes (tirées de Shaklee[65]) :

E_{TA}=18.2 meV

E_{LA}=46.5 meV

E_{LO}=55.3 meV

E_{TO}=57.5 meV

1.6 Absorption optique

L'absorption fondamentale du silicium se situe dans le domaine du proche infrarouge, autour de 1.12 eV. A cause du gap indirect, le processus de création de paires électrons-trous par de la lumière nécessite l'intervention d'un phonon pour satisfaire à la conservation de l'énergie et du moment. Cela en fait un processus « d'ordre deux » par rapport à l'absorption directe, beaucoup plus efficace. Les expériences de photo-émission que nous avons menées nous ont conduits à explorer une gamme d'énergies d'excitation s'étendant jusqu'à environ 3.5 eV, valeur légèrement supérieure au gap direct $E_{g,\Gamma}$. Dès que l'on franchit le gap direct, les transitions deviennent directes, et le coefficient d'absorption augmente à nouveau. Entre l'infrarouge et l'ultraviolet, le coefficient d'absorption augmente sur environ 6 ordres de grandeur (Figure 1-12 : coefficient d'absorption du silicium entre 1 et 4 eV à 300 °K, d'après Virginia Semiconductors® [66]). Au seuil d'absorption fondamental, la profondeur d'absorption est de plusieurs centaines de microns, soit l'épaisseur d'un wafer commercial! Dans l'ultraviolet (3.5 eV), cette longueur n'est plus que d'une centaine d'angströms, comparable à la largeur de courbure de bande d'un semi-conducteur dopé 10^{18} cm^{-3}. Les constantes optiques du silicium (constante diélectrique, indice de réfraction, coefficient d'absorption, coefficient de réflexion) ont été étudiées en détail à basse et haute température, entre 1.64 eV et 4.73 eV par Jellison[67].

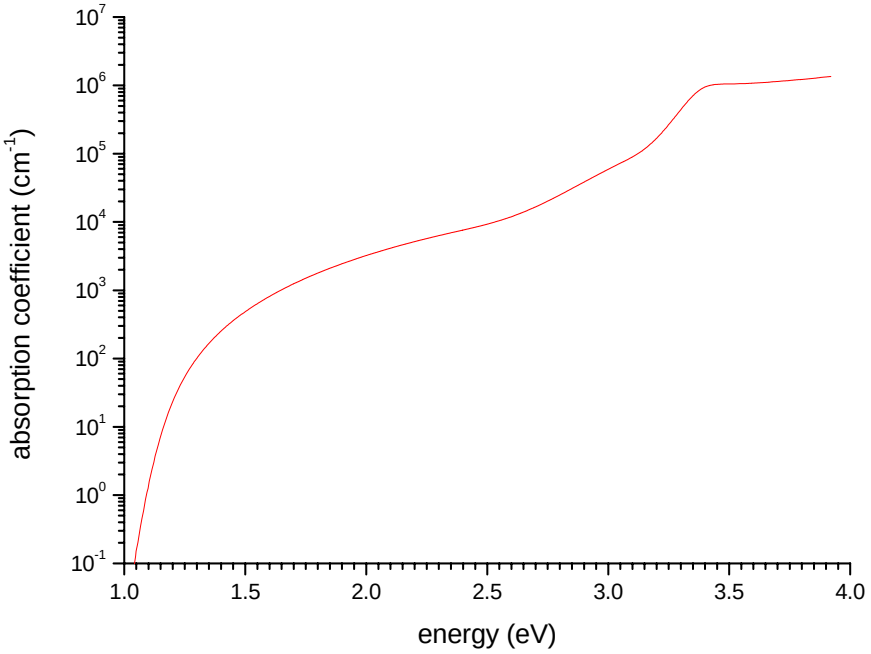


Figure 1-12 : coefficient d'absorption du silicium entre 1 et 4 eV à 300 °K, d'après Virginia Semiconductors® [66].

Nous considérons à présent les processus directs et indirects plus en détail.

1.6.1 Transitions indirectes

La théorie de la transition assistée par phonons a été développée initialement par Hall[68] dans le calcul du coefficient d'absorption dans le germanium, et par Cheeseman[69], puis reprise plus en détail par Dumke[70]. Le point important, est que la conservation de l'énergie et de l'impulsion doit être respectée sur l'ensemble de la transition. La conséquence est que l'ensemble des états qui respectent ce principe de conservation est continu, et que pour une énergie d'excitation donnée, il existe de nombreux états finaux accessibles. Ces transitions peuvent être décomposées en deux étapes :

La première étape est une transition dipolaire électrique qui amène l'électron de la bande de valence vers un état virtuel, dont la durée de vie doit être considérée comme très brève. Au cours de cette transition, la conservation de l'énergie n'est pas respectée. Le transfert du moment cinétique du photon à l'électron est négligeable, et la transition peut être considérée comme verticale (le vecteur d'onde du photon est de l'ordre de $2\pi/\lambda$, avec λ de l'ordre du micron, alors que le vecteur d'onde de l'électron est typiquement de l'ordre de grandeur de la zone de Brillouin, soit $2\pi/a$ avec a de l'ordre de 1 Å).

La deuxième étape couple l'électron au champ de phonons du cristal. Au cours de cette collision, le cristal échange avec l'électron l'impulsion nécessaire pour amener l'électron vers son état final dans la bande de conduction, et l'énergie correspondante est absorbée ou émise sous forme de chaleur. La conservation de l'énergie et du moment est ainsi respectée sur l'ensemble de la transition. Notons que la relaxation de spin au cours de cette deuxième étape est normalement négligeable (processus de type Elliott-Yafet de relaxation de spin par les phonons).

Si l'on regarde rigoureusement quels sont les états accessibles, pour une énergie d'excitation donnée, il faut connaître les relations de dispersion des phonons et des électrons dans le cristal, et écrire le principe de conservation énoncé ci-dessus : si $\mathbf{k_v}$ et $\mathbf{k_c}$ sont les vecteurs d'onde de l'électron dans l'état initial et dans l'état final, avec comme énergie respective $E_v(\mathbf{k_v})$ et $E_c(\mathbf{k_c})$, on a :

$$\begin{cases} E_c(\mathbf{k_c}) = E_v(\mathbf{k_v}) + h\nu \pm E_i(\mathbf{q}) \ \ (i = TO, LO, TA, LA) \\ \mathbf{k_c} = \mathbf{k_v} + \mathbf{q} \end{cases} \qquad \textbf{1-17}$$

Le signe + intervient dans le cas d'une transition avec absorption de phonon ; le signe – intervient dans le cas d'une transition avec émission de phonon ; hν est l'énergie du photon absorbé ; **q** est la quantité de mouvement échangée avec le cristal, et $E_i(\mathbf{q})$ l'énergie du phonon correspondant.

Une résolution graphique (Figure 1-13) de l'équation 1-17 permet de se rendre compte de la complexité du problème, dans le cas où l'on ne considère par exemple que les transitions depuis le sommet de la bande de valence, avec émission d'un phonon :

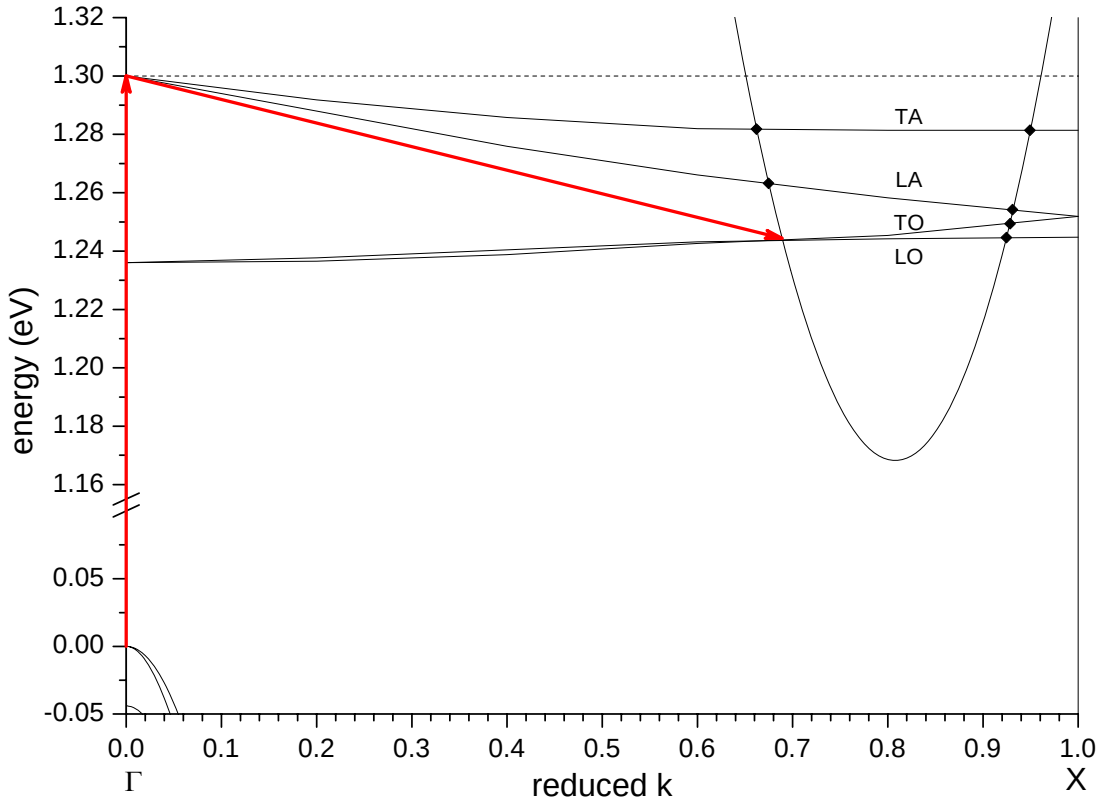


Figure 1-13 : transitions indirectes entre le sommet de la bande de valence et le minimum fondamental, pour une énergie d'excitation de 1.3 eV, avec émission d'un phonon. Les flèches rouges représentent une transition mettant en jeu l'émission d'un phonon TO. Les autres points d'intersection entre les différentes branches de phonons et la bande de conduction sont représentés par des losanges : ♦.

Tous les types de phonons peuvent en principe participer, avec des probabilités différentes (évaluation des probabilités de transition par Nishino[71]). Pour une branche de phonon i, le coefficient d'absorption peut s'écrire dans une bonne approximation[72] :

$$\alpha_i(h\nu) = B(h\nu)\left[\frac{(h\nu - E_i - E_{g,X})^2}{1-\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)} + \frac{(h\nu + E_i - E_{g,X})^2}{\exp\left(\frac{E_i}{kT}\right)-1}\right] \quad i=TO, LO, TA, LA \qquad \textbf{1-18}$$

Le premier terme correspond à l'émission de phonon et le deuxième à l'absorption de phonon. Le coefficient B(hν) est une fonction lentement variable de l'énergie du photon.

Dans le cas où plusieurs phonons peuvent contribuer à la transition, le coefficient total d'absorption est simplement la somme des contributions de chaque branche :

$$\alpha(h\nu) = \sum_i \alpha_i(h\nu) \qquad \textbf{1-19}$$

Cependant, plusieurs simplifications peuvent être apportées au problème. Tout d'abord, l'émission et l'absorption de phonon n'ont pas le même poids. Dans le cas de l'absorption de phonon, la probabilité de transition est proportionnelle au nombre de phonons, N_p qui suit une statistique de bosons. Dans le cas de l'émission de phonon, la probabilité de transition est proportionnelle à N_p+1. Le rapport entre absorption et émission de phonon est donc proportionnel à $\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$. Ainsi, à basse température, la transition assistée par absorption de phonon est complètement négligeable devant la transition assistée par émission de phonon ($N_p/(N_p+1)\approx 10^{-3}$ à 120 °K pour un phonon TO) et le reste dans une limite raisonnable même à température ambiante ($N_p/(N_p+1)\approx 10^{-1}$ à 300 °K pour un phonon TO).

L'étude fine du coefficient d'absorption proche du gap fondamental a été faite par Macfarlane[59] pour du silicium pur, entre 4.2 °K et 415 °K (Figure 1-14). Les auteurs remontent notamment aux énergies des différents phonons mis en jeu dans la transition.

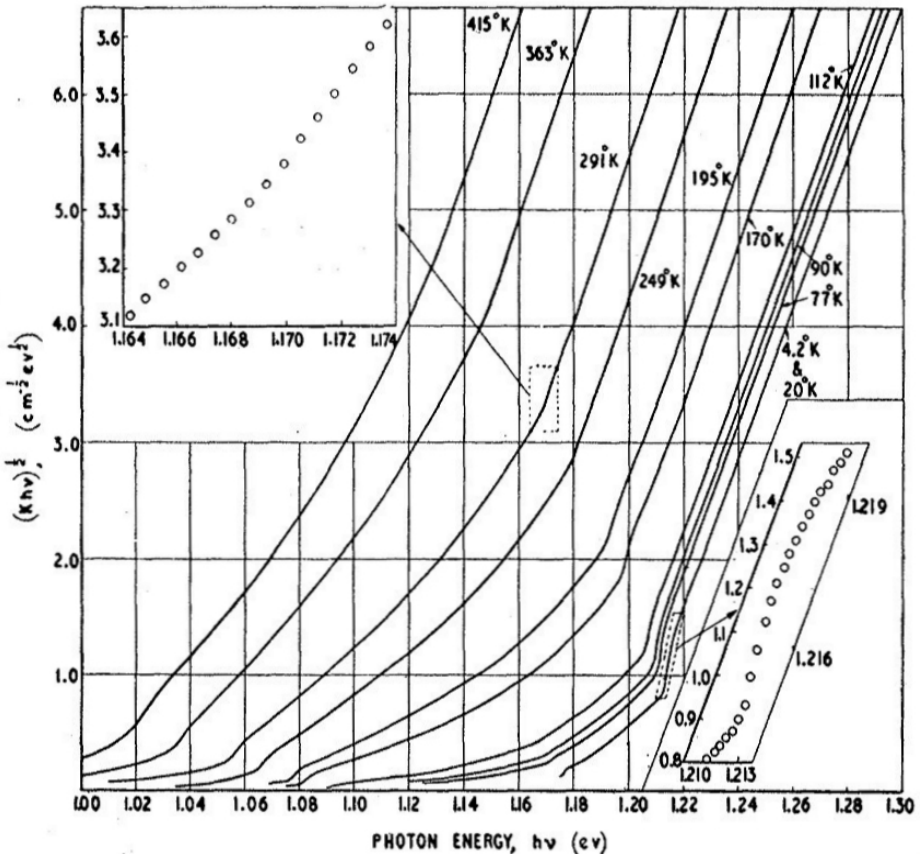


Figure 1-14 : coefficient d'absorption du Si mesuré par Macfarlane[59] entre 4.2 et 415 °K. Les auteurs en déduisent les énergies de phonons mises en jeu.

L'analyse détaillée des courbes montre qu'à très basse température, l'absorption débute à 1.174 eV, avec l'émission d'un phonon TA de 18.3 meV. Les contributions suivantes (phonons LA et LO) sont aussi visibles, mais l'absorption démarre réellement avec la transition assistée par phonon TO, qui est la plus forte.

Dans toute la suite, on ne considérera donc, pour les transitions indirectes, que les transitions avec émission de phonon TO, même à température ambiante. Les processus mettant en jeu plusieurs phonons sont complètement négligeables, et seront aussi ignorés.

Le processus des transitions indirectes ainsi simplifié, il faut retenir que l'absorption indirecte est faible (coefficient d'absorption de l'ordre de 10 cm^{-1}), et que pour une énergie d'excitation donnée, il existe un continuum d'états accessibles dans la bande de conduction. La Figure 1-15 illustre le cas des transitions indirectes avec émission de phonon TO pour une énergie d'excitation de 1.563 eV. Les transitions sont calculées en utilisant la structure de bandes calculée par Richard[55].

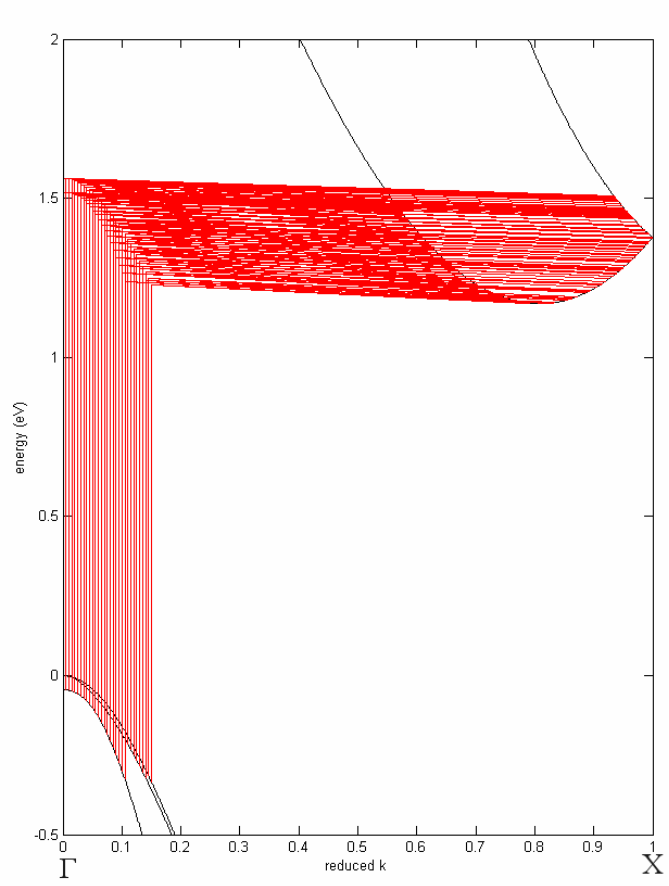


Figure 1-15 : transitions indirectes près du gap fondamental, avec émission d'un phonon TO (58.5 meV), entre les différentes bandes de valence de conduction pour une énergie d'excitation de 1.563 eV (raie infrarouge du laser Krypton). L'ensemble des états initiaux et l'ensemble des états finaux forment des continuums.

1.6.2 Transitions directes

Lorsque l'énergie d'excitation devient supérieure au gap direct, les transitions entre bandes de valence et bandes de conduction deviennent directes. Les transitions directes couplent un état de la bande de valence à un seul état de la bande de conduction. Le coefficient d'absorption peut se mettre sous la forme[73] :

$$\alpha_{dir}(h\nu) = B(h\nu - E_g)^{1/2} \qquad \textbf{1-20}$$

où B fait intervenir la densité d'états joints. Remarquons que comme la bande de valence et la bande de conduction sont presque parallèles dans la direction Δ, il peut y avoir différents points de création dans la bande de conduction, loin du centre de zone. Ceci est illustré sur la Figure 1-16 :

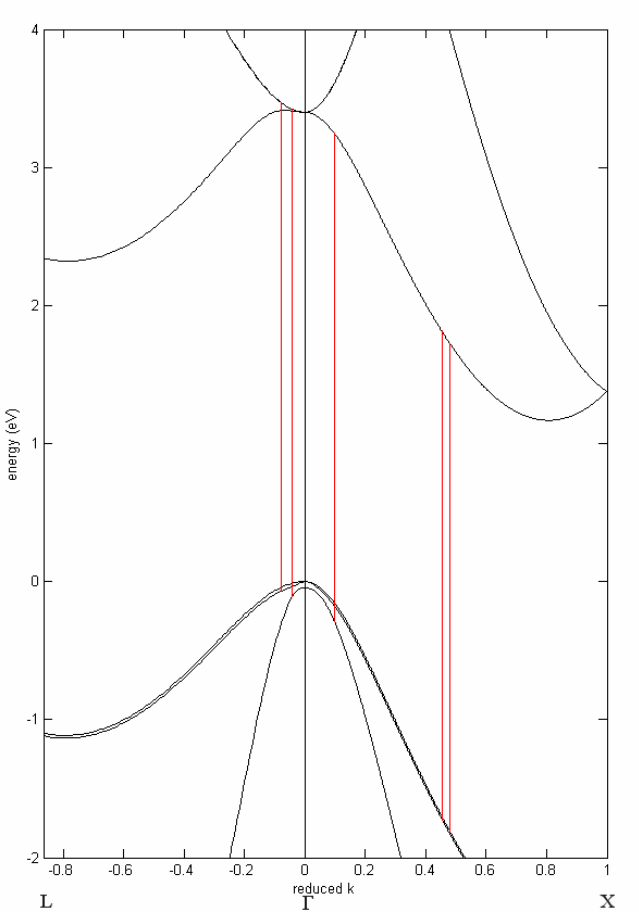


Figure 1-16 : transitions directes dans le silicium pour une énergie d'excitation de 3.534 eV (raie UV du laser Krypton). Les bandes de valence et de conduction sont presque parallèles sur une grande partie de la zone de Brillouin, autorisant des transitions directes loin du centre de zone.

1.7 Conclusion

Nous avons, dans ce premier chapitre, rappelé quelques propriétés importantes rattachées à la structure de bandes particulière du silicium. Nous avons surtout insisté sur la nature indirecte du gap fondamental qui confère au silicium un faible coefficient d'absorption optique et un grand temps de vie des électrons dans la bande de conduction. Le grand temps de vie des électrons dans la bande de conduction est, comme nous le verrons, un obstacle majeur à contourner pour pouvoir injecter optiquement une orientation de spin. Nous avons aussi, dès ce chapitre, introduit l'effet du couplage spin-orbite, qui induit une faible levée de dégénérescence dans la bande de valence et dans la bande de conduction. Les propriétés de symétrie des fonctions d'onde ont été expliquées en détail pour donner une base au calcul de polarisation électronique initiale que nous effectuons dans le chapitre suivant, consacré aux principes de base du pompage optique dans les semi-conducteurs.

2 Principes du pompage optique dans les semi-conducteurs

Lorsqu'un semi-conducteur est éclairé par une lumière polarisée circulairement d'énergie proche de sa bande interdite, les électrons créés dans la bande de conduction acquièrent une polarisation de spin. L'orientation de spin provient du fait que les états de spin up et spin down, dégénérés en énergie en l'absence de champ magnétique extérieur, sont peuplés différemment à cause des règles de sélection entre bandes, qui proviennent des propriétés de symétrie du cristal. Comme la lumière n'agit que sur la partie orbitale des fonctions d'onde électroniques, le phénomène se manifeste grâce au couplage spin-orbite qui mélange les parties dépendant du spin des fonctions d'onde dans la bande de valence et/ou dans la bande de conduction. En d'autres termes, lorsqu'un photon d'une lumière polarisée circulairement est absorbé par le semi-conducteur, son moment angulaire est redistribué entre les électrons et les trous avec des probabilités dépendant des règles de sélection, que nous détaillerons dans le cas du silicium (§ 2.4). Le terme de pompage optique vient de la physique atomique, et du pompage optique des gaz découvert par Kastler[74]. Cependant, dans les gaz, c'est généralement l'état fondamental qui est pompé optiquement, alors que dans les semi-conducteurs, il s'agit de l'état excité[4]. Durant leur temps de vie dans la bande de conduction, les électrons sont soumis à différents mécanismes de relaxation de spin. Si le temps de vie est inférieur ou du même ordre de grandeur que le temps de relaxation de spin, les électrons conservent en grande partie leur polarisation initiale avant de se recombiner, et la lumière de

[4] Dans les gaz, et pour l'état fondamental, il y a alors compétition entre la relaxation et la vitesse de pompage (proportionnelle à l'intensité de la lumière de pompe). Dans l'état excité, l'intensité n'intervient pas car la durée de vie n'est pas la durée de vie stimulée. Dans les gaz, le pompage de l'état excité existe aussi et a été mis en évidence notamment dans l'^{3}He par Walter (Colegrove, F.D., L.D. Schearer, and G.K. Walters, *Polarization of He3 Gas by Optical Pumping.* Physical Review, 1963. **132**(6): p. 2561-&).

recombinaison est en partie polarisée. Le degré de polarisation de la luminescence renseigne donc directement sur le degré de polarisation des électrons dans la bande de conduction, et constitue une sonde sensible à l'étude des mécanismes de relaxation du spin électronique dans les semi-conducteurs. Une présentation complète du phénomène d'orientation optique dans les solides a été donnée dans cet ouvrage de référence : *Optical Orientation*[75].

Le pompage optique des semi-conducteurs est mis en évidence plus facilement dans les semi-conducteurs de type p, pour lesquels, en l'absence de lumière, il n'existe pas d'électrons dans la bande de conduction[5]. A l'excitation, les trous créés dans la bande de valence perdent très rapidement toute orientation de spin[8], à cause de l'interaction spin-orbite, et les porteurs majoritaires sur lesquels se recombinent les électrons ne sont pas polarisés.

Le degré de polarisation électronique en régime stationnaire dépend aussi de l'énergie d'excitation. Quand la différence entre l'énergie d'excitation et la bande interdite devient supérieure à l'énergie de séparation spin-orbite dans la bande de valence, l'effet du couplage spin-orbite devient négligeable, et le degré de polarisation électronique tend à s'annuler. Les conditions favorables de pompage optique dans les semi-conducteurs peuvent ainsi se résumer à ces conditions :

- Excitation polarisée circulairement et d'énergie proche de la bande interdite.

---

[5] En réalité, il est également possible de créer une polarisation des électrons à l'équilibre dans un semi-conducteur de type n, si le temps de relaxation de spin est grand devant le temps de vie des électrons hors équilibre. Cet effet dépend notamment de la puissance lumineuse. Il est l'analogue du pompage optique des gaz. Il a été prédit théoriquement par Dyakonov (Dyakonov, M.I. and V.I. Perel, *Feasibility of Optical Orientation of Equilibrium Electrons in Semiconductors.* Jetp Letters-Ussr, 1971. **13**(4): p. 144-&), et observé expérimentalement par Ekimov (Ekimov, A.I. and V.I. Safarov, *Observation of Optical Orientation of Equilibrium Electrons in Type Semiconductors.* Jetp Letters-Ussr, 1971. **13**(5): p. 177-&) dans $Ga_xAl_{1-x}As$ (n).

- Temps de vie des photoélectrons inférieur ou comparable à leur temps de relaxation de spin.
- Couplage spin-orbite important.
- Semi-conducteur de type p.

Ces conditions sont habituellement bien remplies pour la famille des semi-conducteurs III-V à gap direct. Pourtant, historiquement, c'est sur le silicium que le pompage optique des semi-conducteurs à été mis en évidence pour la première fois, par Lampel[4, 42]. Dans le silicium, le couplage spin-orbite est faible, et le rapport entre temps de vie et temps de relaxation de spin des électrons dans la bande de conduction est défavorable.

Dans les parties qui suivent, nous rappelons quelques définitions sur la polarisation de la lumière et la polarisation électronique. Puis nous proposons un calcul de la polarisation électronique initiale, appliqué au cas du silicium (§ 2.4). L'équation de base du pompage optique dans les semi-conducteurs est ensuite rappelée (§ 2.5). Enfin, on rappelle ce qu'est l'effet Hanle dans les semi-conducteurs (§ 2.7.1) car il est complémentaire de l'étude du degré de polarisation en photoluminescence.

2.1 Polarisation de la lumière

Soit $(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z)$ une base orthonormale directe. On construit $(\mathbf{e}^+, \mathbf{e}^-)$ tels que :

$$\begin{cases} \mathbf{e}^{+} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\mathbf{e}_x + i\mathbf{e}_y\right) \\ \mathbf{e}^{-} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\mathbf{e}_x - i\mathbf{e}_y\right) \end{cases} \qquad \textbf{2-1}$$

L'axe $\mathbf{e}_z$ représente la direction de propagation de la lumière. Une lumière quelconque de pulsation ω et de vecteur d'onde **q** se propageant suivant l'axe $\mathbf{e}_z$ peut être représentée par son potentiel vecteur **A** :

$$\mathbf{A} = e^{i(qz-\omega t)}\left(A_x\mathbf{e}_x + A_y\mathbf{e}_y\right) \qquad \textbf{2-2}$$

En posant :

$$\begin{cases} A^{+} = \frac{A_x - iA_y}{\sqrt{2}} \\ A^{-} = \frac{A_x + iA_y}{\sqrt{2}} \end{cases} \qquad \textbf{2-3}$$

A s'exprime encore sous la forme :

$$\mathbf{A} = e^{i(qz-\omega t)}\left(A^{+}\mathbf{e}^{+} + A^{-}\mathbf{e}^{-}\right) \qquad \textbf{2-4}$$

Son intensité I est alors :

$$I = \frac{1}{2}\mathbf{A}\overline{\mathbf{A}} = \frac{|A_x|^2 + |A_y|^2}{2} = \frac{|A^{+}|^2 + |A^{-}|^2}{2} \qquad \textbf{2-5}$$

Une lumière polarisée circulaire droite (notée σ^{+}) est définie par son potentiel vecteur $\mathbf{A}^{+}$ tel que $A_y=iA_x$, d'où :

$$\mathbf{A}^{+} = e^{i(qz-\omega t)}A^{+}\mathbf{e}^{+} \qquad \textbf{2-6}$$

Dans le plan $\left(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y\right)$, $\mathbf{A}^{+}$ décrit un cercle dans le sens trigonométrique. Son intensité est :

$$I^{+} = \frac{|A^{+}|^2}{2} \qquad \textbf{2-7}$$

De même, une lumière polarisée circulaire gauche (notée σ^{-}) est définie par son potentiel vecteur $\mathbf{A}^{-}$ tel que $A_y=-iA_x$, d'où :

$$\mathbf{A}^- = e^{i(qz-\omega t)} A^- \mathbf{e}^- \qquad \textbf{2-8}$$

Dans le plan $(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y)$, $\mathbf{A}^-$ décrit un cercle dans le sens anti-trigonométrique. Son intensité est :

$$I^- = \frac{\left|A^-\right|^2}{2} \qquad \textbf{2-9}$$

La base $(\mathbf{e}^+, \mathbf{e}^-)$ apparaît donc comme une base naturelle de décomposition de la lumière en composante circulaire droite et gauche. Ainsi, la superposition d'une lumière σ^+ d'intensité I^+ et d'une lumière σ^- d'intensité I^- peut s'écrire simplement dans $(\mathbf{e}^+, \mathbf{e}^-)$:

$$\mathbf{A} = e^{i(qz-\omega t)} \sqrt{2} \left(\sqrt{I^+} \mathbf{e}^+ + \sqrt{I^-} \mathbf{e}^- \right) \qquad \textbf{2-10}$$

On peut définir maintenant le taux de polarisation d'une lumière quelconque :

$$P_I = \frac{I^+ - I^-}{I^+ + I^-} = \frac{\left|A^+\right|^2 - \left|A^-\right|^2}{\left|A^+\right|^2 + \left|A^-\right|^2} \qquad \textbf{2-11}$$

2.2 Polarisation électronique

De façon générale, la polarisation d'une population d'électrons comportant $n_\uparrow$ électrons de spin up et $n_\downarrow$ électrons de spin down est :

$$P_{elec} = \frac{n_\uparrow - n_\downarrow}{n_\uparrow + n_\downarrow} \qquad \textbf{2-12}$$

On posera pour la suite :

$$\begin{cases} n = n_\uparrow + n_\downarrow \\ \Delta n = n P_{elec} = n_\uparrow - n_\downarrow \end{cases} \qquad \textbf{2-13}$$

2.3 Lien entre polarisation électronique et polarisation de la lumière

On s'intéresse maintenant à la polarisation électronique initiale, c'est-à-dire celle créée par la lumière en l'absence de toute relaxation de spin. En l'absence de toute excitation lumineuse, on suppose la bande de conduction complètement vide, ce qui est vrai pour tout semi-conducteur à T=0 °K, et demeure réaliste pour un semi-conducteur de type p à température ambiante. Pour une polarisation incidente σ^+, on appelle $n_{i\uparrow}(\sigma^+)$ et $n_{i\downarrow}(\sigma^+)$ le nombre d'électrons de spin up et de spin down créés par unité de temps, et $P_i(\sigma^+)$ la polarisation électronique initiale de cette population d'électrons :

$$P_i(\sigma^+) = \frac{n_{i\uparrow}(\sigma^+) - n_{i\downarrow}(\sigma^+)}{n_{i\uparrow}(\sigma^+) + n_{i\downarrow}(\sigma^+)} \qquad \textbf{2-14}$$

$$\Pi_\uparrow(\sigma^+) = \frac{n_{i\uparrow}(\sigma^+)}{n_{i\uparrow}(\sigma^+) + n_{i\downarrow}(\sigma^+)} \qquad \textbf{2-15}$$

représente la probabilité de transition vers les états de spin up pour une lumière σ^+.

$$\Pi_\downarrow(\sigma^+) = \frac{n_{i\downarrow}(\sigma^+)}{n_{i\uparrow}(\sigma^+) + n_{i\downarrow}(\sigma^+)} \qquad \textbf{2-16}$$

représente la probabilité de transition vers les états de spin down pour une lumière σ^+. On peut donc écrire :

$$P_i(\sigma_+) = \Pi_\uparrow(\sigma^+) - \Pi_\downarrow(\sigma^+) \qquad \textbf{2-17}$$

Ces probabilités ne dépendent que des symétries de la bande de valence et de la bande de conduction. Par raison de symétrie, on doit avoir :

$$\begin{cases} \Pi_\uparrow(\sigma^+) = \Pi_\downarrow(\sigma^-) \\ \Pi_\downarrow(\sigma^+) = \Pi_\uparrow(\sigma^-) \end{cases} \qquad \textbf{2-18}$$

de sorte que les polarisations initiales en lumière σ^+ et σ^- sont opposées :

$$P_i(\sigma^+) = -P_i(\sigma^-) \qquad \textbf{2-19}$$

Pour une superposition quelconque de lumière σ^+ et σ^-, on a :

$$P_i(\sigma^+, \sigma^-) = P_I P_i(\sigma^+) = -P_I P_i(\sigma^-) \qquad \textbf{2-20}$$

Evidemment, la polarisation électronique créée par une lumière linéaire est nulle.
Dans le paragraphe suivant, on s'intéresse au calcul de la polarisation électronique initiale dans le cas du silicium.

2.4 Calcul de la polarisation initiale dans le cas du silicium

2.4.1 Principe

On considère dans ce paragraphe, une lumière polarisée circulairement se propageant suivant un axe z, qui est pris comme axe de quantification du spin. Le calcul de la polarisation électronique initiale fait intervenir les probabilités de transitions entre bandes de valence et bandes de conduction. Dans l'approximation dipolaire électrique, l'hamiltonien de la transition est proportionnel au produit scalaire **A**.**p**, si l'on fait le bon choix de jauge pour que **A** et **p** commutent. Il peut se mettre sous la forme :

$$H_{opt} = \left[A^+ p^+ + A^- p^-\right] e^{-i\omega t} e^{iqz} + \left[\overline{A^+} p^- + \overline{A^-} p^+\right] e^{i\omega t} e^{-iqz} \qquad \textbf{2-21}$$

Les opérateurs $A^{\pm}$ ont été introduits au § 2.1. Ils correspondent à la décomposition d'une lumière quelconque en ses composantes σ^+ et σ^-. Les opérateurs $p^{\pm}$ sont les suivants :

$$p^{\pm} = \frac{p_x + ip_y}{\sqrt{2}} \qquad \textbf{2-22}$$

Lorsqu'un photon d'énergie $\hbar\omega$ est **absorbé**, la conservation de l'énergie entre l'état initial d'énergie E_i et l'état final d'énergie E_f s'écrit : $E_f - E_i = \hbar\omega$. La théorie des perturbations dépendant du temps montre que c'est le terme en $e^{-i\omega t}$ de l'expression 2-21 qui correspond à

l'absorption ($E_f>E_i$) et que le terme $e^{+i\omega t}$ correspond à l'émission ($E_f<E_i$). Par conséquent la lumière σ^+ correspond à l'opérateur p^+ en absorption, et p^- en émission. De la même façon, la lumière σ^- correspond à l'opérateur p^- en absorption, et p^+ en émission[76].

Nous ne considérons désormais que le cas de l'absorption de lumière σ^+, et l'opérateur décrivant ces transitions est simplement réduit à A^+p^+. Pour faire le calcul des probabilités de transitions, nous aurons besoin de calculer des termes de la forme $\langle BC|p^+|BV\rangle$ entre une fonction d'onde de la bande de valence (BV) et de la bande de conduction (BC). Leurs propriétés de symétrie ont été décrites au § 1.3.2.2. Les opérateurs p_x et p_y se transforment quant à eux « comme x » et « comme y ». Le calcul est simplifié si l'on remarque que les seuls éléments non nuls[6] sont de la forme :

$$\langle X_C|p_y|Z\rangle = \langle Z_C|p_y|X\rangle = \langle Y_C|p_x|Z\rangle = \langle Z_C|p_x|Y\rangle = Q \qquad \textbf{2-23}$$

Nous cherchons à calculer la polarisation initiale moyenne des électrons excités dans les bandes de conduction. Le calcul de la polarisation moyenne se fait à l'aide du formalisme de la matrice densité, qui s'écrit, dans un espace donné de fonctions d'onde de la bande de conduction, en polarisation σ^+ :

$$\rho = \sum_{m\in BV} p^+|BV_m\rangle\langle BV_m|p^- \qquad \textbf{2-24}$$

L'opérateur S_z, projection suivant z de l'opérateur **S** associé au moment cinétique de spin, s'écrit, dans la base de fonctions d'onde de la bande de conduction considérée pour ρ :

$$S_z = \sum_{n\in BC}|BC_n\rangle\langle BC_n|\sigma_z \qquad \textbf{2-25}$$

où σ_z est la matrice de Pauli :

---

[6] Les éléments $\langle X_C|p_z|Y\rangle$ et $\langle Y_C|p_z|X\rangle$ sont aussi égaux à Q, mais A_z=0.

$$\sigma_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad \textbf{2-26}$$

La polarisation moyenne des électrons est définie comme la valeur moyenne de S_z sur l'ensemble des états de base de la bande de conduction considérée (en unité de $\hbar/2$, facteur que l'on omettra dans la suite) :

$$\langle S_z \rangle = \frac{\text{trace}[\rho S_z]}{\text{trace}[\rho]} \qquad \textbf{2-27}$$

Pour simplifier les notations, on adoptera maintenant cette écriture :

$$\text{Dans la bande } \Gamma_8^- : \left|\frac{-3}{2}\right\rangle_C \; ; \; \left|\frac{-1}{2}\right\rangle_C \; ; \; \left|\frac{1}{2}\right\rangle_C \; ; \; \left|\frac{3}{2}\right\rangle_C$$

$$\text{Dans la bande } \Gamma_6^- : \left|\frac{-6}{2}\right\rangle \; ; \; \left|\frac{6}{2}\right\rangle \qquad \textbf{2-28}$$

$$\text{Dans la bande } \Gamma_8^+ : \left|\frac{-3}{2}\right\rangle \; ; \; \left|\frac{-1}{2}\right\rangle \; ; \; \left|\frac{1}{2}\right\rangle \; ; \; \left|\frac{3}{2}\right\rangle$$

$$\text{Dans la bande } \Gamma_7^+ : \left|\frac{-7}{2}\right\rangle \; ; \; \left|\frac{7}{2}\right\rangle$$

2.4.2 Transitions à partir de Γ_8^+

La transition de plus petite énergie entre la bande de valence et la bande de conduction couple les espaces Γ_8^+ et Γ_6^-. La Figure 2-1 résume les éléments de matrice des transitions induites à partir de Γ_8^+ par absorption d'une lumière polarisée σ^+.

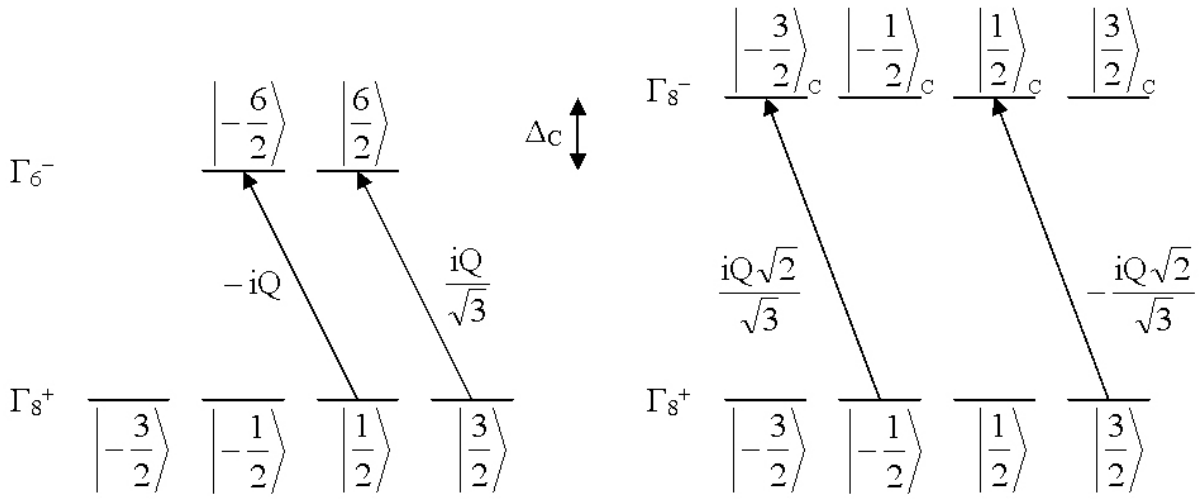


Figure 2-1 : éléments de matrice de p^+, en lumière σ^+, des transitions à partir de Γ_8^+ vers Γ_6^- et Γ_8^-, séparées par l'énergie de couplage spin-orbite Δ_C dans la bande de conduction.

La matrice densité pour cette transition s'écrit (l'ordre des vecteurs est celui des "m_j croissant" : -6/2, 6/2) :

$$\rho\left(\Gamma_8^+ \rightarrow \Gamma_6^-\right) = \frac{|Q|^2}{3}\begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \textbf{2-29}$$

L'opérateur S_z dans l'espace Γ_6^- s'écrit :

$$S_z\left(\Gamma_6^-\right) = \frac{1}{3}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad \textbf{2-30}$$

Par conséquent la polarisation moyenne suivant z dans l'espace Γ_6^- est :

$$\left\langle S_z \right\rangle_{\Gamma_8^+ \rightarrow \Gamma_6^-} = \frac{\text{trace}\left[\rho\left(\Gamma_8^+ \rightarrow \Gamma_6^-\right) S_z\left(\Gamma_6^-\right)\right]}{\text{trace}\left[\rho\left(\Gamma_8^+ \rightarrow \Gamma_6^-\right)\right]} = \frac{1}{6} \qquad \textbf{2-31}$$

En théorie, l'énergie de couplage spin-orbite dans la bande de conduction est légèrement inférieure à sa valeur dans la bande de valence[44]. **Donc, tant que l'énergie d'excitation, hν, reste inférieure à $E_{g,\Gamma}+\Delta_C$ la polarisation initiale des électrons est proche de +1/6 en lumière σ^+.**

Lorsque $E_{g,\Gamma}+\Delta_C<h\nu<E_{g,\Gamma}+\Delta$, il devient possible d'exciter les transitions de Γ_8^+ vers Γ_8^-, en plus des transitions de Γ_8^+ vers Γ_6^-. Dans ce cas, tout se passe comme si le couplage spin-orbite de la bande de conduction n'avait plus d'effet, et la matrice densité s'écrit (vecteurs de base par ordre de "m_j croissant" dans Γ_8^-, Γ_6^- : -3/2, -1/2, 1/2, 3/2, -6/2, 6/2) :

$$\rho\left(\Gamma_8^+ \rightarrow \Gamma_8^-,\Gamma_6^-\right)=\frac{|Q|^2}{3}\begin{pmatrix}2&0&0&0&0&0\\0&0&0&0&0&0\\0&0&2&0&0&-\sqrt{2}\\0&0&0&0&0&0\\0&0&0&0&3&0\\0&0&-\sqrt{2}&0&0&1\end{pmatrix} \qquad \textbf{2-32}$$

Dans l'espace (Γ_8^-,Γ_6^-), l'opérateur S_z s'écrit :

$$S_z\left(\Gamma_8^-,\Gamma_6^-\right)=\frac{1}{3}\begin{pmatrix}-3&0&0&0&0&0\\0&-1&0&0&-2\sqrt{2}&0\\0&0&1&0&0&-2\sqrt{2}\\0&0&0&3&0&0\\0&-2\sqrt{2}&0&0&1&0\\0&0&-2\sqrt{2}&0&0&-1\end{pmatrix} \qquad \textbf{2-33}$$

Ce qui permet de calculer la polarisation moyenne suivant z :

$$\left\langle S_z\right\rangle_{\Gamma_8^+\rightarrow\Gamma_8^-,\Gamma_6^-}=\frac{\mathrm{trace}\left[\rho\left(\Gamma_8^+\rightarrow\left(\Gamma_8^-,\Gamma_6^-\right)\right)S_z\left(\Gamma_8^-,\Gamma_6^-\right)\right]}{\mathrm{trace}\left[\rho\left(\Gamma_8^+\rightarrow\left(\Gamma_8^-,\Gamma_6^-\right)\right)\right]}=\frac{1}{4} \qquad \textbf{2-34}$$

Quand l'énergie d'excitation hν, est telle que $E_{g,\Gamma}+\Delta_C<h\nu<E_{g,\Gamma}+\Delta$, la polarisation électronique initiale est de +1/4 en lumière σ^+.

En réalité, dans le cas où l'effet du couplage spin-orbite disparaît dans la bande de conduction, ce résultat s'obtient plus simplement en considérant les fonctions de bases pures de spin de la bande de conduction : $\left|X\uparrow\right\rangle_C\left|Y\uparrow\right\rangle_C\left|Z\uparrow\right\rangle_C\left|X\downarrow\right\rangle_C\left|Y\downarrow\right\rangle_C\left|Z\downarrow\right\rangle_C$.

Remarque : si on considère la réduction des expressions 2-32 et 2-33 au sous-espace Γ_8^- seul, on peut calculer de la même façon, **une polarisation négative de -1/3 associée à la transition $\Gamma_8^+\rightarrow\Gamma_8^-$**.

2.4.3 Transitions à partir de Γ_7^+

La suite du calcul doit montrer que lorsque l'énergie d'excitation augmente encore et que l'effet du couplage spin-orbite disparaît également dans la bande de valence, la polarisation initiale doit être nulle. On peut le vérifier systématiquement (Figure 2-2) :

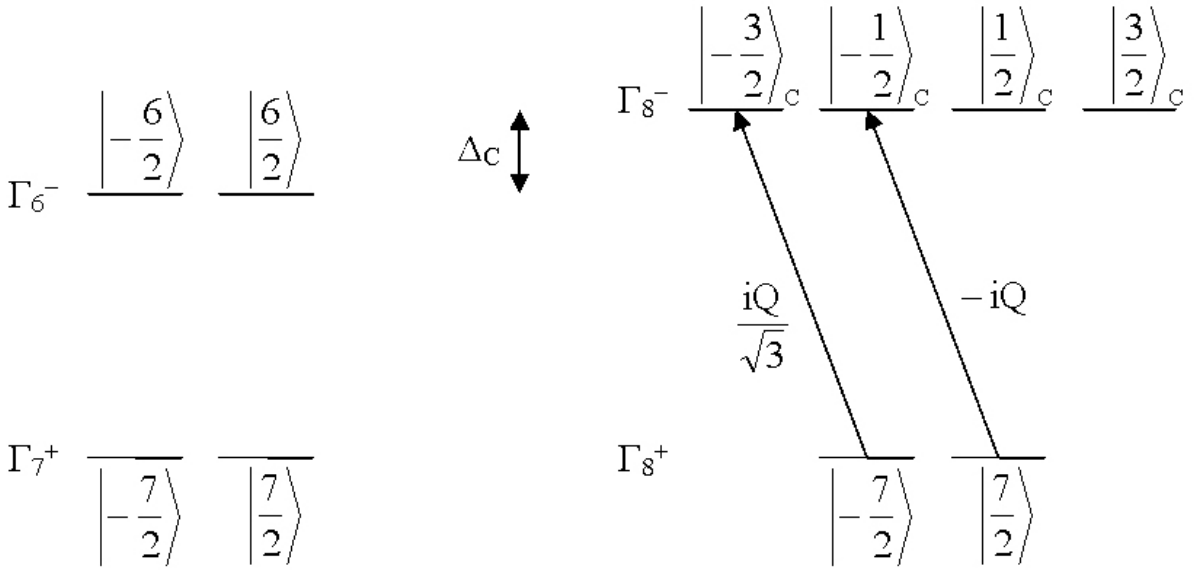


Figure 2-2 : éléments de matrice, en lumière σ^+, des transitions à partir de Γ_7^+ vers Γ_6^- et Γ_8^-, séparées par l'énergie de couplage spin-orbite dans la bande de conduction Δ_C. Noter que les espaces Γ_7^+ et Γ_6^- ne sont pas couplés.

Les espaces Γ_7^+ et Γ_6^- ne sont en fait pas couplés. La matrice densité et la matrice de l'opérateur S_z s'écrivent alors pour la transition de Γ_7^+ vers Γ_8^- :

$$\rho\left(\Gamma_7^+ \rightarrow \Gamma_8^-\right) = \frac{|Q|^2}{3}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad \textbf{2-35}$$

$$S_z\left(\Gamma_8^-\right) = \frac{1}{3}\begin{pmatrix} -3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3 \end{pmatrix} \qquad \textbf{2-36}$$

La polarisation moyenne suivant z atteinte dans ce cas est alors :

$$\langle S_z \rangle = \frac{\text{trace}\left[\rho\left(\Gamma_7^+ \rightarrow \Gamma_8^-\right) S_z\left(\Gamma_8^-\right)\right]}{\text{trace}\left[\rho\left(\Gamma_7^+ \rightarrow \Gamma_8^-\right)\right]} = -\frac{1}{2} \qquad \textbf{2-37}$$

Si l'énergie d'excitation est supérieure à $E_{g,\Gamma}+\Delta$, la polarisation moyenne suivant z devient effectivement nulle :

$$\langle S_z \rangle = \frac{\frac{1}{4}\text{trace}\left[\rho\left(\Gamma_8^+ \rightarrow \Gamma_8^-, \Gamma_6^-\right)\right] - \frac{1}{2}\text{trace}\left[\rho\left(\Gamma_7^+ \rightarrow \Gamma_8^-\right)\right]}{\text{trace}\left[\rho\left(\Gamma_8^+ \rightarrow \Gamma_8^-, \Gamma_6^-\right)\right] + \text{trace}\left[\rho\left(\Gamma_7^+ \rightarrow \Gamma_8^-\right)\right]} = \frac{\frac{1}{4}\frac{8|Q|^2}{3} - \frac{1}{2}\frac{4|Q|^2}{3}}{\frac{8|Q|^2}{3} + \frac{4|Q|^2}{3}} = 0 \qquad \textbf{2-38}$$

Ceci est en fait évident, puisque tout se passe comme si on pouvait prendre des fonctions pures de spin, pour les bandes de valence et pour les bandes de conduction.

2.4.4 Remarques importantes

Nous n'avons pas considéré, dans ce calcul, le cas des transitions indirectes. Quand l'énergie d'excitation est inférieure à l'énergie de la transition $\Gamma_8^+ \rightarrow \Gamma_6^-$, l'électron passe par un état intermédiaire « virtuel », puis un phonon apporte l'énergie et le vecteur d'onde nécessaires pour atteindre l'état final (§ 1.6.1). On considère que l'intervention du phonon ne modifie pas la polarisation, qui est donnée par la symétrie de l'état intermédiaire. Il est difficile *a priori*,

de se faire une idée plus précise de la polarisation atteinte dans ce cas. On peut penser que l'électron, dans cet état virtuel, sonde simultanément les états Γ_6^- et Γ_8^-, et que, dans ce cas, la polarisation initiale pour des transitions indirectes, serait de +1/4. Si l'on raisonne plutôt d'un point de vue énergétique, c'est l'état Γ_6^- qui est le plus probable, et, dans ce cas, la polarisation initiale serait de +1/6.

On peut maintenant, sous ces hypothèses, résumer le calcul de la polarisation initiale moyenne suivant z à ce schéma de principe (Figure 2-3) :

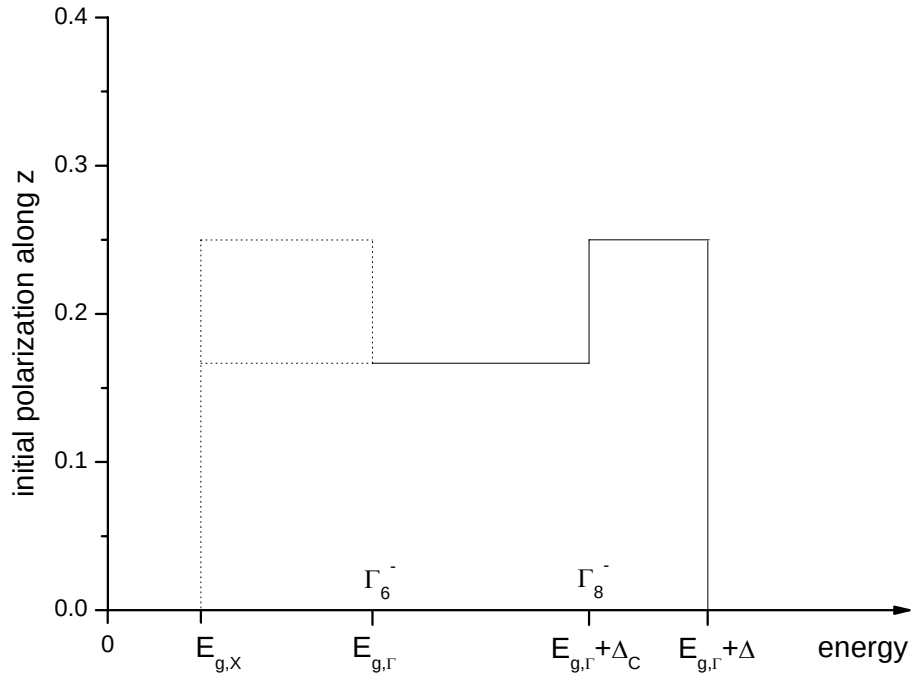


Figure 2-3 : polarisation initiale dans le silicium en fonction de l'énergie d'excitation (schéma de principe). Les lignes en pointillé correspondent au régime des transitions indirectes. Le zéro en énergie est le sommet de la bande de valence.

Dans ce calcul, nous n'avons pas tenu compte de la distribution du moment de l'électron dans l'espace des **k**, en supposant qu'il était aligné dans l'axe de propagation de lumière. Un calcul plus poussé devrait tenir compte de cette moyenne spatiale. En tout cas, si l'on s'en tient à ce

modèle, la polarisation électronique initiale est **positive**, en lumière σ^+, ce que l'on mesure effectivement dans nos résultats de photo-émission. Il serait de toute façon très intéressant de pouvoir tester ce modèle expérimentalement, en mesurant, avec une résolution suffisante, la polarisation initiale lorsque l'on varie finement l'énergie d'excitation autour du gap direct du silicium.

2.5 Polarisation électronique en régime permanent

Pendant leur durée de vie dans la bande de conduction, caractérisée par un temps de vie τ, les électrons sont soumis à différents mécanismes de relaxation de spin qui peuvent être internes au cristal (interactions électron-trou, électron-phonon, couplage hyperfin avec le champ des noyaux…) ou externes (précession dans un champ magnétique extérieur perpendiculaire à l'axe de propagation de la lumière). Pour l'instant, aucun champ extérieur n'est appliqué, et l'on représente l'ensemble des processus de relaxation de spin internes au cristal par un temps de relaxation T_1.

On comprend tout de suite que la polarisation atteinte en régime permanent va être pilotée par le rapport du temps de vie, τ, au temps de relaxation de spin, T_1. Si le temps de relaxation de spin est grand devant le temps de vie, il résultera une polarisation proche de la polarisation électronique initiale. C'est le cas par exemple dans le GaAs. Si au contraire, le temps de vie est suffisamment grand devant le temps de relaxation de spin, les électrons auront tout le temps de perdre la mémoire de leur polarisation initiale et la polarisation en régime permanent sera faible. Pour traduire cette compétition entre τ et T_1, on peut définir une vitesse de dépolarisation :

$$\boxed{\frac{1}{\tau_s}=\frac{1}{\tau}+\frac{1}{T_1}} \qquad \textbf{2-39}$$

Traduisons maintenant l'évolution des populations $n_\uparrow$ et $n_\downarrow$. Si G est la vitesse totale de création des électrons dans la bande de conduction :

$$\begin{cases}\dfrac{dn_\uparrow}{dt}=G\Pi_\uparrow-\dfrac{n_\uparrow}{\tau}-\dfrac{1}{2}\dfrac{n_\uparrow}{T_1}+\dfrac{1}{2}\dfrac{n_\downarrow}{T_1}\\ \dfrac{dn\downarrow}{dt}=G\Pi_\downarrow-\dfrac{n_\downarrow}{\tau}-\dfrac{1}{2}\dfrac{n_\downarrow}{T_1}+\dfrac{1}{2}\dfrac{n_\uparrow}{T_1}\end{cases} \qquad \textbf{2-40}$$

Explicitons les différents termes pour la population de spin up : le premier terme est un terme de création par la lumière polarisée, le deuxième et le troisième terme sont des termes de « disparition » (recombinaison ou relaxation de spin up), le dernier terme est à nouveau un terme de création d'un spin up créé par la relaxation d'un spin down. Ces deux équations s'écrivent encore :

$$\begin{cases}\dfrac{dn}{dt}=G-\dfrac{n}{\tau}\\ \dfrac{d(\Delta n)}{dt}=GP_i-\dfrac{\Delta n}{\tau_S}\end{cases} \qquad \textbf{2-41}$$

En régime permanent, on obtient $n=G\tau$, et l'équation de base du pompage optique :

$$\boxed{P_{elec}=P_i\frac{\tau_S}{\tau}} \qquad \textbf{2-42}$$

Remarque : dans ce qui précède, on a implicitement considéré un seul état de la polarisation incidente, et on a volontairement omis les indices σ^+ et σ^-. Evidemment, on doit écrire plus rigoureusement que $P_{elec}(\sigma^\pm)=P_i(\sigma^\pm)\frac{\tau_S}{\tau}$. Si la polarisation incidente n'est pas purement circulaire, mais égale à P_I, on a simplement :

$$P_{elec}(\sigma^+,\sigma^-) = P_I(\sigma^+,\sigma^-)P_i(\sigma^+)\frac{\tau_S}{\tau} \qquad \textbf{2-43}$$

Nous verrons par la suite comment cette équation est modifiée en présence de champs magnétiques extérieurs, ou encore en présence de diffusion, mais nous remarquons dès à présent que **la mesure de P_{elec} donne directement accès au rapport des temps τ_S et τ**.

Dans l'expérience initiale de Lampel[42], la polarisation électronique est mesurée en RMN des noyaux de ^{29}Si, à 77 °K, et permet d'estimer $\tau_S/\tau \approx 2.10^{-3}$. L'échantillon est un échantillon très pur de silicium dont le nombre d'électrons de conduction à l'équilibre thermodynamique est estimé à 1.2 10^{13} cm^{-3}. Le temps de vie est mesuré par décroissance de la photoconductivité après interruption rapide de l'irradiation et vaut environ 50 µs. Le temps de relaxation de spin est alors estimé à $\tau_S \approx 60$ ns.

2.6 Mécanismes internes de relaxation de spin

Durant leur temps de vie dans la bande de conduction, les électrons sont soumis à différentes sources de relaxation de leur spin. D'une façon générale, la relaxation de spin est causée par l'interaction spin-orbite. Les processus de type Elliott-Yafet[77] sont dus au champ électrique des ions, aux vibrations du cristal, aux défauts du cristal, qui agissent comme des champs magnétiques effectifs fluctuants, autour desquels le spin précesse. Un autre mécanisme important de relaxation de spin dans les semi-conducteurs, est le processus de Dyakonov-Perel[8], mais il est inexistant dans le cas du silicium à cause du centre d'inversion. Dans le cas d'une forte concentration en trous, le mécanisme de Bir-Aronov-Pikus[7] peut devenir prépondérant : dans ce cas, le spin des électrons est relaxé par l'interaction d'échange avec les trous.

Quand les atomes du réseau possèdent un spin nucléaire non nul, le système de spins électroniques et le système de spins nucléaires sont couplés par l'interaction hyperfine. Encore une fois, dans le silicium, ce mécanisme est faible, car l'isotope ^{29}Si, en abondance de 4.7%, est le seul à posséder un spin nucléaire non nul ($I^{29}_{Si}=1/2$) [42].

Une présentation générale sur la relaxation de spin dans les semi-conducteurs peut être trouvée en particulier dans une revue récente de Žutic[78] consacrée aux bases de la spintronique.

En réalité, les mécanismes internes de relaxation de spin des électrons de conduction dans le silicium ont été très peu étudiés, et pour cause. Dans une expérience récente, Appelbaum[3] parvient à injecter électriquement une polarisation d'électrons chauds de 8% au travers d'une couche ferromagnétique, et réalise le transport cohérent de spin sur une distance de 350 μm dans du silicium intrinsèque. Des temps de relaxation de spin très longs sont obtenus, de l'ordre de plusieurs centaines de nanosecondes, et une dépendance en température en $T^{-5/2}$ est observée, compatible avec un processus de type Elliott-Yafet.

2.7 Evolution de la polarisation en champ magnétique extérieur

2.7.1 Polarisation dans un champ magnétique transverse : effet Hanle

L'effet Hanle est un effet de diminution de la polarisation électronique sous l'action d'un champ magnétique transverse, causé par la précession du spin des électrons autour de la direction du champ magnétique. Historiquement, l'effet Hanle a été découvert dans les gaz[79], et sa première observation dans les semi-conducteurs a été faite par Parsons[6] dans le GaSb. L'aimantation créée par la polarisation électronique le long de l'axe Oz en régime permanent est donnée par :

$$M_0 = \frac{g^* \mu_B}{2} n P_i \frac{\tau_S}{\tau} \qquad \textbf{2-44}$$

$\mu_B = -9.274 \times 10^{-24}\ \mathrm{J.T^{-1}}$ est le magnéton de Bohr, g^* est le facteur de Landé des électrons dans la bande de conduction. Dans le silicium g^* est très proche de la valeur pour l'électron libre (g=2.00232) et vaut : g^*=1.99893 [19].

Dans un champ magnétique **B** parallèle à Ox, cette aimantation précesse dans le plan Oyz à la vitesse angulaire $\omega = \gamma B$, où γ est le rapport gyromagnétique de l'électron dans la bande de conduction $\gamma = \frac{g^* \mu_B}{\hbar}$. L'équation d'évolution de **M** est donnée par :

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \wedge \mathbf{B} - \frac{\mathbf{M} - \mathbf{M}_0}{\tau_S} \qquad \textbf{2-45}$$

En régime permanent, les composantes de **M** suivant Oy et Oz sont :

$$\begin{cases} M_y = \dfrac{\omega \tau_S}{1 + (\omega \tau_S)^2} M_0 \\ M_z = \dfrac{1}{1 + (\omega \tau_S)^2} M_0 \end{cases} \qquad \textbf{2-46}$$

La polarisation électronique le long de Oz en régime permanent décroît donc comme une lorentzienne en fonction du champ, dont la demi-largeur dépend directement de τ_S :

$$\begin{cases} P_{elec}(B) = \dfrac{P_{elec}(B=0)}{1 + (\gamma B \tau_S)^2} \\ \Delta B = \dfrac{1}{|\gamma| \tau_S} \end{cases} \qquad \textbf{2-47}$$

Par exemple, pour un temps de relaxation de 10^{-9} s, cette largeur est d'environ 50 G.

La mesure de P_{elec} en champ nul, dont on peut tirer le rapport τ_S/τ, couplée à la mesure de la dépolarisation en champ transverse, dont on tire τ_S, permet donc de remonter séparément à τ et τ_S. Cette méthode a été appliquée avec succès à de nombreux semi-conducteurs III-V.

2.7.2 Polarisation dans un champ magnétique longitudinal

A l'équilibre thermodynamique, dans un champ magnétique B_0, la polarisation d'un système d'électrons à la température T vaut :

$$P_0 = \tanh\left(\frac{g^*\mu_B B_0}{2kT}\right) \qquad \textbf{2-48}$$

Les équations d'évolution de la polarisation électronique (2-41) sont modifiées par ce terme en régime permanent :

$$P_{elec} = P_I P_i \frac{\tau_S}{\tau} + P_0 \frac{\tau_S}{T_1} \qquad \textbf{2-49}$$

Le premier terme est le terme de polarisation en champ nul, et il est nul en polarisation linéaire. Le deuxième terme est le terme de polarisation thermodynamique, et il ne dépend pas de la polarisation incidente. De plus, le rapport τ_S/T_1 est cette fois très proche de 1. En lumière linéaire et sous champ, la polarisation électronique s'écrit :

$$P_{elec} = \frac{\tau_S}{T_1}\tanh\left(\frac{g^*\mu_B B_0}{2kT}\right) \qquad \textbf{2-50}$$

Si l'on peut mesurer P_{elec} à basse température et sous fort champ magnétique, on doit être capable de remonter à la valeur de Pi, en supposant τ_S/T_1 proche de 1.

3 Photoluminescence en conditions de pompage optique

La photoluminescence est la propriété d'un matériau soumis à une excitation lumineuse extérieure d'émettre de la lumière. Dans les semi-conducteurs, les électrons sont créés dans la bande de conduction par une lumière d'énergie supérieure à leur bande interdite, ils se thermalisent en des temps généralement très courts, de l'ordre de la picoseconde, puis ils se recombinent avec les trous de la bande de valence ou les centres accepteurs en dissipant leur énergie. Dans les semi-conducteurs à gap direct, cette dissipation se fait principalement sous forme de lumière, et ces matériaux possèdent d'excellentes propriétés optiques, ce qui les rend intéressants pour l'opto-électronique. Le silicium, en revanche, possède un gap indirect, et les processus de recombinaison sont faiblement radiatifs. Nous avons expliqué dans le § 1.6.1 le mécanisme de transition indirecte intervenant dans l'absorption optique du silicium. D'une certaine façon, le processus de luminescence peut être vu comme l' « inverse » du processus d'absorption : après l'étape de thermalisation, un phonon doit être émis ou absorbé pour ramener l'électron en centre de zone. En ce sens, il y a une connexion intime entre absorption et recombinaison, que traduit la relation de Roosbroeck-Shockley[80]. Son application aux semi-conducteurs à gap indirect a été spécifiquement discutée par Würfel[81].

La luminescence s'est révélée être une technique spectroscopique très puissante dans l'étude des semi-conducteurs. Dans le cas du silicium, la première étude conséquente est celle de Dean[82], où les transitions assistées par phonons sont clairement identifiées : comme à l'absorption, c'est la branche transverse optique des phonons qui accompagne majoritairement la recombinaison, et donne lieu au pic principal de luminescence, 58 meV en dessous du gap indirect. La résolution très fine de cette technique (jusqu'à quelques dizaines de μeV) a permis de comprendre les mécanismes intimes de la luminescence du silicium : excitons,

gouttes électrons-trous, centres profonds, effets isotopiques… Une revue très complète de tous ces phénomènes est donnée par Davies[83]. En particulier, une tabulation exhaustive des structures y est résumée et peut servir de guide à l'interprétation des structures. Aujourd'hui, la luminescence est couramment utilisée comme moyen de caractérisation dans l'industrie du silicium : des concentrations en impuretés de l'ordre de 10^{12} cm^{-3} peuvent être clairement détectées.

Pour autant, dans toutes ces études, la photoluminescence est excitée par une lumière visible (environ 2 eV), ce qui peut apporter des informations spectroscopiques intéressantes concernant la recombinaison de surface par exemple, mais exclut l'étude de la photoluminescence polarisée. Nous avons vu en effet que pour être dans les conditions de pompage optique (§ 2), l'énergie d'excitation doit être comprise dans une bande inférieure à la largeur du spin-orbite, à partir du gap fondamental. De fait, notre étude constitue la première investigation de photoluminescence polarisée résonante du silicium, grâce à l'emploi d'un laser Ti:Al_2O_3 accordable entre 1.15 eV et 1.35 eV. Elle se justifie par le fait que la polarisation de la luminescence est une sonde sensible de la polarisation électronique. Qui plus est, la technique est relativement aisée à mettre en œuvre. Elle a été appliquée avec succès aux semi-conducteurs III-V, qui sont des systèmes modèles, car en présence d'un gap direct, le temps de recombinaison est court, du même ordre de grandeur que le temps de relaxation de spin. Le cas du silicium a été sous-considéré pour les raisons déjà évoquées : grand temps de vie et gap indirect. Nous proposons, dans la suite, différents moyens pour tenter de contourner cette difficulté, l'idée directrice étant de raccourcir le temps de vie.

3.1 Principe

Si L^+ et L^- sont les composantes circulaires droite et gauche de la lumière de luminescence, le taux de polarisation de cette lumière est (§ 2.1) :

$$P_L = \frac{L^+ - L^-}{L^+ + L^-} \qquad \textbf{3-1}$$

Si $r_\uparrow(\sigma^\pm)$ (respectivement $r_\downarrow(\sigma^\pm)$) est la probabilité d'un électron de spin up (respectivement, down) de se recombiner en émettant un photon $\sigma^\pm$, et $n_\uparrow$ et $n_\downarrow$ sont les concentrations en électrons up et down dans la bande de conduction, les quantités L^+ et L^- peuvent s'écrire :

$$\begin{cases} L^+ = n_\uparrow r_\uparrow(\sigma^+) + n_\downarrow r_\downarrow(\sigma^+) \\ L^- = n_\uparrow r_\uparrow(\sigma^-) + n_\downarrow r_\downarrow(\sigma^-) \end{cases} \qquad \textbf{3-2}$$

Par raison de symétrie, on doit avoir :

$$\begin{cases} r_\uparrow(\sigma^+) = r_\downarrow(\sigma^-) \\ r_\downarrow(\sigma^+) = r_\uparrow(\sigma^-) \end{cases} \qquad \textbf{3-3}$$

La polarisation de la luminescence et la polarisation électronique sont donc liées par la relation :

$$P_L = P_{elec}\left(r_\uparrow(\sigma^+) - r_\downarrow(\sigma^+)\right) \qquad \textbf{3-4}$$

A la recombinaison, les règles de sélection entre bandes de conduction et bandes de valence doivent être les mêmes que lors de l'absorption, c'est-à-dire :

$$\begin{cases} r_\uparrow(\sigma^\pm) = \Pi_\uparrow(\sigma^\pm) \\ r_\downarrow(\sigma^\pm) = \Pi_\downarrow(\sigma^\pm) \end{cases} \qquad \textbf{3-5}$$

Donc $P_L = P_{elec} P_i(\sigma^+)$. Si P_{elec} est la polarisation électronique en régime permanent créée par pompage optique en lumière $\sigma^\pm$, on connaît son expression en fonction de $P_i(\sigma^\pm)$ et des temps τ et τ_S (§ 2.5). On en déduit la polarisation de la luminescence pour une polarisation quelconque de la lumière incidente P_I :

$$P_L(\sigma^{\pm}) = P_I(\sigma^+, \sigma^-) P_i^2(\sigma^+) \frac{\tau_S}{\tau} \qquad \textbf{3-6}$$

Cette expression appelle plusieurs remarques : d'une part, la polarisation de la luminescence et la polarisation électronique sont proportionnelles, donc toute modification de la polarisation électronique se reflète sur la polarisation de la luminescence dans les mêmes proportions. C'est ce qui fait que la méthode optique est habituellement bien adaptée à l'étude du pompage optique dans les semi-conducteurs. D'autre part, la polarisation de la luminescence et la polarisation électronique sont de même signe. Ceci est une conséquence directe de la conservation du moment angulaire des photons.

3.2 Partie expérimentale

L'expérience que nous décrivons ici est une expérience de photoluminescence polarisée, en régime stationnaire. Les particularités de cette expérience sont les suivantes :

-excitation de forte puissance accordable proche du gap fondamental du silicium

-rendement de luminescence très faible

La Figure 3-1 illustre le montage expérimental.

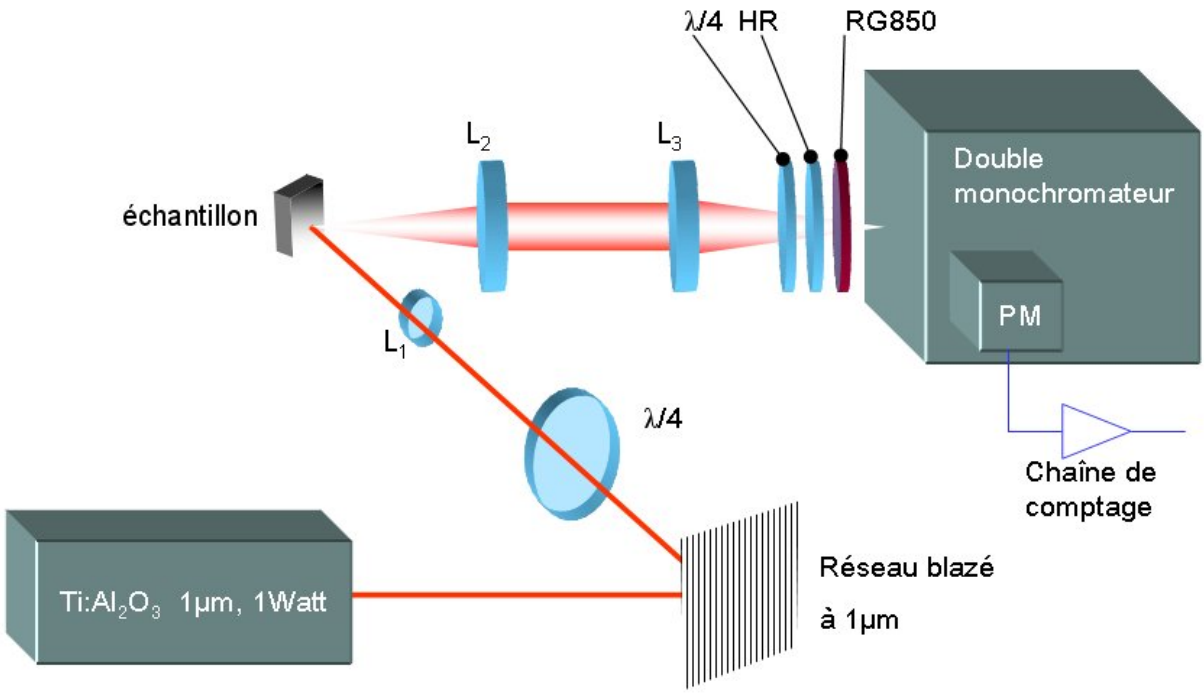


Figure 3-1 : schéma de l'expérience de photoluminescence polarisée. L_1, L_2, L_3 : lentilles ; λ/4 : lame quart-d'onde tournante ; HR : polariseur linéaire infrarouge ; RG850 : filtre passe haut en longueur d'onde de longueur d'onde de coupure 850 nm. Le laser de pompe, le cryostat, et la bobine de champ transverse ne sont pas représentés.

3.2.1 Excitation et polarisation

Les échantillons étudiés sont éclairés par un laser continu Ti:Al_2O_3 accordable (modèle 3900S, SpectraPhysics), équipé d'un jeu de miroirs spécialement conçus pour fonctionner à forte puissance dans le proche infrarouge autour du gap indirect du silicium. L'accord en longueur d'onde se fait grâce à un filtre biréfringent (filtre de Lyot) placé à l'intérieur de la cavité laser. Pompé par un laser Argon de forte puissance (10 W), la puissance optique maximale disponible en sortie est de l'ordre de 1 W. La Figure 3-2 donne la puissance de sortie en fonction de l'énergie (les lignes verticales représentent la position de $E_{g,X}$, $E_{g,X}+E_{TO}$,

$E_{g,X}+E_{TO}+\Delta$ à température de l'azote liquide). Le faisceau possède un diamètre d'environ 1 mm, une divergence de 1 mrad, et est polarisé linéairement horizontalement (>100 :1).

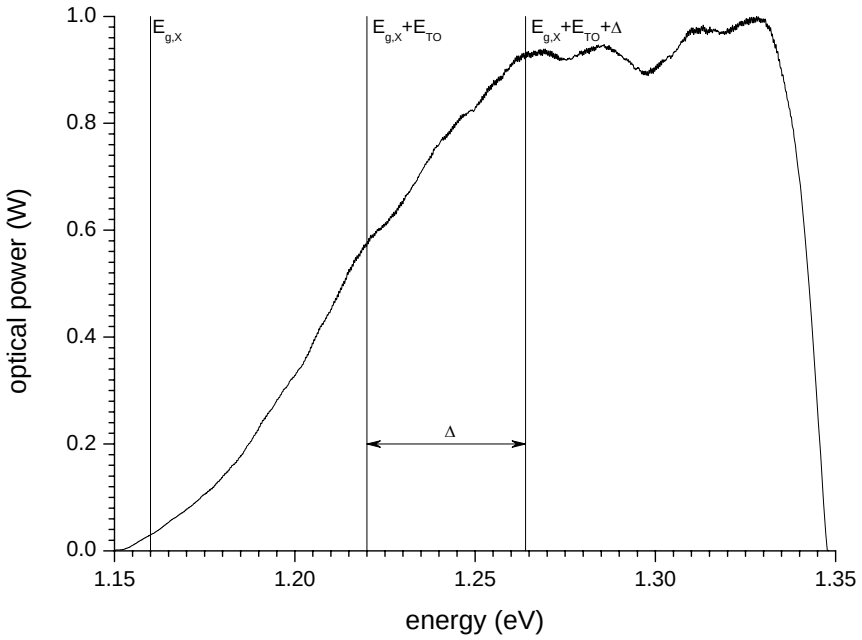


Figure 3-2 : puissance du laser Ti:Al_2O_3 en fonction de l'énergie d'excitation.

L'émission laser est accompagnée d'une faible émission de lumière parasite due à la luminescence du cristal de Ti:Al_2O_3, qui doit être éliminée avant de focaliser le faisceau sur l'échantillon. Nous y parvenons en employant un réseau 600 traits/mm, blazé à 1 μm. Le maximum d'intensité est renvoyé à l'ordre 1 de la diffraction, pour lequel il y a dispersion en fonction de la longueur d'onde. Le réseau est monté sur une rotation microcontrôle qui permet de garder une direction de diffraction dans l'ordre 1 constante par rapport à la direction de propagation du faisceau incident lorsque la longueur d'onde d'émission du laser Ti:Al_2O_3 est changée.

La polarisation linéaire du faisceau est ensuite transformée en polarisation circulaire au moyen d'une lame quart-d'onde à 1053 nm dont les axes sont orientés à 45° de la polarisation

incidente. La lame peut pivoter de 180° autour d'un axe vertical entraîné par un moteur, ce qui permet de moduler très facilement le sens de la polarisation circulaire. Signalons que la polarisation obtenue ne sera rigoureusement circulaire que si la longueur d'onde d'excitation employée est elle-même égale à 1053 nm. L'emploi d'une longueur d'onde légèrement différente rend donc la lumière légèrement elliptique. Toutefois, on peut montrer (annexe 6.1) que pour un écart $\delta\lambda$ par rapport à λ_0=1053 nm, cet effet est très faible. Le taux de polarisation reste très proche de 1 (lumière purement circulaire) :

$$P_{lum} = 1 - \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{\delta\lambda}{\lambda_0}\right)^2 \qquad \textbf{3-7}$$

Sur la plage d'accordabilité du laser, P_{lum} reste compris entre 0.98 et 1.

Le faisceau est ensuite focalisé sur l'échantillon par une lentille L_1 de distance focale 20 mm et de diamètre 10 mm. La taille du spot due à la divergence du faisceau (1 mrad) est de 40 µm. La densité de puissance incidente est alors extrêmement élevée, de l'ordre de 800 $W.mm^{-2}$. Comme on le verra, l'emploi d'une forte puissance d'excitation est nécessaire, car d'une part, l'excitation se faisant très proche du gap, le coefficient d'absorption est très faible (longueur d'absorption de l'ordre de plusieurs centaines de microns à 1 eV), et d'autre part, les processus de recombinaison non radiatifs sont largement prédominants. Donnons tout de suite un ordre de grandeur. Pour un faisceau de 1 W et de longueur d'onde de 1239,4 nm (1 eV), le nombre de photons collectés est de l'ordre de 1000 par seconde ; le rendement est donc de l'ordre de 10^{-16}…

Compte tenu de la géométrie, l'angle d'incidence du faisceau est d'environ 45° par rapport à la normale à la surface de l'échantillon. Cet angle n'est pas négligeable par rapport à l'angle de Brewster d'une interface air-silicium (α_B=73.6° pour n_{Si}=3.4), et l'on peut se demander

comment la polarisation de la lumière transmise dans l'échantillon est modifiée par cette géométrie. En réalité, les coefficients de transmission en amplitude sont à peu près égaux et varient assez peu sur une grande gamme d'angles, et la modification sur la polarisation de la lumière transmise est négligeable. De plus, comme l'indice de réfraction est grand, la direction de propagation du faisceau incident à l'intérieur du cristal est quasiment perpendiculaire à la surface. La mesure de la polarisation le long de cette direction n'est donc pratiquement pas affectée par cet effet de nature purement géométrique. La polarisation initiale P_i, donnée par les règles de sélection à **k=0**, n'est pas modifiée. La géométrie adoptée permet en outre de réfléchir le faisceau incident en dehors de la zone de collection de la lentille L_2.

3.2.2 Echantillons étudiés

Les échantillons étudiés ici sont de type p ou intrinsèques, ce qui est plus favorable pour le pompage optique des semi-conducteurs. Les échantillons SiA63, SiA70, SiA76, SiA107 sont des monocristaux commerciaux dont l'aire typique est d'environ 1 cm^2, et de quelques centaines de microns d'épaisseur. Le Tableau 3-1 résume les principales caractéristiques données par le fabricant. Les échantillons dopés or ont été fabriqués spécialement par Bernard Pichaud (Laboratoire TECSEN, Marseille). Les échantillons UltrathinSilicon® sont des membranes de silicium amincies à 50 µm par polissage électrochimique.

	SiA63	SiA70	SiA76	SiA107	Si dopé Au	Ultrathin Silicon®
Fournisseur	ITME	ITME	ITME	ITME	TECSEN	Virginia Semiconductor
Elaboration	CZ	CZ	CZ	CZ	FZ	CZ
Type	p	p	p	p	i	p
Dopant	B	B	B	B	Au	B
Concentration [cm^{-3}]	1.3-2.7 x10^{15}	1.1-2.7 x 10^{16}	3.0-8.0 x10^{18}	0.7-3.0 x10^{18}	1x10^{14}	6.7x10^{14}-1.5x10^{16}
Résistivité [Ω.cm]	5-10	0.7-1.3	0.01-0.02	0.02-0.05	inconnue	1-20
Temps de vie estimé[7] [s]	2x10^{-4}	5x10^{-5}	5x10^{-7}	4x10^{-6}	2x10^{-7}	inconnu
Epaisseur [µm]	280±25	250±25	525±25	250±25	700	50±5
Orientation	<100>	<100>	<100>	<111>	<111>	<100>
Poli	1 face	2 faces	1 face	1 face	non poli	2 faces

Tableau 3-1 : principales caractéristiques des échantillons étudiés.

Les échantillons sont maintenus en contact thermique avec un doigt froid en cuivre fixé au bout d'une tige, plongée dans un cryostat rempli d'azote liquide (l'échantillon est dans la partie inférieure du cryostat, isolé du bain d'azote). Pour plus de clarté, ce cryostat n'est pas représenté sur la Figure 3-1.

[7] Temps de vie estimé à partir des données rapportées par Tyagi (Tyagi, M.S. and R. Vanoverstraeten, *Minority-Carrier Recombination in Heavily-Doped Silicon.* Solid-State Electronics, 1983. **26**(6): p. 577-597).

La surface des échantillons présente un oxyde natif (environ 1 nm d'épaisseur). Dans la plupart des études concernant la photoluminescence du silicium, cet oxyde est retiré, puis la surface passivée. En effet, les défauts en surface sont un canal de recombinaison non radiatif important qui peut fortement diminuer l'intensité de la luminescence. L'influence de la passivation de la surface sur le rendement quantique de photoluminescence a été observée dans plusieurs études[84, 85]. Dans notre cas, nous ne serons pas sensibles à ces effets car l'excitation se faisant proche du gap fondamental, la profondeur d'absorption est très grande. Nous avons vérifié cela sur un échantillon, dont la surface a été traitée au HF (acide fluorhydrique), puis qui a été introduit dans le cryostat en présence d'un dessiccateur. Aucune différence n'a été décelée par rapport à l'échantillon non traité. Nous n'avons donc pas traité la surface de nos échantillons.

3.2.3 Détection et analyse de la polarisation

La lumière de luminescence est ensuite analysée en polarisation à l'aide d'une lame quart-d'onde tournante suivie d'un polariseur linéaire infrarouge (polaroïd HR), puis analysée en énergie à l'aide d'un spectromètre. Compte tenu de la faible intensité de la luminescence, un grand soin doit être apporté à la collection de cette lumière, et à son injection dans le spectromètre.

Pour collecter le maximum de lumière, une lentille L_2 de grande ouverture numérique (distance focale 50 mm, diamètre 50 mm) fait une image du point émissif à l'infini, focalisée ensuite par une lentille L_3 (distance focale 250 mm, diamètre 50 mm) sur la fente d'entrée du spectromètre. L'angle solide d'entrée dans le spectromètre est fixé par sa distance focale et la taille des réseaux (102 x 102 mm^2), que l'on veut illuminer au maximum. Le spectromètre utilisé est un double monochromateur Czerny-Turner (25-100 Series, Jarell-Ash), de distance

focale 1 m, équipé de réseaux 1180 traits/mm, blazés à 5000 Å. La distance focale de la lentille L_3 est donc choisie égale à $(50/102)^2$x1 m=0.25 m. Le spectromètre a été calibré en longueur d'onde à l'aide d'un lampe à vapeur de mercure émettant une série de lignes discrètes dans l'infrarouge.

A l'entrée du monochromateur se trouve un filtre passe-haut en longueur d'onde (RG850), coupant toute source de lumière émise à une longueur d'onde inférieure à 850 nm. Cela permet aussi d'éliminer toute lumière de fuite en provenance du laser (déjà largement réduite par l'emploi du réseau blazé décrit plus haut) ainsi que toute source de lumière visible pouvant apparaître au second ordre de la diffraction des réseaux du monochromateur (notamment la lumière du plasma du laser de pompe Argon, autour de 514 nm). Nous avons ainsi pu travailler de façon plus commode en présence de l'éclairage du laboratoire par des tubes Néon. Ces tubes émettent une série de lignes discrètes dans le visible, ainsi que trois raies dans le domaine spectral étudié, dues à l'élément Mercure, comme le montre le spectre de la Figure 3-3 (ces raies seront repérées sur les spectres suivants par des lignes verticales noires) :

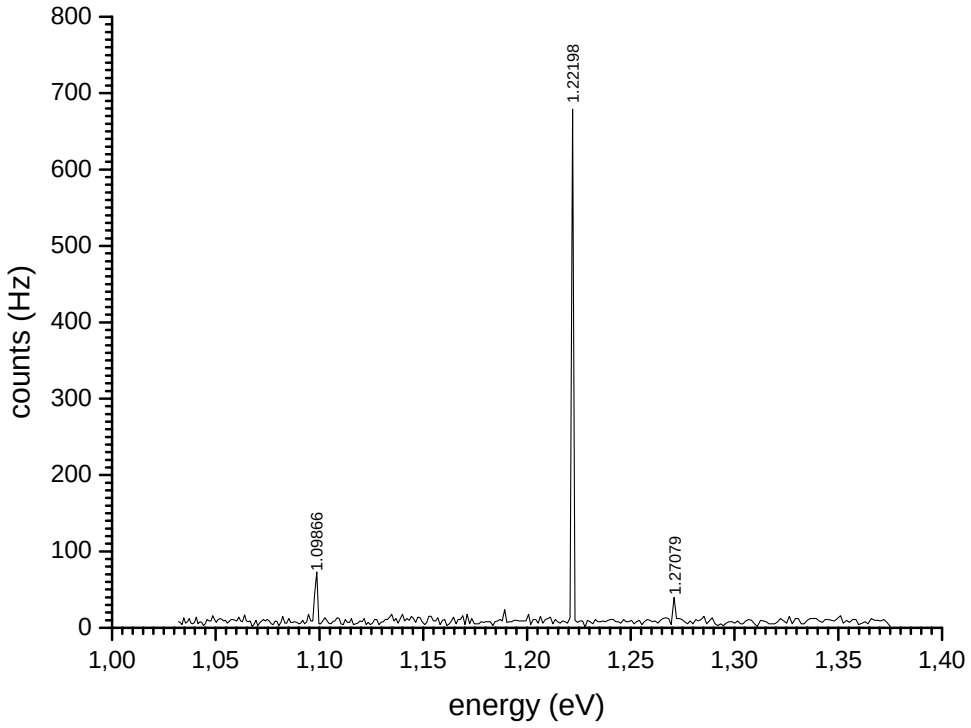


Figure 3-3 : raies infrarouges dues à l'éclairage du laboratoire par des tubes contenant du mercure.

Signalons enfin que la résolution en longueur d'onde dépend de l'ouverture des fentes. Dans toutes nos expériences, les fentes étaient ouvertes à 1100 µm, autorisant une résolution de l'ordre de 1 meV en énergie.

En sortie du monochromateur, la lumière est convertie par un photomultiplicateur (photocathode S1 (mélange Ag-Cs-O) refroidie à -80 °C) en impulsions électriques, amplifiées, discriminées et comptées par une chaîne de comptage et d'acquisition. L'intensité de la luminescence est mesurée en nombre de photons par seconde (Hz). En l'absence de toute source de lumière, le « bruit noir » (ligne de base) est de l'ordre de 10 Hz. La photocathode S1 a longtemps été la seule photocathode capable de répondre dans le proche infrarouge. Son rendement quantique présente un maximum vers 800 nm, puis chute

d'environ deux ordres de grandeur entre 1 µm et 1.2 µm. Aujourd'hui, certains photomultiplicateurs (InP/InGaAsP) possèdent une réponse étendue dans le proche infrarouge, jusqu'à 1.4 µm, voire 1.8 µm, mais ils sont très onéreux. La Figure 3-4 ci-dessous compare le rendement quantique de telles photocathodes (source : Hamamatsu).

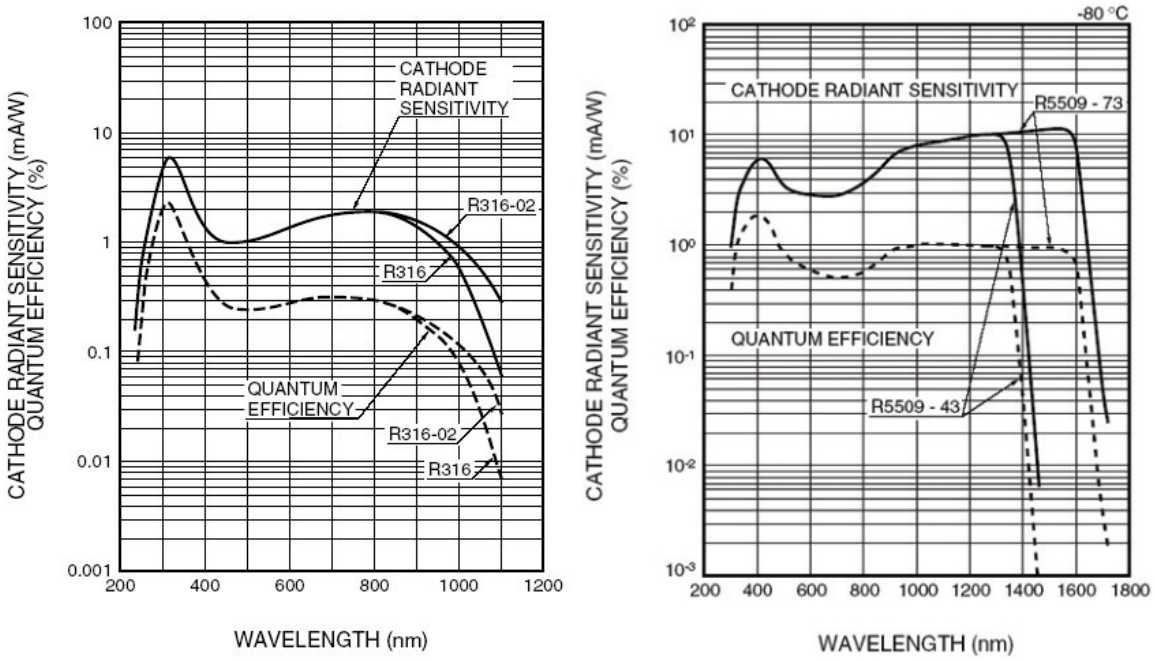


Figure 3-4 : rendements quantiques comparés d'une photocathode S1 (à gauche) et InP/InGaAsP (à droite). Source : Hamamatsu.

En toute rigueur, il est nécessaire de renormaliser les spectres obtenus par la réponse du détecteur surtout si celle-ci varie non linéairement dans la gamme d'énergies étudiées. Toutefois, pour des spectres présentant des structures relativement étroites, surtout à basse température, le décalage en énergie devrait être peu important. Pour des spectres plus étalés, pris à température ambiante, la correction devrait être plus importante. Pour évaluer cet effet, nous avons simulé la réponse typique d'une photocathode S1, à partir des données du constructeur, et renormalisé deux spectres, l'un à basse température et l'autre à température ambiante, comme le montre la Figure 3-5 :

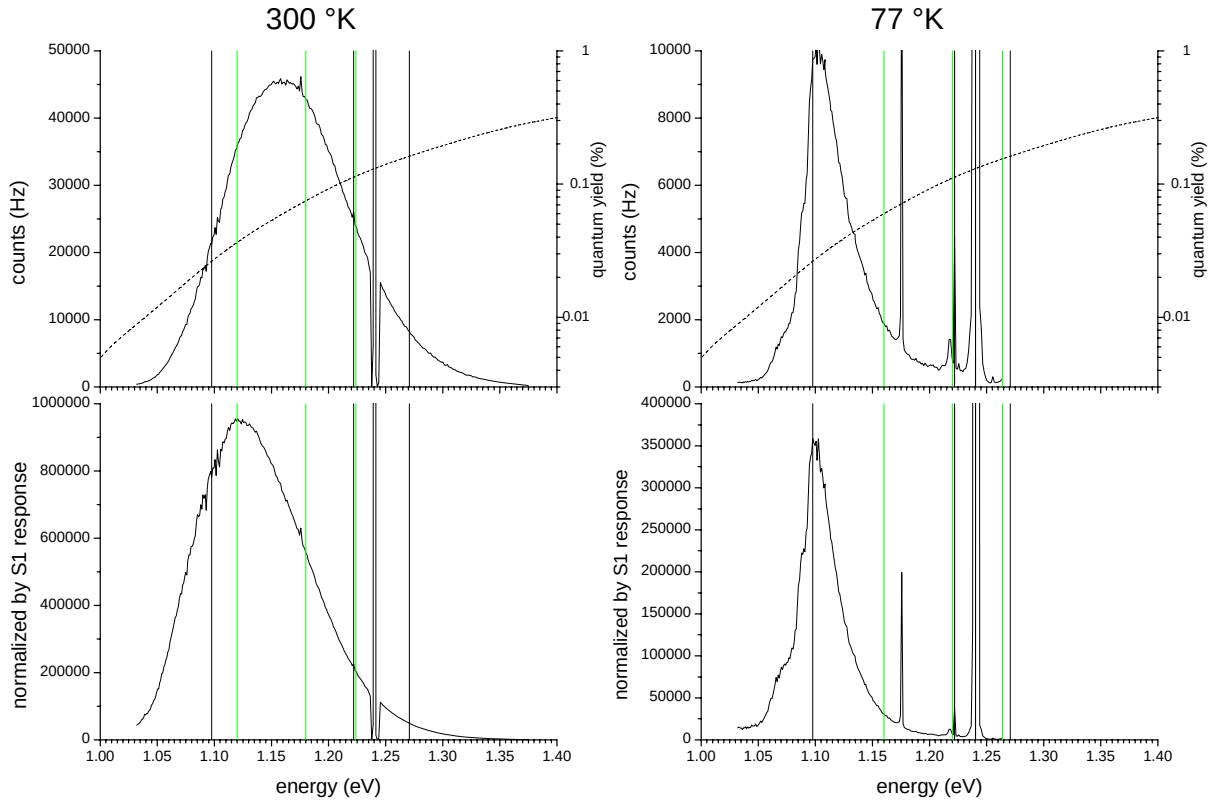


Figure 3-5 : renormalisation des spectres à 300 °K et 77 °K par la réponse de la photocathode S1 (en pointillé). Les lignes verticales noires représentent les positions des pics du Néon (mentionnées plus haut). Les lignes verticales vertes représentent la position de $E_{g,X}$, $E_{g,X}+E_{TO}$, $E_{g,X}+E_{TO}+\Delta$. Spectres pris sur l'échantillon SiA107 avec une excitation de 1.240 eV.

Sur les spectres à basse température, le décalage sur la position des principales structures est inférieur au meV. A haute température, les structures s'élargissent, et le maximum de luminescence est décalé d'environ 50 meV vers les basses énergies. Toutefois, notre étude n'est pas une étude spectroscopique de la luminescence, et ce qui nous importe en premier est la polarisation de la lumière. Le taux de polarisation dans une fenêtre spectrale fixée est, par définition, renormalisé par rapport à l'intensité totale dans cette fenêtre, et la réponse de la détection (spectro+photomultiplicateur) est éliminée. Tous les spectres présentés ici sont donc des spectres bruts.

3.2.4 Principe d'une mesure de polarisation

La polarisation est une grandeur qui est, de par sa définition, renormalisée. Elle ne dépend pas, en première approximation, des fluctuations de puissances incidentes, ou d'autres dérives lentes, tant que le temps de la mesure reste inférieur aux temps caractéristiques de ces dérives lentes. Dans l'optique de pouvoir mesurer de faibles effets, nous avons donc apporté un grand soin à la stabilité du laser Ti:Al_2O_3.

Dans nos conditions de travail, les spectres de polarisation sont pris en modulant la polarisation à la vitesse de 1 Hz, ce qui rend le temps d'acquisition acceptable, de l'ordre de 15 minutes. Néanmoins ce temps est déjà relativement long, si l'on veut étudier séparément l'influence d'un grand nombre de paramètres, comme nous l'avons pourtant entrepris ici. Nous soulignons que le temps d'acquisition est l'une des difficultés essentielles de l'expérience, car ce problème resurgira dans les expériences de photo-émission. Lorsqu'une structure polarisée est repérée dans un spectre, nous procédons à des mesures de polarisation accumulées, en maintenant l'énergie d'analyse dans la région d'intérêt sur de longues périodes.

La mesure d'une faible polarisation soulève le problème des asymétries instrumentales. L'asymétrie instrumentale sur la mesure de la polarisation est caractérisée par le rapport δ des intensités de la composante polarisée circulairement droite L^+, et de la composante polarisée circulairement gauche L^-, lorsque la lumière incidente est polarisée linéairement (π) :

$$\delta = \frac{L^{+}(\pi)}{L^{-}(\pi)} \qquad \textbf{3-8}$$

En l'absence de toute asymétrie instrumentale, cette quantité vaut 1. Le taux de polarisation mesuré de la lumière de luminescence, pour une polarisation incidente donnée σ^{+}, σ^{-} ou π, est :

$$P(\sigma^{+}) = \frac{L^{+}(\sigma^{+}) - L^{-}(\sigma^{+})}{L^{+}(\sigma^{+}) + L^{-}(\sigma^{+})} \; ; P(\sigma^{-}) = \frac{L^{+}(\sigma^{-}) - L^{-}(\sigma^{-})}{L^{+}(\sigma^{-}) + L^{-}(\sigma^{-})} \; ; P(\pi) = \frac{\delta - 1}{\delta + 1} \; ; \qquad \textbf{3-9}$$

Le taux de polarisation corrigé des asymétries instrumentales, ou « normalisé », s'écrit alors :

$$P_n(\sigma^{+}) = \frac{L^{+}(\sigma^{+}) - \delta.L^{-}(\sigma^{+})}{L^{+}(\sigma^{+}) + \delta.L^{-}(\sigma^{+})} \; ; \; P_n(\sigma^{-}) = \frac{L^{+}(\sigma^{-}) - \delta.L^{-}(\sigma^{-})}{L^{+}(\sigma^{-}) + \delta.L^{-}(\sigma^{-})} \qquad \textbf{3-10}$$

Ces définitions impliquent que c'est la polarisation d'analyse qui est modulée. Evidemment, elles peuvent être inversées dans le cas où c'est la polarisation de l'excitation qui est modulée. Pour une grandeur X, les moyennes sont simplement prises comme suit :

$$X = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} X_i \qquad \textbf{3-11}$$

Lorsque l'on effectue une mesure de polarisation accumulée sur des longs temps d'acquisition, on moyenne les valeurs de P_n, et non les valeurs de $L^{\pm}(\sigma^{+})$, $L^{\pm}(\sigma^{-})$ et $L^{\pm}(\pi)$.

Dans une mesure par comptage, telle que nous l'effectuons, on peut supposer que les sources de bruits possèdent une statistique gaussienne, et pour un nombre total N_{tot} de photons mesurés, l'incertitude sur la mesure de la polarisation peut être prise égale à :

$$\delta P \approx \frac{1}{\sqrt{N_{tot}}} \qquad \textbf{3-12}$$

Ces considérations n'ont rien d'évident, mais elles sont importantes pour la mesure de faibles polarisations. En particulier, on voit que si l'on souhaite mesurer une polarisation avec une incertitude de 10^{-3}, N_{tot} doit être de l'ordre de 10^{6}. Pour nos échantillons, qui luminescent peu, cela pose un problème central.

3.2.5 Paramètres expérimentaux explorés

Cette étude de photoluminescence en conditions de pompage optique a été conduite en fonction d'un grand nombre de paramètres : énergie d'excitation, modulation de la polarisation à l'excitation, énergie de réception, modulation de l'analyse de la polarisation à la détection, taux de dopage, dopant, épaisseur des échantillons, température, présence de champ magnétique. Evidemment, chaque dimension de cet « espace des phases » des paramètres pourrait être explorée systématiquement, notamment l'énergie d'excitation et de réception. Cependant, nous nous attendons à mesurer des taux de polarisation très faibles, de l'ordre de quelques 10^{-2} dans le meilleur des cas, c'est-à-dire en l'absence de toute relaxation de spin. On pourrait imaginer, pour chaque énergie de réception de tenter de mesurer une polarisation en accumulant un grand nombre de coups. Nous avons plutôt préféré, dans une première phase exploratoire, tenter de mesurer des spectres complets de polarisation, sans accumulation point par point. Pour cette raison, les spectres présentent les polarisations non renormalisées (voir les définitions au § 3.2.4). Lorsqu'une structure dans le spectre semble être polarisée, nous pouvons nous concentrer sur cette région et l'étudier plus finement en faisant varier les autres paramètres, notamment la présence d'un champ magnétique transverse. Dans ce cas, on mesure les quantités normalisées, pour corriger le taux de polarisation circulaire des asymétries instrumentales.

L'enregistrement d'un spectre de polarisation pris en modulant seulement la polarisation de l'excitation ou seulement la polarisation de la réception dure environ 15 minutes. Cependant, nous avons remarqué que dans les cas où nous observons une structure polarisée, il existe une grande symétrie entre les spectres pris en modulant la polarisation de la lumière d'excitation, et les spectres pris en modulant l'analyse de la lumière de luminescence (Figure 3-6). Cela ne

prouve pas pour autant qu'il s'agisse d'un signal de pompage optique (il pourrait s'agir par exemple d'une fuite polarisée provenant du plasma du laser qui ne serait pas complètement éliminée par le réseau d'excitation et le filtre de réception), mais au moins, les règles de symétrie évoquées plus haut entre polarisation excitatrice et polarisation de la luminescence semblent respectées. Cette considération de symétrie réduit l'ensemble des paramètres à explorer, et par la suite, nous ne présentons que des spectres pris pour une configuration : polarisation fixe à l'excitation, et réception modulée, ou, analyse de la polarisation modulée à l'excitation et polarisation fixe à la réception. Ces conditions seront précisées à chaque fois.

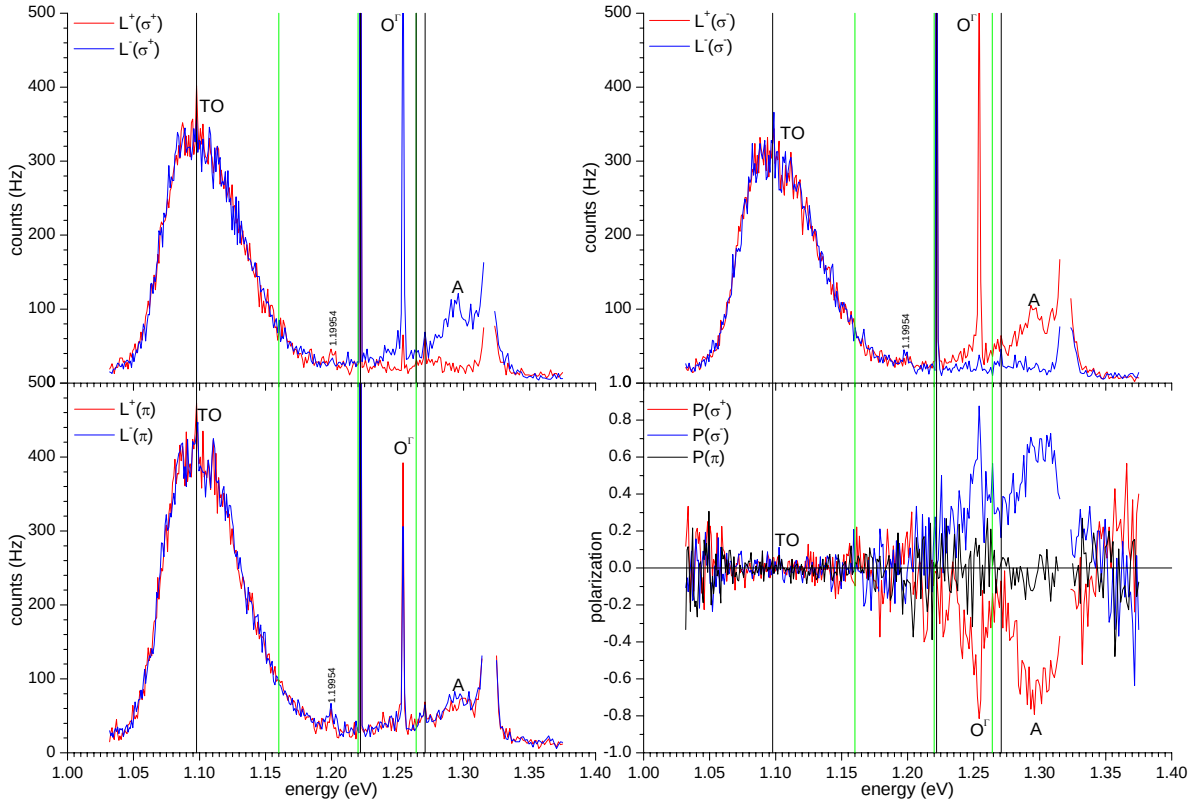


Figure 3-6 : symétrie entre les spectres pris pour trois états de polarisation différents à l'excitation : σ^+, σ^-, et π. Echantillon : SiA76, T=77 °K, excitation à 1.319 eV. Les structures repérées seront expliquées au cours de l'étude.

3.2.6 Lecture des spectres de luminescence

Afin de faciliter la lecture des spectres, nous avons employé les conventions suivantes, valables dans toute la partie traitant de la luminescence :

- une trace rouge correspond à un état de polarisation σ^+, aussi bien à l'excitation qu'à la réception.
- une trace bleue correspond à un état de polarisation σ^-, aussi bien à l'excitation qu'à la réception.
- une trace noire correspond à un état de polarisation π, aussi bien à l'excitation qu'à la réception.
- les lignes verticales vertes représentent la position de $E_{g,X}$, $E_{g,X}+E_{TO}$,$E_{g,X}+E_{TO}+\Delta$.
- les lignes verticales noires représentent la position des raies dues à l'éclairage du laboratoire (Figure 3-3).

De plus, les positions des structures marquantes sont indiquées. Elles sont attribuées grâce aux études de Dean[82] et Vouk[56]. D'autres structures ne sont pas facilement identifiables. Cependant, certaines ont un comportement caractéristique que nous soulignerons. Dans ce cas, elles seront repérées par des lettres. Dans les autres cas, on donnera seulement leur position en énergie sur les spectres.

Enfin, au moment où le spectromètre enregistre le signal dans une région proche de l'énergie d'excitation, un filtre neutre est appliqué devant le faisceau laser pour éviter d'éblouir le photomultiplicateur. Sur les spectres, les points correspondant à cette région ont été volontairement omis, afin de gagner en lisibilité.

3.3 Résultats expérimentaux

3.3.1 Etude en fonction de l'énergie d'excitation

La première démarche que nous avons eue, fut d'étudier un échantillon assez fortement dopé (SiA76), pour lequel le temps de vie attendu doit être relativement court, de l'ordre de la centaine de nanosecondes (Figure 3-8), pour rendre le rapport τ_s/τ plus favorable, et de faire varier l'énergie d'excitation dans une gamme d'énergies telles que les électrons sont créés seulement à partir des bandes de trous lourds et de trous légers. En outre, nous nous sommes placés à basse température. Pour un échantillon très dopé, le temps de vie devrait être assez peu différent de sa valeur à température ambiante[8], par contre le temps de relaxation de spin pourrait être plus long. Si les processus de relaxation de spin prédominants sont de type Eliott-Yafet, T_1 suit une loi en $T^{-5/2}$, pour les semi-conducteurs à gap indirect[77].

La Figure 3-7 présente l'ensemble des énergies d'excitation explorées. De façon très surprenante, il est apparu une structure très polarisée, environ -80%, dont le pic est identifié par la lettre « A » sur les spectres. Cependant, plusieurs arguments vont contre le fait qu'elle puisse être attribuée au pompage optique des électrons :

(1) D'une part, cette structure est de signe opposé à l'excitation, alors que l'on a vu que la conservation du moment angulaire implique que la polarisation de la luminescence et de

[8] Pour un échantillon très dopé, les processus de recombinaison dominants sont supposés être de type Auger. Les coefficients Auger, C_p, sont relativement indépendants de la température (Hu, C. and W.G. Oldham, *Carrier Recombination through Donors-Acceptors in Heavily Doped Silicon.* Applied Physics Letters, 1979. **35**(8): p. 636-639).

l'excitation sont de même signe. D'autre part, aucune dépendance en fonction de l'énergie d'excitation n'est observée, sur la valeur ou le signe de cette polarisation, même lorsque l'énergie de création des électrons dépasse la valeur du couplage spin-orbite. De plus, l'écart entre le pic « A » et l'énergie d'excitation est constant (27 meV), ce qui fait penser à un processus de diffusion Raman. Si tel est le cas, on devrait retrouver cette structure quel que soit le niveau de dopage. Comme on le verra sur la Figure 3-10, il semble en effet que cette structure se répète pour l'échantillon SiA107, légèrement moins dopé, mais elle disparaît complètement lorsque le dopage devient faible. Ce n'est pas du tout le cas du pic O^{Γ}, clairement identifié comme la diffusion inélastique des photons incidents par un phonon optique de centre de zone, d'énergie 64 meV.

(2) Malgré ces contradictions, on peut évoquer ici la signature d'une luminescence chaude, polarisée. Dans le GaAs par exemple, Zemskii[86] et Zakharchenya[87] observent un degré de polarisation circulaire à proximité de l'excitation, et qui s'étend sur environ 100 meV. De plus, la valeur de cette polarisation sur GaAs est bien plus importante que les 25% prévus théoriquement, et résulte de la distribution anisotrope des spins au moment de leur création[9] comme l'a montré Dymnikov[88]. Dans le silicium, Efanov[89] prévoit aussi une polarisation de la luminescence chaude. Si tel est le cas, un effet de dépolarisation en champ magnétique transverse (§ 2.7.1) devrait être observable, comme dans le cas de GaAs. Avec le champ maximal dont nous disposions, 3 kG, aucun effet n'a été observé. Le temps de relaxation

[9] Dans le GaAs, le spin des électrons créés à partir de la bande de trous lourds par exemple, dépend initialement de l'angle θ entre la direction de propagation de la lumière, **n**, et la direction du moment orbital, $\mathbf{v}$: $\mathbf{S}(\mathbf{v}) = -\frac{(\cos\theta)\mathbf{v}}{1+\cos^2\theta}$ (en lumière σ^+). Si seuls ces électrons participaient à la recombinaison, la luminescence serait 100% polarisée.

associé à un champ de 1 kG, est d'environ 50 ps. Pour observer la dépolarisation de la luminescence chaude du GaAs, des champs de plusieurs Teslas sont nécessaires, correspondant à des temps de l'ordre de la picoseconde, ou inférieurs.

(3) La dernière hypothèse retenue est celle d'une fuite de lumière polarisée provenant de la luminescence du plasma laser. Si tel est le cas, cette fuite devrait être indépendante de l'échantillon, ou de la température, ce qui n'a pas été observé. Nous avons essayé différents moyens pour connaître l'origine de cette « fuite » (défocalisation de l'échantillon, désaccord de la cavité laser pour n'émettre que la lumière du plasma, désorientation du réseau blazé), mais aucun test n'a été concluant sur ce point.

Enfin, dans le cas d'une excitation à 1.239 eV, une deuxième structure polarisée à environ 10% est observée, de façon reproductible (à cette énergie d'excitation), dans la partie thermalisée du spectre, autour de 1.120 eV. Cette structure est repérée par la lettre « B ». Elle est très étroite (10 meV) et disparaît lorsque l'on change l'énergie d'excitation de quelques meV. Cette fois, le signe de cette structure est le même que celui de l'excitation. Là encore, nous nous sommes attachés à observer une dépolarisation de cette structure en champ transverse, mais sans succès (§ 3.3.5).

Dans toute cette étude à énergie d'excitation variable, le signal de luminescence lui-même est faible, quelques centaines de Hz, et l'observation d'un signal de polarisation faible s'avère très difficile. Dans la partie qui suit, nous sommes restés à une énergie d'excitation fixe, de 1.240 eV, et nous avons étudié l'influence du dopage, dans l'idée d'améliorer le rendement de luminescence, quitte à perdre sur le temps de vie.

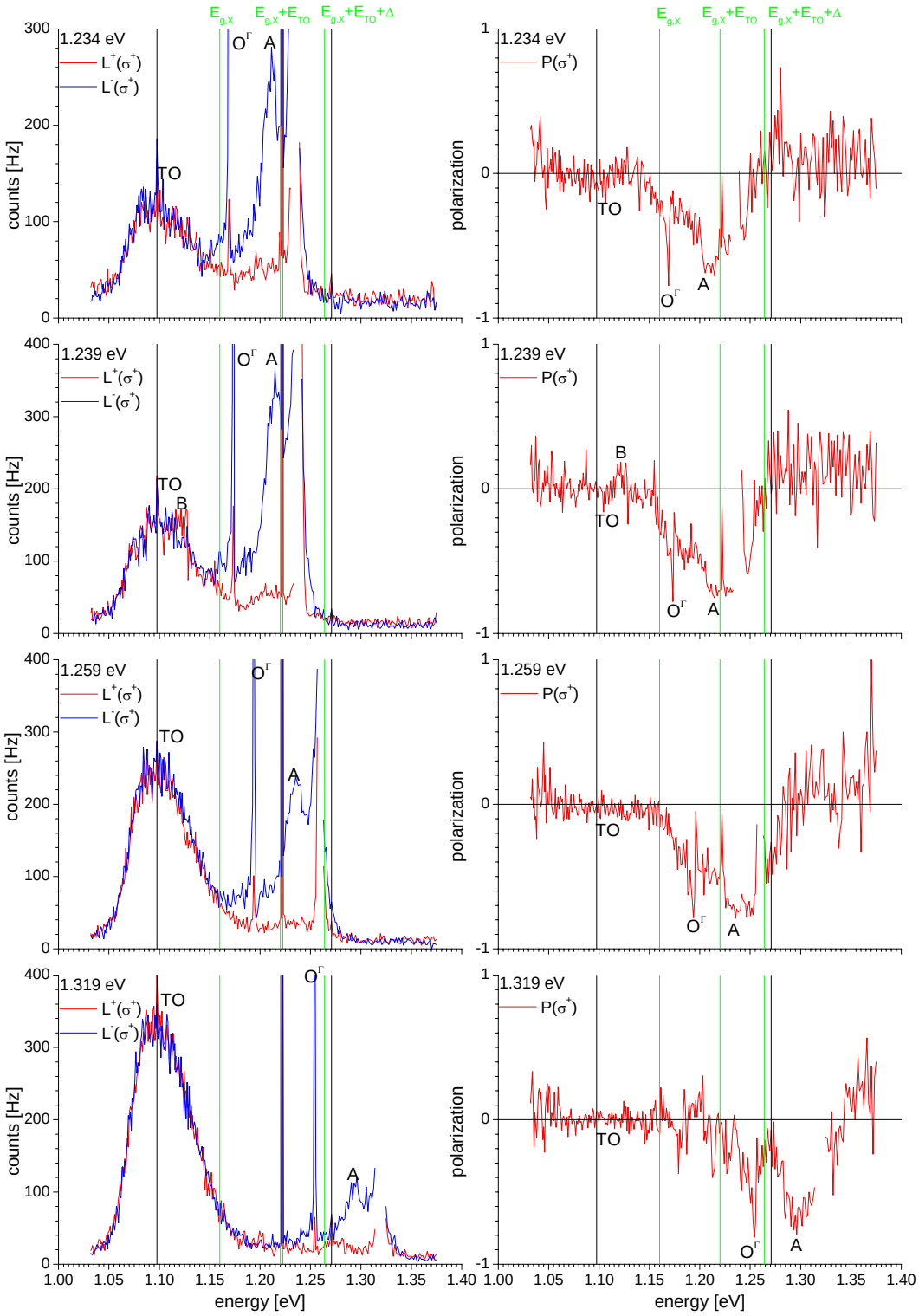


Figure 3-7 : influence de l'énergie d'excitation sur l'échantillon SiA76, à 77 °K, sous lumière σ^+. La bosse TO est due à la recombinaison des électrons sur les accepteurs, avec émission d'un phonon TO de 58 meV. Sur les échantillons moins dopés, cette structure apparaît nettement mieux. Le pic O^Γ est dû à la diffusion Raman par un phonon de centre de zone de 64 meV. Les structures A et B sont discutées dans le texte.

3.3.2 Etude en fonction du dopage

Rappelons l'expression de la polarisation de la luminescence en régime permanent pour une excitation polarisée circulairement droite (§ 3.1) :

$$P_L = P_i^2 \frac{\tau_S}{\tau} = P_i^2 \frac{T_1}{T_1 + \tau} \qquad \textbf{3-13}$$

Le temps de vie, τ, est le temps que passent les électrons thermalisés en bas de la bande de conduction avant de se recombiner. Ce temps peut être vu comme l'inverse de la probabilité de recombinaison, donc inversement proportionnel à la densité d'états finaux libres. Dans un semi-conducteur de type p, on s'attend donc à une diminution du temps de vie avec la concentration en accepteurs, ce qui est bien observé expérimentalement (Figure 3-8). A fort dopage, le temps de vie est inversement proportionnel à N_A^2, comportement rapporté par plusieurs auteurs, en particulier Hu[90] et Dziewior[91], et à faible dopage, la dépendance est moins forte, mais toujours décroissante avec N_A. La statistique de recombinaison des paires électron-trou a été établie pour les semi-conducteurs non dégénérés par Shockley[92] et Hall[93].

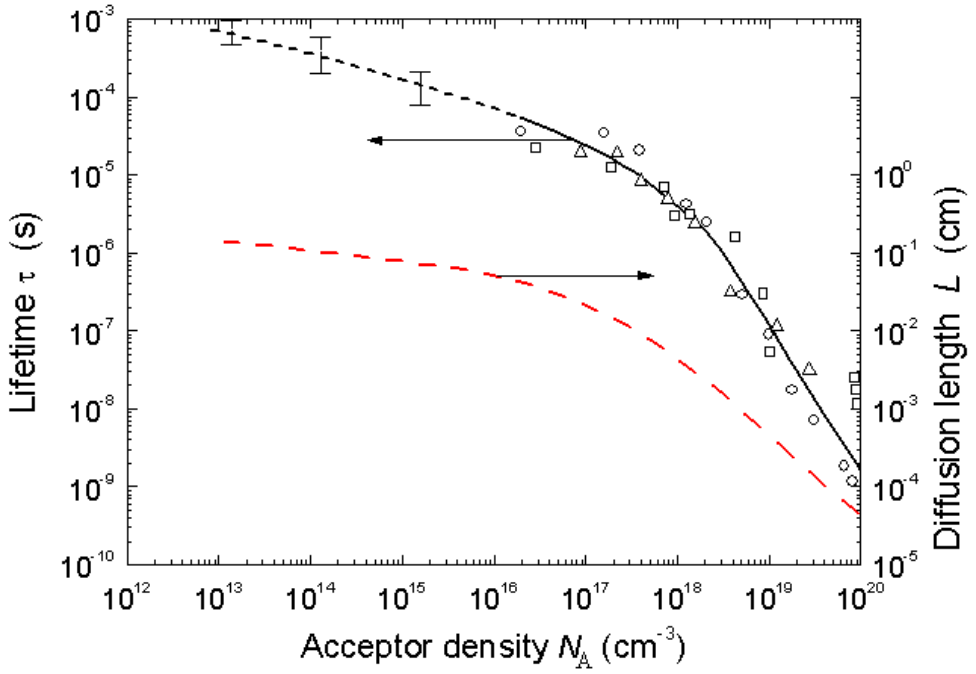


Figure 3-8 : variation du temps de vie et de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires dans le silicium de type p, à température ambiante. Données regroupées de différentes sources par [Tyagi1983]. La longueur de diffusion est calculée à partir du temps de vie : $L=(D\tau)^{1/2}$, où D est le coefficient de diffusion.

De plus, le temps de relaxation de spin devrait être aussi influencé par la concentration en accepteurs. Le mécanisme de Dyakonov-Perel étant absent dans le silicium, le spin peut être relaxé par le champ électrique des impuretés (processus Elliott-Yafet), ou par interaction d'échange avec les trous, à forte concentration (processus Bir-Aronov-Pikus). Dans les deux cas, la vitesse de relaxation, $1/T_1$, doit être proportionnelle à la concentration d'accepteurs. Si tel est bien le cas, on peut écrire de façon qualitative que :

$$\tau_S/\tau \approx N_A^{-1}/N_A^{-2} \approx N_A \qquad \textbf{3-14}$$

On a supposé, pour écrire cela, que le temps de vie reste très supérieur au temps de relaxation de spin, et donc que τ_S s'identifie avec T_1. L'équation 3-14 montre bien que l'observation d'une polarisation de la luminescence est plus favorable dans un échantillon fortement dopé p.

Les électrons peuvent se recombiner de façon radiative ou non. Chaque processus peut être caractérisé par un temps de vie : τ_r (radiatif) et τ_{nr} (non radiatif). La vitesse totale de recombinaison peut ainsi s'exprimer par :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \qquad \textbf{3-15}$$

Dans les semi-conducteurs à gap direct, la plupart des processus de recombinaison donnent lieu à l'émission de photons. Le rendement de luminescence, défini comme le rapport de photons émis au nombre de paires électron-trou photocréées, est de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-1} (estimé par Kimerling[94]). Pour les semi-conducteurs à gap indirect, il y a compétition entre les canaux de transition radiatifs et non radiatifs. Les processus non radiatifs sont essentiellement de type Auger : l'électron qui se recombine cède son énergie à une particule tierce. Le rendement de luminescence peut s'exprimer par :

$$\eta = \frac{\tau}{\tau_r} = \frac{\tau_{nr}}{\tau_{nr} + \tau_r} \qquad \textbf{3-16}$$

A fort dopage, $\tau_r \sim N_A^{-1}$ [72]. De plus, les processus non radiatifs de type Auger sur les impuretés deviennent dominants, comme avancé par Hangleiter[95]. La diminution du temps de vie et l'augmentation de la polarisation recherchées par l'augmentation du dopage se font donc au détriment du rendement de la luminescence.

Nous avons exploré une gamme de concentrations allant de 10^{15} cm^{-3} (échantillon SiA63) à 10^{18} cm^{-3} (échantillon SiA76). Tous les échantillons sont dopés au bore (Tableau 3-1). La Figure 3-10 présente l'ensemble des spectres de polarisation pour ces échantillons, à basse température, et énergie d'excitation fixe de 1.240 eV, correspondant aux conditions de pompage optique (§ 2). La puissance d'excitation est la même pour tous les échantillons (800 mW). Comme prévu, le rendement de luminescence chute avec l'augmentation du dopage. A

fort dopage, on devrait avoir $\eta=\tau/\tau_r \approx N_A^{-2}/N_A^{-1} \approx N_A^{-1}$. Il est difficile de vérifier ce comportement précisément, mais la Figure 3-9 montre que l'accord n'est pas complètement déraisonnable.

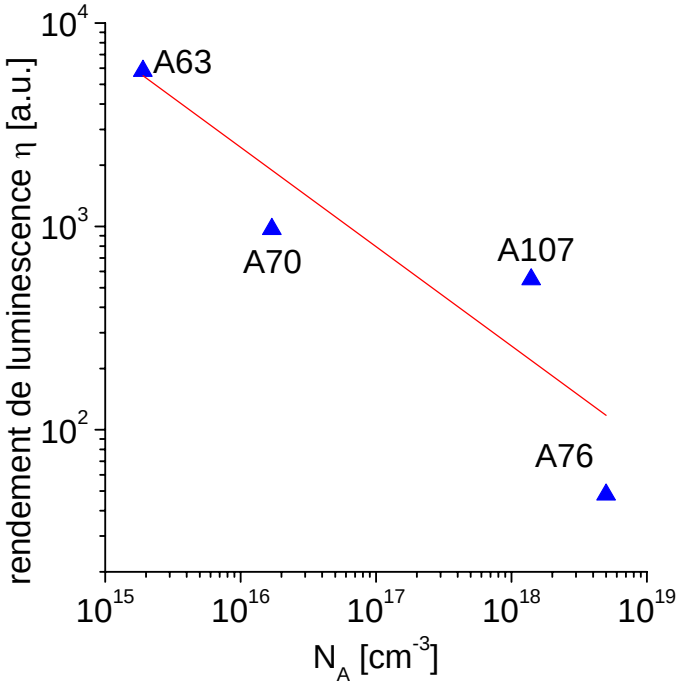


Figure 3-9 : le rendement de luminescence, η, est défini comme l'aire sous le spectre de luminescence, entre 1 eV et 1.22 eV. L'accord avec une loi en N_A^{-1} n'est que qualitatif.

Les spectres de polarisation présentent une forte dépendance vis-à-vis du dopage, qu'il est difficile de comprendre. La structure « A », très fortement polarisée (environ -80%) sur l'échantillon le plus dopé, à déjà été commentée dans le paragraphe § 3.3.1. Sa polarisation est opposée à celle de l'excitation, ce qui la rend difficilement attribuable au pompage optique.

Pour un dopage légèrement inférieur (échantillon SiA107), la structure « A » perdure faiblement, mais elle est superposée à un fond de polarisation qui est maintenant de même signe que l'excitation sur toute la partie du spectre comprise entre 1.10 eV et l'excitation. Par contre, elle disparaît totalement pour l'échantillon SiA70, pour lequel aucune polarisation

n'est détectée (hormis celle du pic O^{Γ}), et pour l'échantillon SiA63, très peu dopé, pour lequel une polarisation est à nouveau détectée. Cette polarisation est de nouveau du même signe que l'excitation. Abstraction faite du signe (hypothèse forte), l'augmentation de la polarisation avec l'augmentation du dopage peut se comprendre, si, comme prévu, le rapport τ_S/τ devient plus favorable. Le fait de retrouver une polarisation clairement non nulle pour l'échantillon le moins dopé (SiA63) est contraire à cette interprétation.

La structure « B » présente aussi une évolution dont l'interprétation est difficile. Elle est bien visible pour l'échantillon le plus dopé, mais disparaît dès que la concentration en accepteurs diminue. Cela peut se comprendre si le rapport τ_S/τ diminue avec N_A, mais n'explique pas le comportement observé pour l'échantillon SiA63.

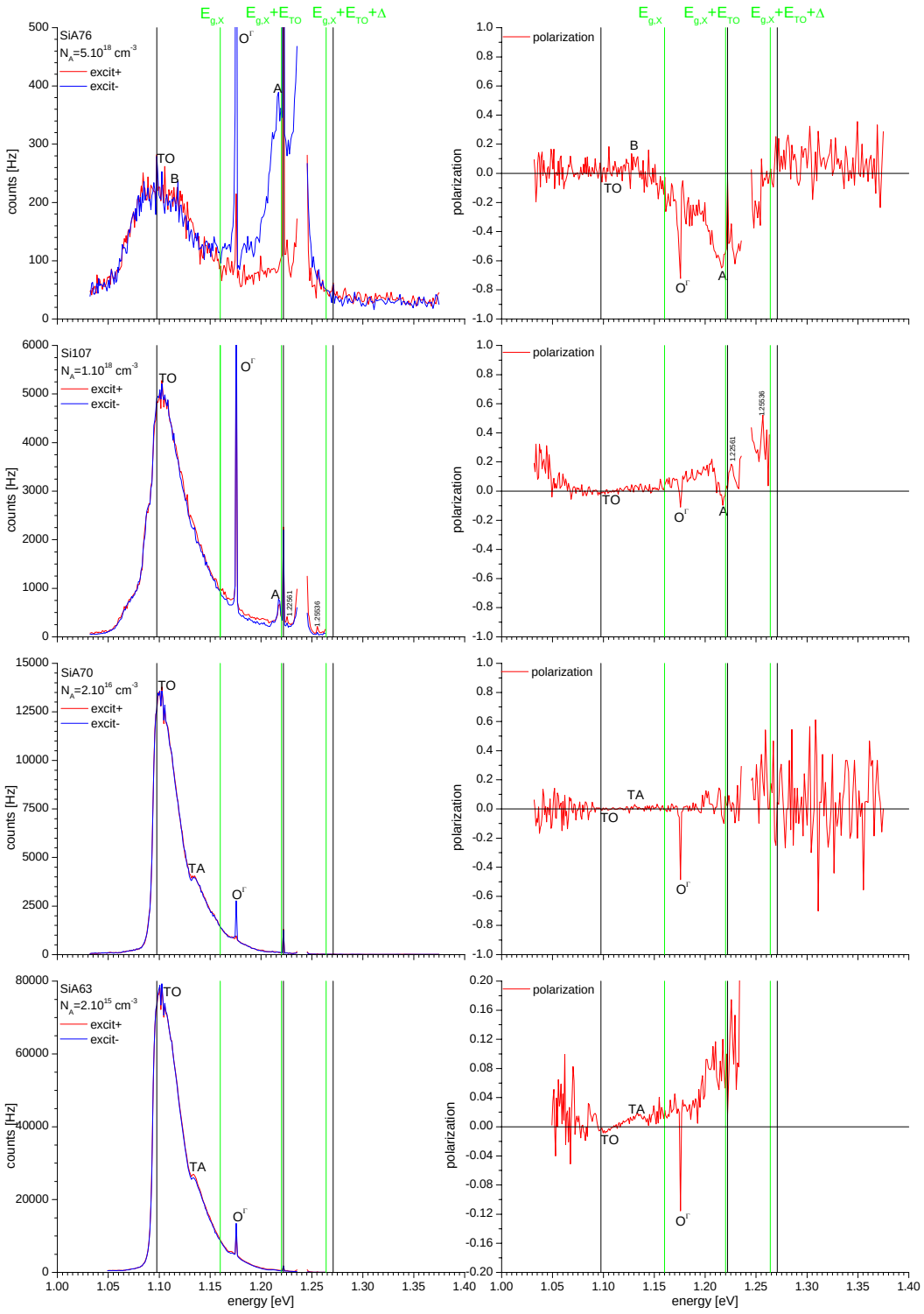


Figure 3-10 : spectres de luminescence polarisée pour différents dopages, à 77 °K, et 1.240 eV d'excitation. Spectres présentés par dopage décroissant de haut en bas. Les structures TO, O^{Γ} et A ont été expliquées plus haut. Sur les échantillons SiA70 et SiA63, il apparaît en plus une structure notée TA, due à la recombinaison avec émission de phonon TA de 18 meV.

Un autre moyen permettant de diminuer le temps de vie sans jouer sur la concentration des accepteurs peu profonds, est d'introduire des centres profonds de recombinaison, comme l'or ou le gadolinium. Une faible concentration de centres profonds suffit en effet à faire diminuer le temps de vie de plusieurs ordres de grandeur. Dans ce cas, le temps de vie et le temps de relaxation de spin des électrons de conduction devraient être comparables et l'on devrait aboutir à une polarisation électronique plus proche de la valeur initiale P_i. Cette idée a en effet été mise en œuvre par Bagraev[35], dans une expérience de polarisation dynamique des noyaux de ^{29}Si par pompage optique comme proposé initialement par Lampel[4, 42], et a montré une augmentation d'un facteur 30 de la polarisation nucléaire. Les échantillons que nous avons étudiés sont des échantillons de silicium quasi intrinsèques (5.10^{13} cm^{-3} type n) dans lesquels une faible concentration d'or (10^{14} cm^{-3}) a été introduite. Le temps de vie prévu pour ce type d'échantillon est d'environ 200 ns. Nous sommes de nouveau dans un cas où le rendement de luminescence est très défavorable, et pour mesurer un signal, nous avons dû ouvrir d'un facteur 4 les fentes du spectromètre pour avoir un signal d'environ 1000 photons par seconde, au maximum du pic de luminescence. Malgré cela, aucun signal de polarisation supérieur à 10^{-3}, correspondant à la limite de détection dans nos conditions, n'a pu être détecté.

3.3.3 Etude en fonction de la température

Même si le temps de vie est censé être relativement peu sensible à une variation de température entre 77 °K et 300 °K [90], nous avons choisi de faire varier ce paramètre pour quelques échantillons, en particulier, pour l'échantillon SiA76, qui présente deux structures polarisées, « A » et « B », dont nous avons étudié le comportement en fonction de l'énergie d'excitation et du dopage dans les paragraphes précédents (§ 3.3.1 et 3.3.2). La Figure 3-11

compare les spectres pour ces deux températures, et montre qu'à l'ambiante, aucune polarisation n'est observée.

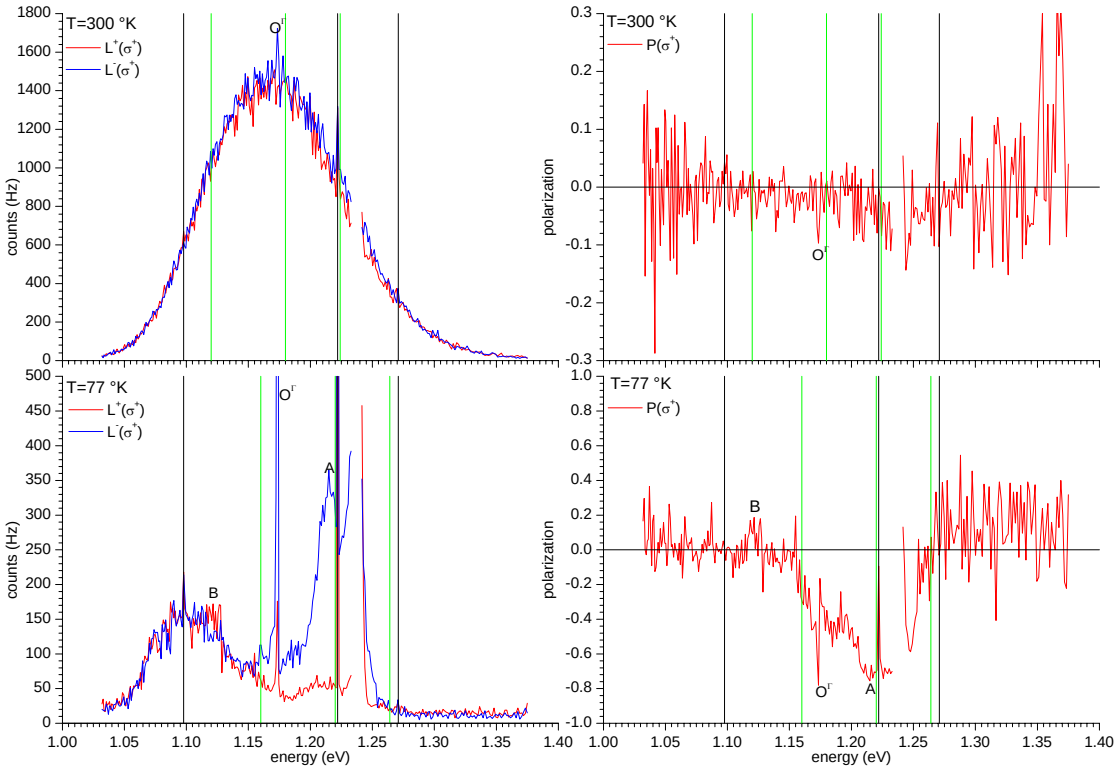


Figure 3-11 : spectres de luminescence de l'échantillon SiA76 sous lumière σ^+ d'énergie 1.239 eV, à température ambiante (en haut), et à basse température (en bas).

En réalité, il faut noter que l'augmentation de température produit un déplacement vers des valeurs inférieures de l'intervalle d'énergies d'excitation correspondant aux conditions de pompage optique (intervalle pour lequel les transitions à partir de la bande de valence découplée par spin-orbite ne sont pas excitées). Ce déplacement est d'environ 40 meV, valeur qui correspond à l'énergie d'interaction spin-orbite dans la bande de valence, ce qui place l'énergie d'excitation au-dessus de $E_{g,X}+E_{TO}+\Delta$, à température ambiante, et explique qu'aucune polarisation n'est observée. Néanmoins, on peut penser que cet effet devrait être similaire à une augmentation de l'énergie d'excitation, à température fixée, et si tel était le cas, les structures polarisées observées sur la Figure 3-7 devraient perdurer. L'absence de

polarisation à température ambiante n'est donc pas forcément liée au problème de l'énergie d'excitation. Pour tenter de répondre d'avantage à cette question, il faudrait peut-être observer l'effet de la température pour une énergie d'excitation qui soit commune à l'intervalle $[E_{g,X}+E_{TO}\,;\, E_{g,X}+E_{TO}+\Delta]$ à basse température et à température ambiante. Comme nous l'avons souligné, le déplacement de cet intervalle est de l'ordre de Δ, ce qui restreint le choix de l'énergie d'excitation à une valeur d'environ 1.22 eV.

3.3.4 Etude sous champ transverse

Dans le cas d'une luminescence polarisée liée au pompage optique des électrons de conduction, une dépolarisation en champ transverse doit se manifester. C'est l'effet Hanle, expliqué au § 2.7.1. Nous montrons ici un exemple de mesure sous champ, mais le résultat permet seulement de conclure sur la limite de détection de la méthode. Dans le cas de l'échantillon SiA76 à basse température, nous avons vu apparaître deux structures polarisées, notées « A » et « B ». Nous avons commenté le comportement de la structure polarisée « A » dans les paragraphes précédents, et, si elle est due à de la luminescence chaude polarisée, le champ nécessaire pour observer sa dépolarisation est probablement trop grand pour ce qui nous était accessible expérimentalement, soit 3 kG. Par contre, on peut penser que dans la partie thermalisée du spectre, notamment au niveau de la structure polarisée « B », la largeur d'effet Hanle doit être plus faible. Nous avons, pour les trois états de polarisations incidentes, σ^+, σ^- et π, accumulé des mesures de polarisation de la luminescence sur la structure polarisée « B », à 1.12 eV d'énergie de réception, et calculé la polarisation renormalisée par la méthode décrite au § 3.2.4, en l'absence de champ, et en présence de champ (3 kG). La Figure 3-12 montre la convergence de l'accumulation.

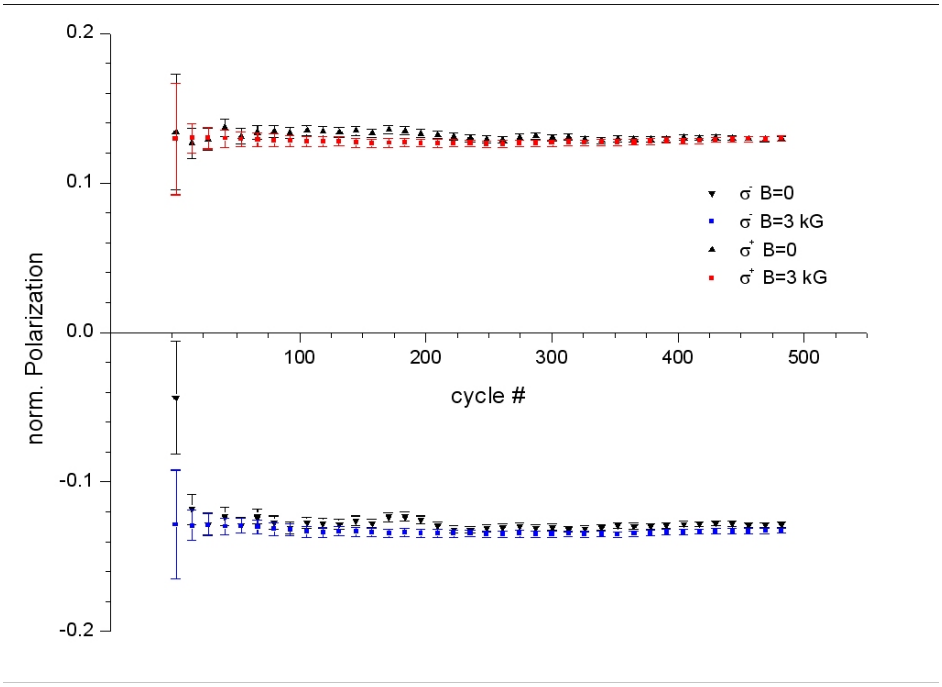


Figure 3-12 : mesure de polarisation normalisée accumulée en champ transverse de 3 kG sur l'échantillon SiA76 à basse température, à énergie d'excitation de 1.240 eV et énergie de réception fixe de 1.120 eV, correspondant à la structure « B » identifiée sur les spectres précédents. L'abscisse est le nombre de cycles d'accumulation (pour plus de clarté, seul un point sur 15 environ est représenté).

Au bout de 500 cycles, la barre d'erreur est de 2.10^{-3}, et aucun effet plus grand que cette valeur n'est observable. Ceci fixe une valeur supérieure à la valeur de τ_S d'environ 10^{-10} s. Pour parvenir à réduire l'erreur sur la mesure à environ 10^{-3}, le temps total de la mesure a été d'environ 1 heure. Pour gagner seulement un facteur 10, il faudrait attendre 100 heures. Malgré une excellente stabilité de l'excitation, nous sommes limités par l'autonomie du cryostat pour les mesures à basse température, et par l'autonomie du photomultiplicateur (refroidi à la carboglace à -80 °C).

Il serait éventuellement possible de s'affranchir de ces problèmes et de n'avoir comme limite que le temps d'accumulation. En réalité le gain espéré est faible, et il est plus prometteur, à notre avis, d'explorer d'autres pistes si l'on veut poursuivre ces expériences de

photoluminescence. La conclusion de cette partie suggère quelques nouvelles idées en ce sens.

3.3.5 Etude sous champ longitudinal

Suivant les explications données aux § 2.7.2 et § 3.1, la polarisation de la luminescence en présence d'un champ magnétique longitudinal est :

$$P_L = P_I P_i^2 \frac{\tau_S}{\tau} + P_i P_0 \frac{\tau_S}{T_1} \qquad \textbf{3-17}$$

En lumière linéaire le premier terme devient nul, et l'on peut mesurer :

$$P_L = P_i \frac{\tau_S}{T_1} \tanh\left(\frac{g^* \mu_B B_0}{kT}\right) \approx P_i \frac{g^* \mu_B B_0}{kT} \qquad \textbf{3-18}$$

Sachant que $\tau_S/T_1 \approx 1$, la mesure de P_L fournit une valeur de P_i. Dans nos conditions, avec un champ de 3 kG et une température de 77 °K, le facteur $\frac{g^* \mu_B B_0}{kT}$ vaut environ 6 10^{-3}. Nous avons poussé la limite de détection jusqu'à 10^{-4} (en augmentant la largeur de fente), mais nous n'avons pas observé de polarisation de la luminescence. Ceci tend à indiquer que la valeur de P_i est inférieure à 2% pour la transition indirecte au gap fondamental. En travaillant à très basse température (hélium liquide) et sous champ magnétique de 1 T, on pourrait repousser encore la limite de détection.

3.4 Conclusions et perspectives

Malgré les efforts menés pour trouver des conditions favorables de détection du pompage optique du silicium par photoluminescence, aucun signal de polarisation n'a pu être attribué

de façon certaine à une polarisation électronique créée par de la lumière circulaire. En dépit d'une amélioration des conditions expérimentales par rapport à l'expérience de Weisbuch[96], notamment l'emploi d'une source puissante accordable près du gap fondamental, et d'idées originales pour rendre le rapport τ_S/τ favorable, nous nous heurtons à la limite de détection de notre expérience, qui est la mesure d'une polarisation optique inférieure à 10^{-4}. Même dans le cas des échantillons dopés or, où le temps de vie est supposé être très court, aucune polarisation n'a été détectée. Si l'on veut poursuivre dans cette voie, plusieurs solutions sont envisageables :

Tout d'abord, nous suggérons de travailler sur des membranes de silicium, dont l'épaisseur devra être choisie inférieure à la longueur de diffusion de spin. Dans ce cas, la polarisation de la luminescence devrait être sensible à l'effet de la recombinaison de surface. Dans le cas d'une recombinaison de surface importante, les électrons gardent la mémoire de leur polarisation avant de recombiner. La contrepartie est que l'intensité de la luminescence peut être fortement réduite car la recombinaison de surface est généralement non radiative. Nous avons effectué des tests en ce sens, sur des membranes de silicium commerciales dont nous disposions, mais dont l'épaisseur (50 µm) n'est probablement pas encore satisfaisante. Par contre, il serait intéressant de reprendre ces observations sur des SOI (Silicon On Insulator), dont l'épaisseur de la couche active de silicium peut être choisie « arbitrairement » petite, jusqu'à quelques nanomètres. Les fournisseurs offrent en outre une grande flexibilité sur le type et la concentration de dopants, qui sont autant de paramètres à explorer. Une attaque chimique permettrait de dégager la face arrière pour ne pas être gêné par l'absorption dans le massif. La photoluminescence de SOI a été étudiée récemment, dans une étude spectroscopique publiée par Munguía[97], et elle peut être une piste intéressante, d'autant que les films de silicium sur SOI peuvent être mis sous contrainte. Dans ce cas, on sait que la mise

sous contrainte lève la dégénérescence entre la bande de trous lourds et la bande de trous légers. Dans le cas de GaAs, cela permet de créer une seule orientation électronique par pompage optique, et d'obtenir, en photo-émission, des sources d'électrons fortement polarisés (taux de polarisation de 83% mesuré par Mamaev[98]). Dans le cas du silicium, malgré le calcul que nous proposons, il est clair qu'il est nécessaire d'entreprendre des études théoriques plus poussées pour avoir une idée précise de la polarisation initiale créée dans ce cas.

D'autres pistes peuvent encore être suivies en photoluminescence. La puissance d'excitation est un paramètre que nous n'avons pas fait varier. Dans sa thèse, Verhulst[99] montre qu'une augmentation de puissance provoque une augmentation de la polarisation nucléaire du ^{29}Si, attribuée à la diminution du temps de vie. La puissance de notre laser est déjà importante, mais elle pourrait être doublée par l'emploi d'un laser de pompe Argon plus puissant, de 20 W.

Dans l'état actuel d'avancement de cette étude, nous ne pouvons conclure que sur une borne supérieure de 2% sur la mesure de la polarisation initiale, ce qui est nettement inférieur aux 25% attendus théoriquement. Il peut s'agir d'un problème de méthode : la luminescence ne donnerait pas P_i parce que le mécanisme de recombinaison ne ferait pas intervenir les états que l'on croit. En effet, si les électrons se recombinent majoritairement sur les états accepteurs, et non sur les trous au sommet de la bande de valence, il faudrait considérer la symétrie des fonctions d'onde de ces états accepteurs. Dans le cadre de la théorie de la masse effective, Kohn et Luttinger[100] ont montré que les fonctions d'onde des donneurs sont des combinaisons linéaires des fonctions d'onde des 6 minima de la bande de conduction. S'inspirant de cet argument, on pourrait imaginer que les fonctions d'onde des accepteurs ont

une symétrie qui est un mélange des symétries des états Γ_8^+ et Γ_7^+. On pourrait alors comprendre, qualitativement, que la recombinaison ne soit pas polarisée.

En photo-émission, ce problème lié à la recombinaison est de toute façon éliminé, puisqu'on n'est sensible, quand on s'intéresse à la polarisation au seuil, qu'au processus d'excitation.

4 Etude par photo-émission résolue en énergie et en spin

La photo-émission est une technique expérimentale puissante qui permet de sonder la structure électronique des solides[101, 102]. Dans une expérience de photo-émission, un cristal est éclairé (le plus souvent en incidence normale), et les électrons qui ont une énergie suffisante sont émis dans le vide. L'énergie minimale requise, ou « niveau du vide » correspond au travail de sortie de la surface, qui varie habituellement entre 4 eV et 5 eV. La photo-émission conventionnelle utilise des énergies d'excitation qui sont bien supérieures à ce niveau. Cependant, dans les semi-conducteurs de type p, il est possible d'abaisser ce travail à un niveau inférieur au minimum de la bande de conduction. Cette situation particulière est appelée **situation d'affinité électronique négative**. Il devient alors possible d'exciter des transitions avec des énergies proches de la bande interdite. En faisant varier l'énergie d'excitation, une analyse résolue en énergie des distributions d'électrons photo-émis (Energy Distribution Curves, EDC) renseigne sur la structure de bandes.

En lumière polarisée circulairement, il devient possible de créer une population d'électrons de conduction hors équilibre, polarisés en spin. L'introduction du spin offre un degré d'analyse supplémentaire. La quantité mesurée est la polarisation en fonction de l'énergie cinétique. L'analyse des PEDC (Polarized Electron Distribution Curves) en fonction de l'énergie d'excitation est une source très riche de renseignements sur les mécanismes de relaxation de spin. La technique a été appliquée avec succès notamment pour le GaAs par Drouhin[103, 104].

Le cas du silicium n'a été étudié qu'une fois, par Bona[105]. L'étude, qui ne comprend pas d'analyse en énergie, montre que le spin permet de distinguer des transitions très proches en énergie lorsqu'elles produisent des polarisations de signes opposés. Un développement de

cette idée originale a été présenté par Meier[5]. Dans notre étude, nous proposons une analyse en énergie, et nous nous plaçons en situation d'affinité électronique négative, ce qui nous permet en plus, d'étudier l'évolution de la polarisation sur une gamme d'énergies d'excitation allant du gap indirect au gap direct. **Au gap direct, des polarisations proches de 15% sont mesurées.**

4.1 Processus de photo-émission

Le processus de photo-émission est bien décrit par un modèle en trois étapes qui comprend : (1) la création d'électrons par absorption de lumière ; (2) le transport et la relaxation en énergie vers la surface ; (3) l'émission dans le vide à travers la surface.

4.1.1 Absorption optique

L'absorption de lumière dans un semi-conducteur se traduit par la génération de porteurs minoritaires avec un profil exponentiellement décroissant. Si on choisit l'axe des x normal à la surface, cette fonction de génération s'écrit :

$$g(x) = \phi(1-R)\alpha e^{-\alpha x} \qquad \textbf{4-1}$$

α est le coefficient d'absorption, dont la dépendance en énergie a été expliquée dans le paragraphe 1.6, ϕ est le flux incident de photons.

R est le coefficient de réflexion. A l'incidence normale, R ne dépend pas de la polarisation, et est relié à l'indice de réfraction par la relation :

$$R(h\nu)=\frac{(n-1)^2+(\alpha c/4\pi\nu)^2}{(n+1)^2+(\alpha c/4\pi\nu)^2} \qquad \textbf{4-2}$$

La variation de R en fonction de hν a été étudiée en détail sur une large gamme d'énergie par [Jellison1982]. En ordre de grandeur, on peut retenir que R est voisin de 35% dans le visible, ce qui est le cas en général des semi-conducteurs.

4.1.2 Transport : diffusion de spin à une dimension

Dans les perspectives dessinées à la fin du chapitre 3, nous avons émis l'idée que le temps de vie τ qui intervient dans l'équation de base du pompage optique en photoluminescence peut être remplacé, dans une expérience de photo-émission, par un temps d'échappement, plus court, rendant ainsi le rapport τ_S/τ plus favorable pour la mesure d'une polarisation électronique. Comme remarqué par Pierce[106], cette image n'est pas tout à fait correcte, et une meilleure façon de considérer le problème est de prendre en compte l'absorption de la lumière sur une profondeur finie, et la diffusion des électrons vers la surface. Nous reprenons ici le modèle unidimensionnel de diffusion de spin proposé par Pierce[106] pour estimer la polarisation des électrons photo-émis dans plusieurs cas limites.

On considère un morceau de silicium défini par les plans x=0 et x=d, éclairé par un flux lumineux ϕ en incidence normale sur la face x=0. En régime permanent :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial n_\uparrow}{\partial t}=\Phi(1-R)g_\uparrow\alpha e^{-\alpha x}-\dfrac{1}{\tau}n_\uparrow-\dfrac{1}{2T_1}n_\uparrow+\dfrac{1}{2T_1}n_\downarrow+D\dfrac{\partial^2 n_\uparrow}{\partial x^2}=0 \\ \dfrac{\partial n_\downarrow}{\partial t}=\Phi(1-R)g_\downarrow\alpha e^{-\alpha x}-\dfrac{1}{\tau}n_\downarrow-\dfrac{1}{2T_1}n_\downarrow+\dfrac{1}{2T_1}n_\uparrow+D\dfrac{\partial^2 n_\downarrow}{\partial x^2}=0 \end{cases} \qquad \textbf{4-3}$$

D est le coefficient de diffusion, indépendant du spin.

En posant $n=n_\uparrow+n_\downarrow$ et $\Delta n=n_\uparrow-n_\downarrow$, ce système s'écrit encore :

$$\begin{cases} \Phi(1-R)(g_\uparrow + g_\downarrow)\alpha\tau e^{-\alpha x} - n + L^2 \dfrac{\partial^2 n}{\partial x^2} = 0 \\ \Phi(1-R)(g_\uparrow - g_\downarrow)\alpha\,\tau_S e^{-\alpha x} - \Delta n + L_S{}^2 \dfrac{\partial^2 \Delta n}{\partial x^2} = 0 \end{cases} \quad \textbf{4-4}$$

$L = \sqrt{D\tau}$ est la longueur de diffusion des porteurs minoritaires.

$L_S = \sqrt{D\tau_S}$ est la longueur de diffusion de spin.

$\tau_S{}^{-1} = \tau^{-1} + T_1{}^{-1}$ est la vitesse totale de relaxation de spin, déjà introduite (§ 2.5).

$\dfrac{(g_\uparrow - g_\downarrow)}{(g_\uparrow + g_\downarrow)} = P_i$ est la polarisation électronique initiale.

Ces deux équations se résolvent formellement de la même façon. En supposant une vitesse de recombinaison V_R indépendante du spin sur le plan x=0, on montre que (annexe 6.2) :

$$\Delta n(0) = \frac{\phi(g_\uparrow - g_\downarrow)\alpha\tau_S}{(\alpha L_S)^2 - 1}\left\{ \frac{\alpha L_S - \tanh\left(\dfrac{d}{L_S}\right)}{\dfrac{V_R L_S}{D} + \tanh\left(\dfrac{d}{L_S}\right)} + \frac{-\alpha L_S}{\dfrac{V_R L_S}{D} + \sinh\left(\dfrac{d}{L_S}\right)} e^{-\alpha d} \right\} \quad \textbf{4-5}$$

Une équation similaire est obtenue pour n(0), en remplaçant $(g_\uparrow - g_\downarrow)$ par $(g_\uparrow + g_\downarrow)$, τ_S par τ, et L_S par L. La polarisation électronique en x=0 est simplement $P(0)=\Delta n(0)/n(0)$. Ces expressions permettent d'envisager plusieurs cas limites.

4.1.2.1 Premier cas : faible coefficient d'absorption et épaisseur d faible devant L et L_S

C'est le cas par exemple d'une membrane de silicium de quelques microns d'épaisseur, et d'une lumière d'énergie proche du gap fondamental. Donnons tout de suite les bons ordres de grandeur :

α=10 cm^{-1} ; V_R=10^5 $m.s^{-1}$; D=30 $cm^2.s^{-1}$; τ=10^{-6} s ; τ_S/τ=10^{-3} ; L=55 µm ; L_S=2 µm

Au premier ordre en αd et d/L, d/L_S :

$$P(0) = P_i \sqrt{\frac{\tau_S}{\tau}} \left(\frac{\frac{V_R L}{D} + \frac{d}{L}}{\frac{V_R L_S}{D} + \frac{d}{L_S}} \right) \qquad \textbf{4-6}$$

Avec les ordres de grandeur donnés ci-dessus, on voit facilement que le facteur entre parenthèses est de l'ordre de L/L_S, ce qui montre que le cas d'une membrane de silicium d'épaisseur inférieure à la longueur de diffusion de spin serait un cas favorable pour observer une polarisation électronique proche de la polarisation initiale, près du gap fondamental. Nous discuterons dans la partie expérimentale de plusieurs solutions envisageables pour obtenir de telles membranes.

4.1.2.2 Deuxième cas : membrane de silicium massive, et fort coefficient d'absorption

C'est le cas par exemple d'un wafer de silicium commercial et d'une lumière excitatrice proche du gap direct. Dans ces conditions, les ordres de grandeur sont :

$\alpha=10^6$ cm^{-1} ; d=100 µm. Les longueurs de diffusion sont les mêmes : L=55 µm ; L_S=2 µm. Cela correspond en outre à αL et αL_S très grands devant 1. La polarisation électronique en x=0 s'obtient alors très facilement :

$$P(0) = P_i \sqrt{\frac{\tau_S}{\tau}} \left(\frac{\frac{V_R L}{D} + 1}{\frac{V_R L_S}{D} + 1} \right) \qquad \textbf{4-7}$$

Là encore, on voit que le terme entre parenthèses est de l'ordre de L/L_S, ce qui montre que la polarisation électronique des électrons photo-émis est proche de leur polarisation initiale.

Ces deux cas correspondent à des cas favorables pour l'observation d'une polarisation électronique proche de la polarisation initiale. Ils sont équivalents dans le sens où, dans les

deux cas, on réduit la « taille » de l'échantillon pour limiter la diffusion. Dans le premier cas, il s'agit bien de la taille physique, en choisissant une épaisseur d'échantillon inférieure à la longueur de diffusion de spin. Dans le deuxième cas, on joue sur le coefficient d'absorption pour créer des électrons polarisés proches de la surface. Dans les deux cas, on s'attend donc à ce que les électrons photo-émis aient gardé la mémoire de leur polarisation initiale.

4.1.3 Emission

On considère un électron au voisinage de la surface. Sa fonction d'onde peut s'écrire sous la forme :

$$\Psi_{\mathbf{k},SC}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{kr}} \qquad \textbf{4-8}$$

où $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ est une fonction périodique du réseau direct. Dans l'espace réciproque, $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ se décompose en série de Fourier :

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}\in \text{res recip}} c_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \qquad \textbf{4-9}$$

Dans le vide, la fonction d'onde de l'électron est une onde plane :

$$\Psi_{\mathbf{q},vac}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{qr}} \qquad \textbf{4-10}$$

A la traversée de la surface, il doit y avoir continuité de la fonction d'onde[10] :

$$\sum_{\mathbf{G}\in \text{res recip}} c_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})_{//}\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{q}_{//}\mathbf{r}} \qquad \textbf{4-11}$$

Pour que cette relation soit vraie pour tout **r**, il faut que la composante transverse du vecteur d'onde de l'électron dans le vide et celle de l'électron dans le semi-conducteur soient égales, à un vecteur du réseau réciproque près :

[10] Cela se justifie en invoquant la conservation de la symétrie de translation parallèle à la surface.

$$\mathbf{k}_{//} + \mathbf{G}_{//} = \mathbf{q}_{//} \qquad \textbf{4-12}$$

De plus, la conservation de l'énergie totale E fixe une deuxième relation :

$$\frac{\hbar^2 \mathbf{q}^2}{2m_0} = \frac{\hbar^2}{2m_0}\left[\left|\mathbf{k}_{//} + \mathbf{G}_{//}\right|^2 + \mathbf{q}_{\perp}{}^2\right] = E - E_{vac} \qquad \textbf{4-13}$$

où E_{vac} est le niveau du vide. L'échantillon étudié ici est orienté <001> : le vecteur $\mathbf{k}_z$ est normal à la surface. Les points du réseau réciproque dans un plan perpendiculaire à $\mathbf{k}_z$ sont définis par $\mathbf{G}_{//} = 2k_0(n,m)$ où n et m sont des entiers (on rappelle que $k_0=2\pi/a$).

4.1.3.1 Photo-émission à partir de la vallée X

On considère un électron thermalisé en bas de la vallée X, avec un vecteur d'onde perpendiculaire à la surface : $k_0(0,0,0.85)$. On néglige son énergie thermique, 0.5kT dans les 3 directions. La plus petite valeur non nulle de $\left|\mathbf{k}_{//} + \mathbf{G}_{//}\right|$ est obtenue pour le vecteur $\mathbf{G}_{//} = 2k_0(1,0)$. Pour avoir émission, il faut que $(E_{g,X} - E_{vac}) \geq 4\frac{\hbar^2 k_0{}^2}{2m_0}$. Dans le silicium, $\frac{\hbar^2 k_0{}^2}{2m_0} = 5.1\,eV$, ce qui montre que l'émission à partir de la vallée X n'est possible qu'avec conservation de la composante transverse, soit $\mathbf{k}_{//}=\mathbf{q}_{//}$.

4.1.3.2 Photo-émisssion à partir de la vallée L

On considère cette fois un électron thermalisé en bas de la vallée L avec comme vecteur d'onde $k_0(\pm 1/2, \pm 1/2, \pm 1/2)$. On néglige une nouvelle fois l'énergie kT/2 qu'il possède dans les 3 directions de l'espace. La plus petite valeur de $\left|\mathbf{k}_{//} + \mathbf{G}_{//}\right|$ est obtenue pour le vecteur nul

du réseau réciproque. L'émission n'est donc possible que si $\left(E_{g,L} - E_{vac}\right) \geq 2.5\,eV$, ce qui n'est pas le cas, même pour une affinité très négative. Comme on observe tout de même une structure qui semble être reliée au minimum L, cela suggère que cette règle de conservation ne s'applique pas strictement. La surface par exemple brise la périodicité du réseau, et le développement en série de Fourier n'est peut-être plus valable. Une autre explication est que l'électron est diffusé dans la vallée X par un phonon. A ce moment-là, il peut être émis dans le vide, avec conservation de la composante parallèle de son vecteur d'onde.

4.1.3.3 Photo-émission à partir de la vallée Γ

Le même traitement montre qu'il suffit que $\left(E_{g,\Gamma} - E_{vac}\right) \geq 0\,eV$, ce qui est évidemment le cas, sauf pour une affinité très positive.

4.2 Partie expérimentale

4.2.1 L'enceinte d'étude

L'étude de la photo-émission résolue en énergie et en spin présentée dans la suite de ce chapitre, met en jeu des techniques d'ultravide (Ultra High Vacuum, UHV), particulièrement complexes à mettre en œuvre. Une partie très importante de ce travail a consisté à remettre à niveau cette expérience, en lui donnant des degrés de liberté supplémentaires, et en l'interfaçant complètement, afin d'automatiser l'acquisition des données.

L'expérience est représentée sur la Figure 4-1.

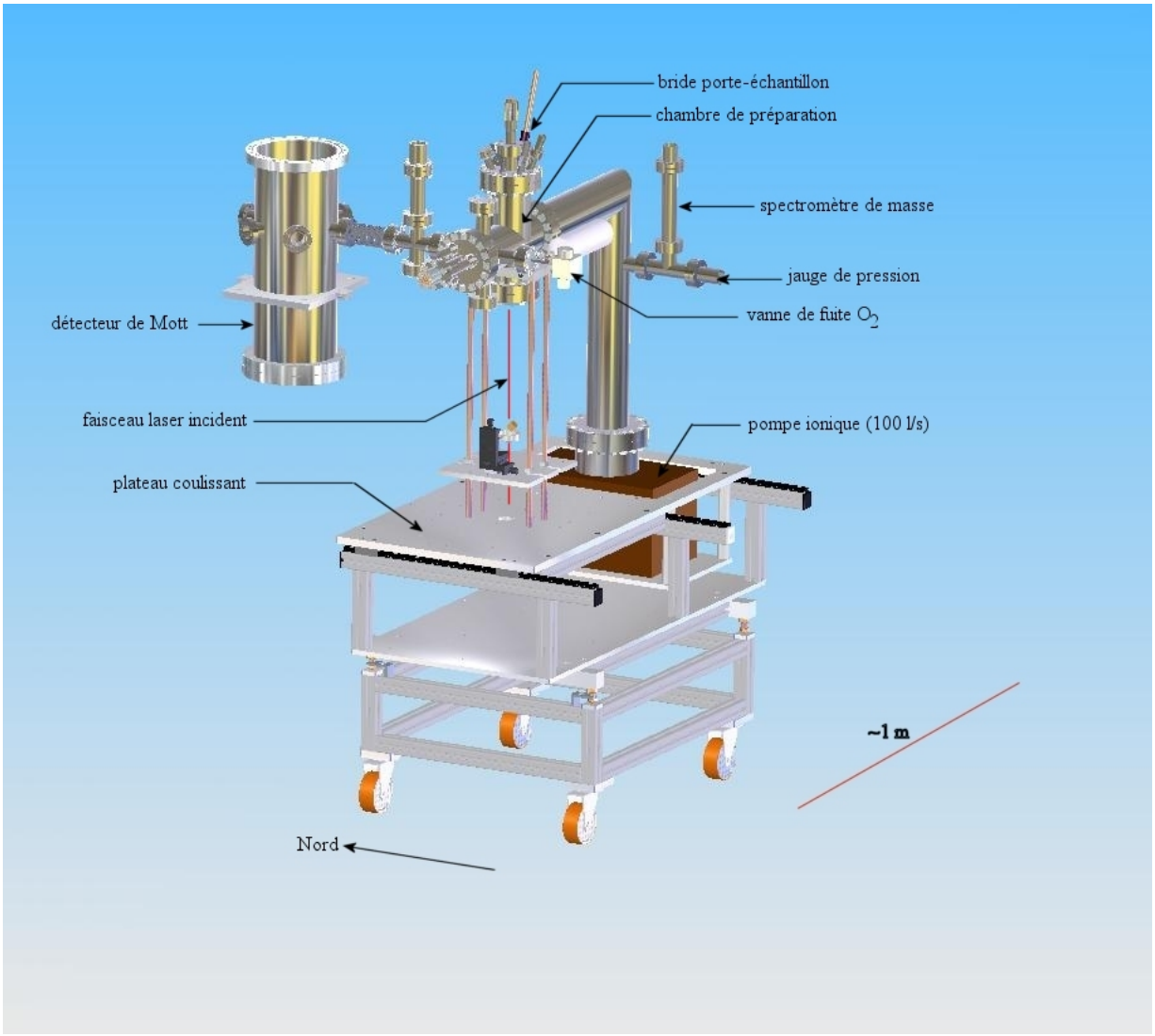


Figure 4-1 : esquisse (non complète) de l'enceinte ultravide utilisée pour l'étude de la photo-émission du silicium résolue en énergie et en spin, composée d'une chambre de préparation (montée sur chariot coulissant) couplée à un détecteur de Mott pour l'analyse en spin (cylindre vertical). L'optique de transport, entre la sortie du sélecteur et le détecteur de Mott, est orientée Sud-Nord pour éviter toute déviation de la trajectoire des électrons dans le champ magnétique terrestre (déviation en réalité quasiment négligeable pour des électrons à 1 keV).

Elle se compose de deux chambres : une première chambre dans laquelle se déroule la préparation des échantillons (chauffage et activation, grâce un système que nous allons décrire au § 4.2.2) et l'analyse des distributions en énergie des électrons émis dans le vide, couplée à une deuxième chambre où est réalisée l'analyse en spin grâce à un détecteur de Mott.

L'ensemble du bâti est en acier amagnétique 316L, et est étuvable à 250 °C. Chaque chambre est équipée d'un puits de pompage connecté à des pompes ioniques d'un débit nominal de 100 l/s. Dans la première chambre se trouve en plus un sublimateur de titane, permettant, après étuvage de 48 heures à 250 °C et dégazage des différents éléments, d'atteindre et de maintenir un vide d'excellente qualité, dans la gamme des 10^{-11} torr. La pression est mesurée à l'aide de jauges à ionisation, type Bayer-Alpert. Les deux chambres en sont pourvues. Un tel vide est absolument nécessaire car la qualité et la stabilité des photocathodes dépendent crucialement de la propreté chimique et structurale de la surface des échantillons. Notamment, la présence d'oxygène, à des pressions de quelques 10^{-10} torr peut réduire dramatiquement le rendement de photo-émission. A cette fin, la chambre de préparation a été équipée d'un spectromètre de masse (Hiden Analytical) d'une sensibilité de 10^{-12} torr. A la fin de la mise sous vide, le gaz résiduel se compose essentiellement d'hydrogène et d'hélium (Figure 4-2), qui sont inertes chimiquement vis-à-vis de la surface.

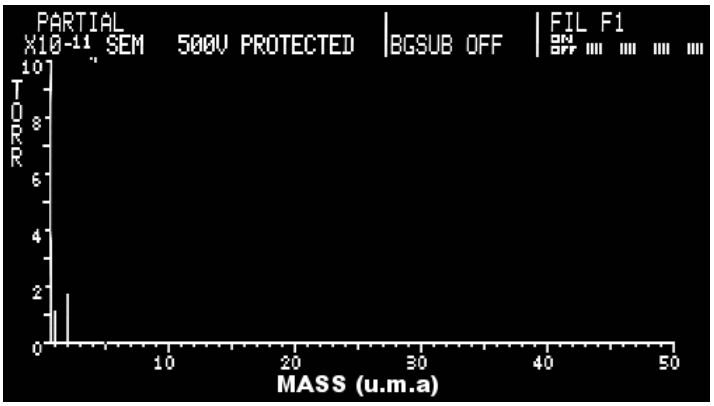


Figure 4-2 : spectre de masse après étuvage du bâti ultravide.

Le spectromètre à électrons est logé dans une croix CF100 sur laquelle viennent se connecter plusieurs éléments : le puits de pompage (en forme de coude), la bride porte-échantillon, en position verticale, et une vanne de fuite (VAFU Méca2000) connectée à un réservoir d'oxygène, utilisé pour l'activation des cathodes. Cette vanne permet de contrôler l'entrée d'oxygène dans l'enceinte jusqu'à des pressions de l'ordre de 10^{-11} torr.

Toute la chambre de préparation est solidaire d'un plateau coulissant monté sur chariot, dont la conception et l'assemblage ont été faits au laboratoire. Cela nous a permis d'aligner précisément l'optique de transport entre le spectromètre et le détecteur de Mott, et de conserver l'alignement lorsque les deux chambres devaient être découplées. Le plateau sert aussi de table optique, et permet de fixer avec une grande facilité l'ensemble des optiques : lentilles, miroirs, filtres, polariseurs, lames retardatrices, lasers, etc…

4.2.2 Le porte-échantillon

Le porte-échantillon (Figure 4-3) se compose d'un anneau d'alumine (matériau à la fois très bon isolant électrique et très bon conducteur thermique à basse température) sur lequel est monté un système de serrage de l'échantillon par des barrettes de molybdène. Le molybdène est un métal réfractaire qui peut être chauffé à des températures de l'ordre de 2600 °C, température largement supérieure à la température de nettoyage de la surface de silicium (environ 1100 °C). Pour refroidir l'échantillon, l'anneau d'alumine est monté sur une équerre en cuivre reliée par une tresse en cuivre à un cryostat dans lequel peut être introduit de l'azote (77 °K) ou de l'hélium liquide (4 °K). Deux sondes de température équipent le porte-échantillon. La première est un thermocouple de type K (couple chromel-alumel) soudé par points sur les barrettes de fixation de l'échantillon. Il est utilisé pour contrôler la température de l'échantillon pendant le chauffage. La deuxième est une sonde platine Pt100, logée dans l'équerre en cuivre qui tient l'anneau d'alumine. Elle est surtout utile pour vérifier la température de l'échantillon lorsqu'on maintient l'échantillon à basse température sur de longues périodes (plusieurs jours pour les spectres de polarisation).

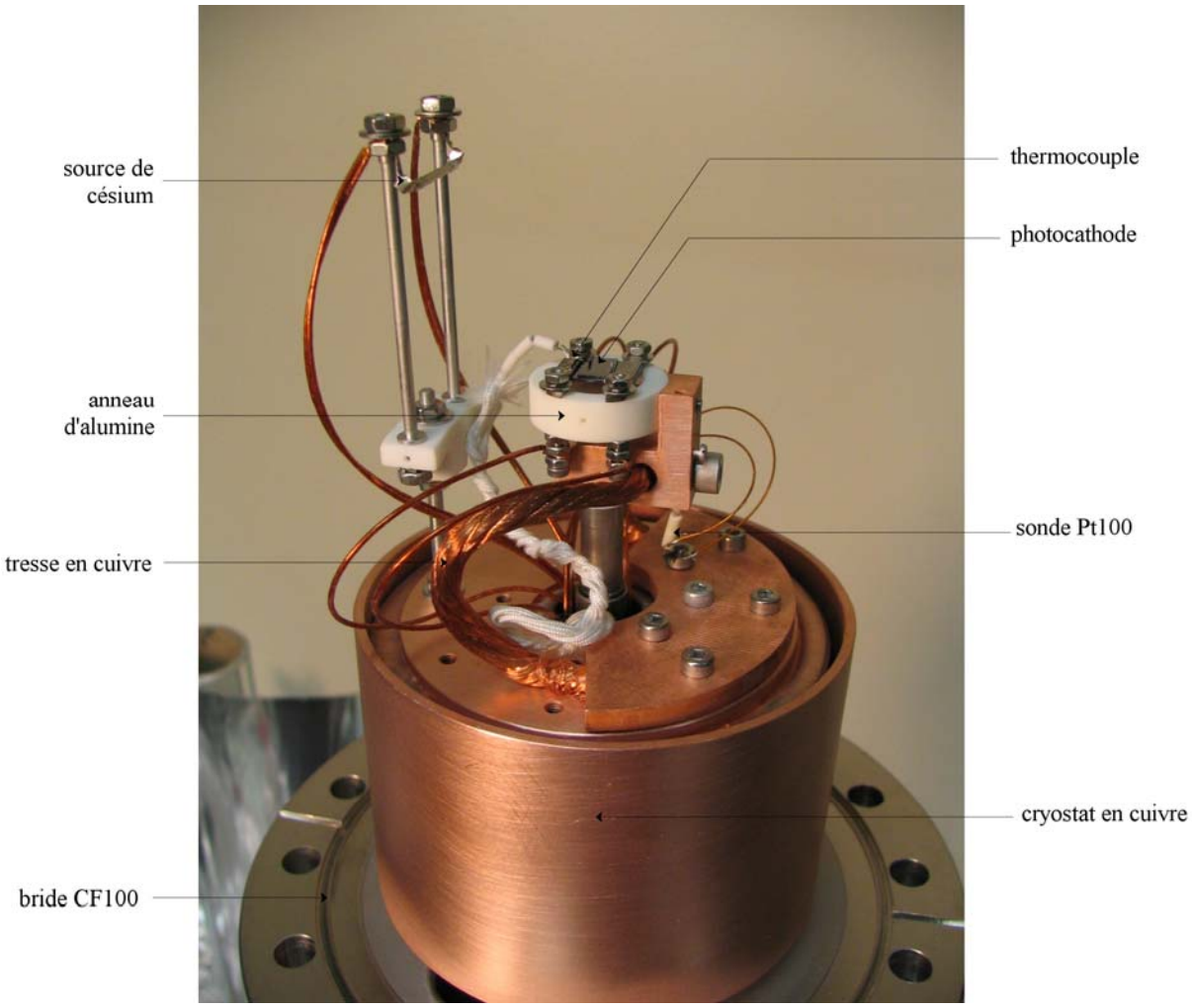


Figure 4-3 : bride porte-échantillon équipée pour l'étude de la photo-émission. On y voit notamment la source de césium, le thermocouple et la sonde platine pour la mesure de température, et le cryostat en cuivre pour refroidir l'échantillon (permettant de descendre jusqu'à l'hélium). Sur cette photo, un échantillon de GaAs est tenu à une sole de silicium fixée par les barrettes de molybdène (le GaAs a été utilisé pour calibrer le spectromètre et le détecteur de Mott avant l'étude du silicium).

4.2.3 Nettoyage et activation de photocathode en silicium

4.2.3.1 Affinité électronique négative

A l'interface entre un semi-conducteur et le vide, les états de surface conduisent à un transfert de charge entre le semi-conducteur et la surface, ce qui crée un champ électrique local

courbant les bandes « vers le bas » pour un semi-conducteur de type p. L'intégration de l'équation de Poisson permet de déterminer simplement la largeur de la zone de courbure de bande, L_B, (zone sur laquelle le champ électrique est non nul) en fonction de la courbure de bande δV (exprimée en eV) :

$$L_B = \left(\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_r \delta V}{N_A e^2} \right)^{1/2} \qquad \textbf{4-14}$$

où N_A est la densité d'accepteurs, ε_0=8.85 10^{-12} F.m^{-1} est la permittivité diélectrique du vide, et ε_r=11.8 est la constante diélectrique du silicium.

Pour un dopage de quelques 10^{24} m^{-3}, correspondant à l'échantillon étudié, la courbure de bande est de l'ordre d'une centaine de meV et la largeur de la zone de courbure de bande est de l'ordre de 100 Å. Cette zone est en général faible devant la profondeur d'absorption du silicium, mais dans le cas d'une excitation au gap direct, ces deux grandeurs tendent à devenir comparables.

L'autre paramètre important est la barrière de potentiel entre le semi-conducteur et le vide, aussi appelé travail de sortie. Le travail de sortie (ou « niveau du vide ») est l'énergie qu'il faut fournir à un électron situé au niveau de Fermi dans le solide pour le placer au repos dans le vide. Pour la plupart des métaux (à l'exception des métaux alcalins, très électropositifs) et semi-conducteurs, cette énergie est de l'ordre de 4 à 5 eV. Le travail de sortie de l'or est de ϕ_{Au}=4.3 eV, celui du silicium est de ϕ_{Si}=4.8 eV [107]. L'émission d'électrons dans le vide par illumination de la surface avec une lumière d'énergie inférieure à ϕ_{Si} est donc impossible. Cependant, il est possible de réduire considérablement cette barrière énergétique par coadsorption à la surface d'une faible quantité de césium et d'oxygène. Cette procédure dite d'**activation** consiste à créer une couche présentant un fort moment dipolaire à la surface du

solide afin de faciliter l'émission des électrons dans le vide. L'affinité électronique apparente, notée χ_A, est définie comme la différence d'énergie entre le niveau du vide et le niveau de la bande de conduction dans le solide. Elle peut éventuellement devenir négative : cette situation particulière, où les électrons sont émis dans le vide sans avoir à franchir de barrière d'énergie, est appelée « **affinité électronique négative** ». Elle est illustrée sur la Figure 4-4.

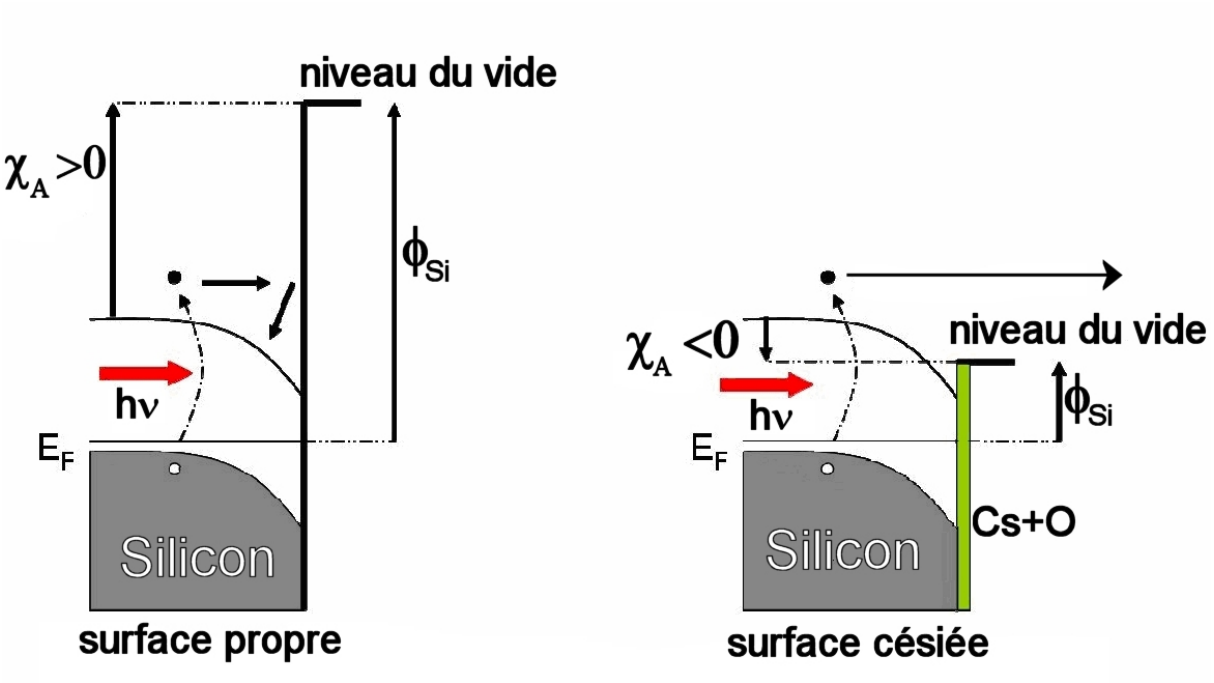


Figure 4-4 : principe de l'affinité électronique négative sur un semi-conducteur de type p. Par coadsorption de césium et d'oxygène, le niveau du vide peut être ramené en dessous de la bande de conduction dans le solide. ϕ_{Si} : travail de sortie du silicium ; χ_A : affinité électronique apparente ; E_F : niveau de Fermi.

La mise en affinité électronique négative (AEN) d'une surface semi-conductrice par coadsorption de césium et d'oxygène a été mise en évidence initialement par Sheer et Van Laar[108] en 1965, sur GaAs. Dans le GaAs, l'abaissement du travail de sortie à une valeur inférieure à la bande interdite (1.42 eV à 300 °K) est relativement aisé, puisqu'une monocouche de Cs permet déjà d'abaisser cette barrière de plusieurs eV (le travail de sortie du Cs est de l'ordre de 1.8 eV [107]). Dans le silicium, l'AEN est plus difficile à atteindre car la

bande interdite est encore plus petite, de l'ordre de 1.1 eV. Les premiers travaux sur l'abaissement du travail de sortie du silicium sont dus à Martinelli[109], sur silicium type p, orienté <100>. Le niveau du vide est déterminé par l'étude de la réponse spectrale (rendement quantique en fonction de l'énergie d'excitation), mais cette détermination est assez imprécise, et un seul point expérimental se situe à une énergie proche du gap. En réalité, l'étude de la réponse spectrale permet au mieux de montrer que l'affinité obtenue est nulle, car le seuil d'apparition du photocourant est minoré par le seuil d'absorption fondamentale. Ici, nous montrons clairement, à partir d'une distribution en énergie à 20 meV de résolution des électrons photocréés au ras du gap, que tous les électrons sont émis dans le vide à un niveau inférieur à celui de la bande de conduction dans le solide, et que l'AEN est donc bien atteinte (§ 4.3.1). **Cela a comme conséquence qu'il devient possible d'étudier en photo-émission la polarisation d'une population d'électrons au gap fondamental du silicium.**

L'obtention de l'AEN sur Si(p) requiert une surface <100> à la fois très ordonnée et exempte d'impuretés[110]. En particulier, la présence d'oxygène ou de carbone peut être rédhibitoire. Les autres faces de bas indice, telles que les faces <110> ou <111>, ne peuvent pas être mises en AEN, car la reconstruction de la surface ne permet pas de construire une couche dipolaire aussi efficacement qu'avec la face <100> [110]. Une surface de silicium orientée <100> montre en LEED (Low Energy Electron Diffraction) un motif de reconstruction de la surface dit «2x1» résultant de l'appariement en dimères des atomes de silicium pour minimiser l'énergie de surface[111, 112]. La morphologie de cette surface présente la particularité de ménager des sites propices à l'adsorption de césium et d'oxygène, comme le montre la Figure 4-5.

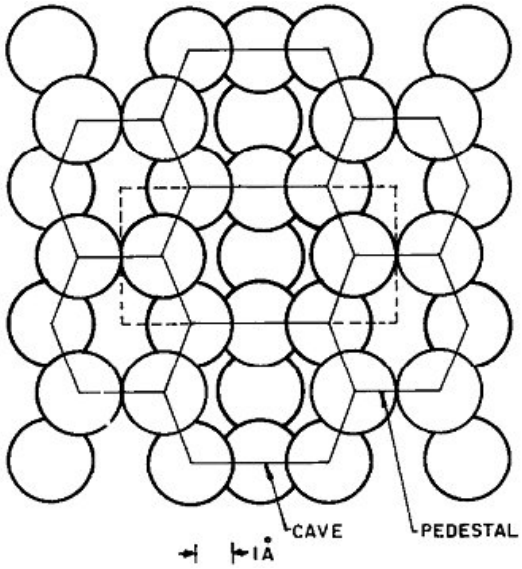


Figure 4-5 : modèle de reconstruction 2x1 proposé par Levine[112]. Sur une surface <100> idéale, les atomes forment un réseau carré, de pas $a/\sqrt{2} = 3.83$ Å. Pour minimiser l'énergie de surface, les atomes s'apparient 2 par 2 via une double liaison Si=Si : la longueur des liaisons avec les atomes du plan inférieur est conservée, mais l'angle ne l'est pas. Le premier plan atomique descend de 0.23 Å. Les atomes forment alors un réseau rectangulaire de pas $a/\sqrt{2}$ et $2a/\sqrt{2} = 7.67$ Å. La reconstruction de la surface ménage des sites particuliers où pourra se faire l'adsorption du césium et de l'oxygène.

Si le césium et l'oxygène sont déposés de façon amorphe, l'AEN ne peut pas être obtenue. La préparation de la surface avant activation a donc une influence cruciale sur l'abaissement du travail de sortie. Plusieurs méthodes peuvent être employées pour l'obtention d'une surface de qualité : clivage sous vide, bombardement électronique ou ionique ou plus simplement chauffage résistif. Cette dernière méthode est préférée car elle est plus simple à mettre en œuvre. Nous ne possédons pas dans l'enceinte d'étude de moyen de caractériser la qualité de la surface (morphologie, composition chimique : LEED, Auger). Toutefois la procédure décrite ci-dessous permet d'obtenir des photocathodes de silicium en AEN stables dans le temps, ce qui est notre critère de réussite.

4.2.3.2 Nettoyage chimique de la surface du silicium

L'échantillon étudié en photo-émission est découpé dans un wafer commercial de SiA76 (cf. Tableau 3-1), sous la forme d'un rectangle de 20x4 mm^2. Nous rappelons ses principales caractéristiques, d'après le fournisseur :

Type p (B) : 3 à 8 10^{18} cm^{-3} (résistivité 0.01-0.02 Ω.cm)

Orientation : <100>

Epaisseur : 525 µm

Sa résistance, dans le sens de la plus grande dimension, est donc de l'ordre de 1 Ω.

Avant d'être monté sur le porte-échantillon, l'échantillon est nettoyé chimiquement suivant la procédure décrite ci-dessous :

- Dégraissage sommaire dans l'acétone dans un bain à ultrasons pendant 5 minutes.
- Rinçage dans l'éthanol, puis dans l'eau déionisée.
- Dégraissage en profondeur dans un mélange acide oxydant de piranha : H_2SO_4+H_2O_2 pendant 5 minutes.
- Rinçage dans l'eau déionisée.
- Attaque de la couche d'oxyde natif (≈1 nm) dans une solution de HF 10% pendant 5 minutes.
- Rinçage rapide à l'eau déionisée et séchage sous azote sec.

Une fois l'échantillon nettoyé, il est monté le plus rapidement possible sur son porte-échantillon, et introduit sous vide. Durant la procédure de nettoyage chimique, l'enceinte d'ultravide est maintenue sous azote sec pour réduire la présence d'eau. Cela permet également, après fermeture de l'enceinte, de regagner un vide secondaire rapidement.

L'enceinte est ensuite étuvée à 250 °C pendant 48 heures. Après refroidissement et dégazage des différents éléments, le vide obtenu est de l'ordre de 10^{-11} torr.

4.2.3.3 Nettoyage thermique sous UHV de la surface du silicium

Après étuvage de l'enceinte, la surface de l'échantillon est de nouveau oxydée et contaminée par d'autres impuretés. Il est donc nécessaire de procéder à un nettoyage sous vide avant activation de la surface. Le nettoyage se fait par chauffage résistif de l'échantillon en courant alternatif[11], à des températures voisines de 1100 °C. La puissance électrique nécessaire, pour cet échantillon, est de l'ordre de 45 à 50 W (Figure 4-6).

Dans l'enceinte de Mott, l'échantillon fait face à la fente d'entrée du rotateur, et cette configuration empêche une mesure directe de la température de sa surface à l'aide d'un pyromètre. Nous avons donc dû procéder à une calibration du chauffage (température en fonction de la puissance) dans une enceinte séparée, dans laquelle l'échantillon est placé en vue directe d'un pyromètre au travers d'un hublot. L'émissivité du silicium est prise égale à 0.63 : l'émissivité d'une surface polie de silicium est de 0.7 (source : Ircon), et la transmission du hublot dans l'infrarouge est de 0.9 (source : Méca2000). Le principal problème rencontré lors du chauffage de l'échantillon est la variation avec la température de la résistance de l'échantillon et des contacts mécaniques qui le maintiennent. Ces variations de résistance peuvent être brusques et entraîner la création de points chauds plus résistifs. Il est donc

[11] En courant continu, le caractère redresseur du contact entre l'échantillon et les fixations métalliques peut entraîner un gradient de température dans le sens de circulation du courant. L'emploi d'un courant alternatif (de 50 Hz) permet d'obtenir un chauffage plus homogène de la surface.

nécessaire de contrôler en permanence la température de la surface et d'ajuster la puissance en conséquence afin de maintenir une température stable. Lors de la première utilisation de la cathode, un chauffage prolongé à 800 °C ponctué de flash brefs de quelques dizaines de seconde à 1100 °C permet de dégazer proprement l'échantillon tout en maintenant une pression dans la gamme des 10^{-10} torr. Lors des nettoyages suivants, il n'est pas utile de faire ce chauffage prolongé. Cela peut même être contre-productif car un chauffage prolongé entraîne progressivement le dégazage du porte-échantillon et des autres composants à proximité de l'échantillon. Finalement, la procédure de chauffage retenue a été la suivante :

- 47 W pendant 80 s. Toute la puissance électrique est injectée d'un coup dans l'échantillon afin de le faire rapidement monter en température, et de limiter le dégazage des pièces environnantes (porte-échantillon). Un pic de pression lié au dégazage de la surface est observé.
- plateau à 45 W pendant 55 s. La puissance est légèrement abaissée afin de stabiliser la température autour de 1100 °C.
- plateau à 42 W pendant 65 s. De nouveau, la puissance est légèrement diminuée pour ajuster la température. Toutefois, ces conditions évoluent lentement au fil du temps, et il s'est avéré que ce dernier plateau pouvait être supprimé, et la puissance maintenue à 45 W jusqu'à la fin du chauffage.

La Figure 4-6 montre les différentes étapes de ce procédé. Durant tout le chauffage, la pression reste dans la gamme des 10^{-10} torr. Il est inutile de prolonger le chauffage à 1100 °C au-delà de quelques minutes, ce qui fait dégazer inutilement le porte-échantillon. A la fin de la procédure de nettoyage, le chauffage est coupé « brutalement ».

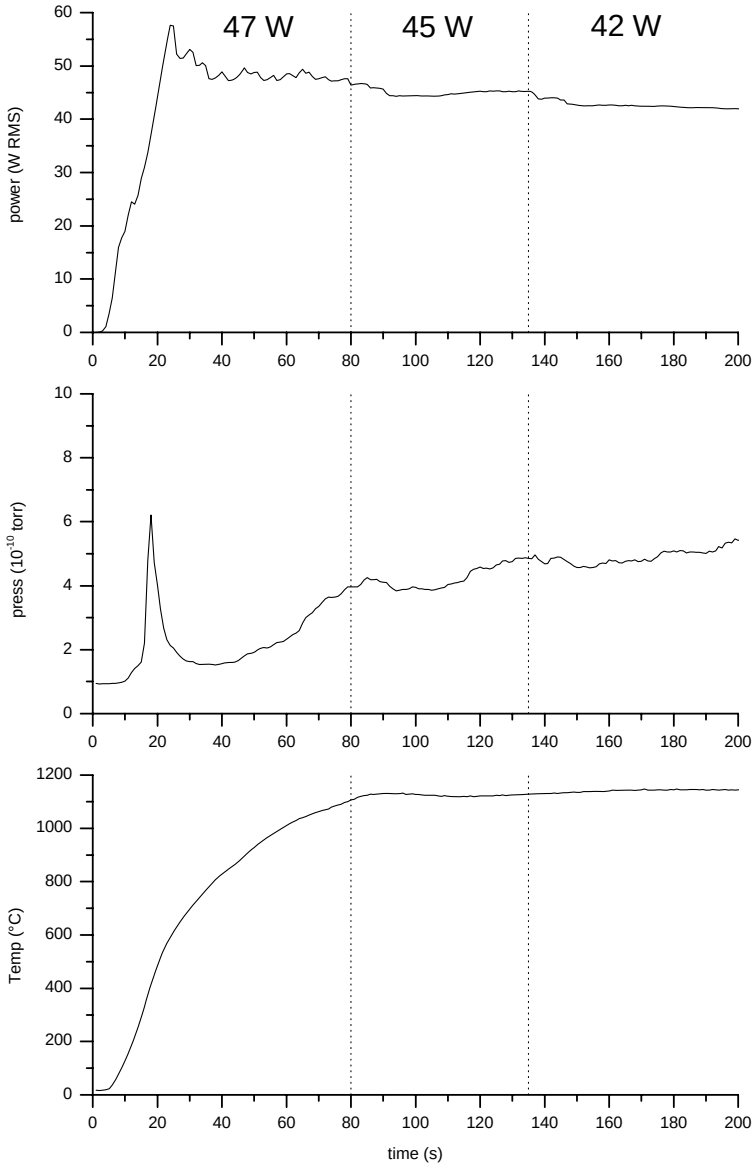


Figure 4-6 : procédure de nettoyage sous UHV d'une surface de silicium. L'échantillon est porté à 1100°C pendant quelques minutes. Les principales impuretés telles que l'oxygène et le carbone pouvant limiter l'abaissement du travail de sortie sont alors réduites à l'état de traces. La pression est maintenue dans la gamme des 10^{-10} torr. Les lignes pointillé verticales séparent les différentes phase du chauffage.

4.2.3.4 Procédure d'activation de la surface de silicium

La procédure d'activation démarre immédiatement après la fin du chauffage, durant le refroidissement de l'échantillon. En réalité, la source de césium est mise en route quelques minutes avant le début du nettoyage de la surface pour éviter d'être contaminée par le dégazage de l'échantillon lui-même. Le flux de césium est maintenu constant durant toute l'activation. Il est important que l'activation débute par l'adsorption du césium, sinon l'oxygène se dépose de façon amorphe à la surface du silicium[113], et aucune couche dipolaire ordonnée ne peut ensuite se former. L'échantillon perd sa température par rayonnement. Lorsque sa température devient inférieure à 600 °C les atomes de césium commencent à être adsorbés à la surface du silicium, sur les sites en piédestal[112]. A 300 °C, le coefficient de collage des atomes de césium est de 1 [110]. La Figure 4-7 montre l'évolution du courant photo-émis en fonction du temps (le temps t=0 correspond à l'arrêt du chauffage de l'échantillon).

Dans nos conditions expérimentales usuelles, le démarrage du photocourant a lieu typiquement au bout de 300 secondes (inset de la Figure 4-7). A ce moment-là, le niveau du vide a été baissé juste au niveau de l'énergie d'excitation, soit 1.950 eV dans notre cas. A partir de là, l'augmentation du courant se produit jusqu'à atteindre un pic d'environ 60 nA, pour un laser de 1.3 mW de puissance focalisé sur 0.5 mm^2. Si l'on suit les arguments donnés par Levine[112] et Gundry[114] et la calibration Auger du taux de couverture en Cs par Weber et Peria[115], ce maximum correspond à environ ½ monocouche de césium déposée, et le travail de sortie est voisin de 1.5 eV (point B sur la Figure 4-7). On attend ensuite de perdre entre 10 et 20% du courant avant d'admettre dans l'enceinte une très faible pression d'oxygène, comprise entre 1 et 2 10^{-10} torr. Nous avons trouvé que l'augmentation du courant qui se

produit est très sensible à cette pression d'oxygène, et que, contrairement à Gundry[114], la surface légèrement « surcésiée » juste avant dépôt de l'oxygène n'est pas stable dans le temps. Si l'oxygène est introduit à trop forte dose, le photocourant est perdu immédiatement et il ne peut plus être restauré. Le photocourant augmente jusqu'à atteindre environ le double de la valeur du premier pic (point C sur la Figure 4-7). A ce moment-là, les sources de césium et d'oxygène sont coupées simultanément. Un léger rebond du photocourant se produit alors, puis le photocourant se stabilise. Si l'on tente de poursuivre le cycle de dépôt césium-oxygène, le photocourant est perdu à nouveau et ne peut plus être restauré à sa valeur maximale. En C, la couche dipolaire Cs-O est donc formée de façon optimale. Les atomes d'oxygène sont enterrés dans les sites en creux aménagés par le réarrangement des atomes de silicium en surface, et les atomes de césium sur les sites en piédestal, toujours d'après le modèle structural proposé par Levine[112].

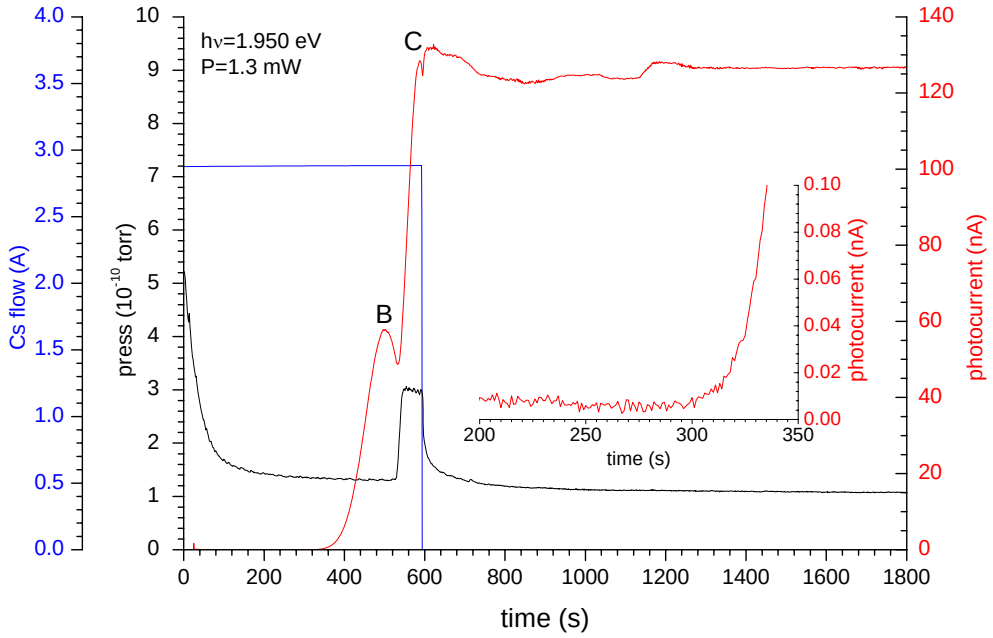


Figure 4-7 : évolution du photocourant durant la procédure de mise en AEN d'une surface de Si(p) <100>. L'excitation se fait avec un laser rouge continu (1.950 eV) d'une puissance de 1.3 mW. Le nombre d'atomes de Cs déposés à la surface est proportionnel au courant traversant le filament de Cs. Le flux de Cs est maintenu constant durant toute l'activation. La diminution initiale de pression correspond à la fin du dégazage produit par le nettoyage de la surface. Pour parvenir à l'AEN, le césium doit être déposé en premier, suivi d'une très faible dose d'oxygène.

En relation avec la Figure 4-7, la figure Figure 4-8 montre la formation de la couche dipolaire de Cs-O, permettant de se placer en AEN.

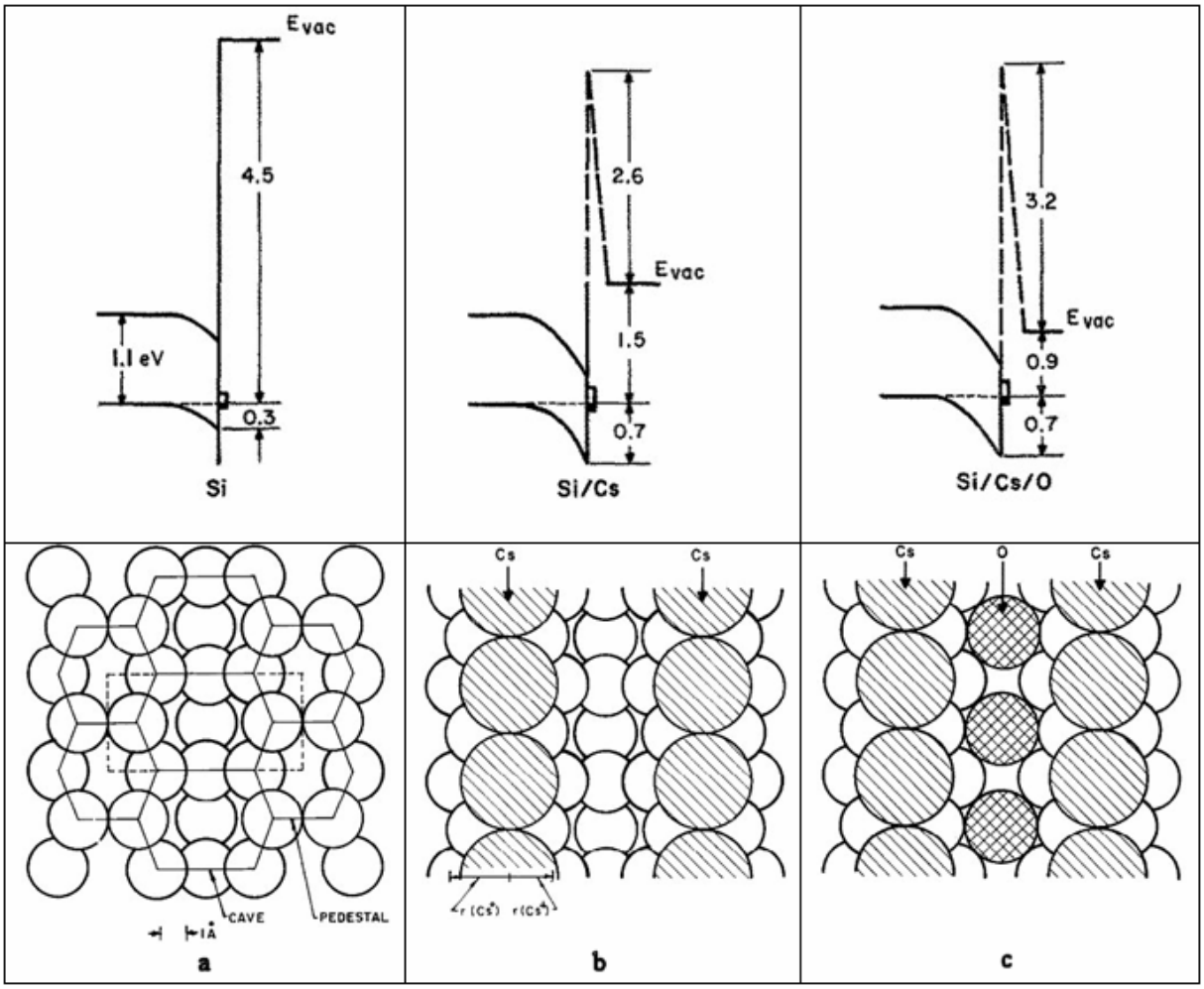


Figure 4-8 : formation d'une couche dipolaire de Cs-O sur une surface de Si 2x1, d'après le modèle structural de Levine[112]. (a) : surface de Si reconstruite 2x1 obtenue après nettoyage sous UHV. (b) : dépôt d'une demi-couche de Cs sur les sites en piédestal. (c) : insertion des atomes d'oxygène sur les sites en creux. Les moments dipolaires césium-oxygène sont ainsi dirigés vers l'extérieur du cristal.

Toute cette phase préliminaire du travail, consistant à optimiser les conditions de chauffage et de dépôt de la couche de césium et d'oxygène, a été conduite dans une enceinte équipée pour mesurer la réponse spectrale des photocathodes, au moyen d'une lampe blanche (modèle Osram) équipée d'un monochromateur (Jobin-Yvon H20-IR). Le seuil d'apparition du photocourant à une énergie d'excitation égale à $E_{g,X}+E_{TO}$ indique que la photocathode est en affinité négative ou nulle (Figure 4-9).

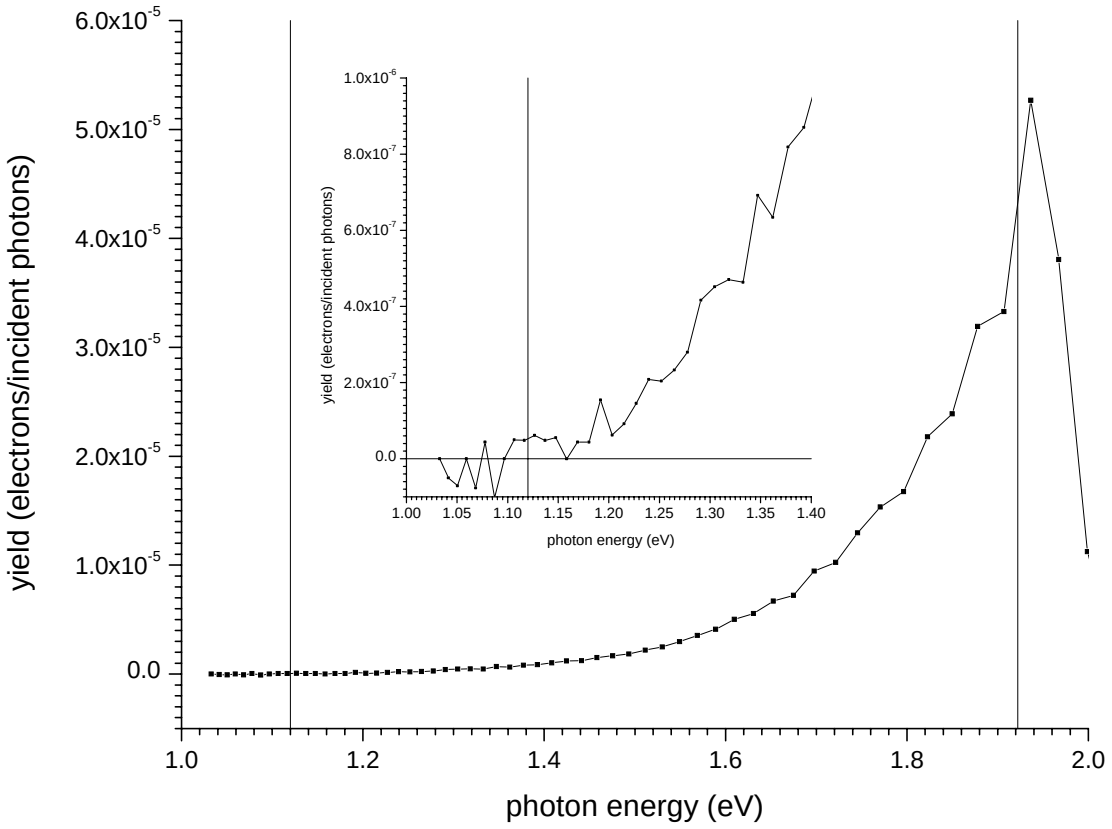


Figure 4-9 : rendement de photo-émission en fonction de l'énergie d'excitation. Le spectre est obtenu en utilisant une lampe blanche, filtrée par un monochromateur Jobin-Yvon H20-IR, muni d'un filtre RG645/2mm (filtre passe bas en énergie). La position du gap (1.12 eV à 300 °K) et la longueur d'onde de coupure du filtre sont représentées par les lignes verticales. L'inset montre que le courant de photo-émission apparaît dès que l'énergie d'excitation atteint la valeur du gap (plus un phonon TO). L'affinité est donc négative ou nulle.

Néanmoins, l'étude de la réponse spectrale ne permet pas de mesurer des affinités électroniques négatives, puisque l'absorption n'a lieu que pour des énergies d'excitation supérieures à la valeur du gap (plus un phonon TO).

4.2.4 Membranes de silicium

Pour l'étude de la photo-émission à basse énergie d'excitation, nous envisageons d'utiliser des membranes de silicium dont l'épaisseur est inférieure à la longueur de diffusion de spin. De

telles membranes ont été obtenues au laboratoire par polissage électrochimique, par Jean-Noël Chazaviel. La Figure 4-10 est une coupe d'une membrane de 5 µm prise au MEB. Mais, pour l'instant, nous n'avons pas eu le temps de tester ces membranes en photo-émission.

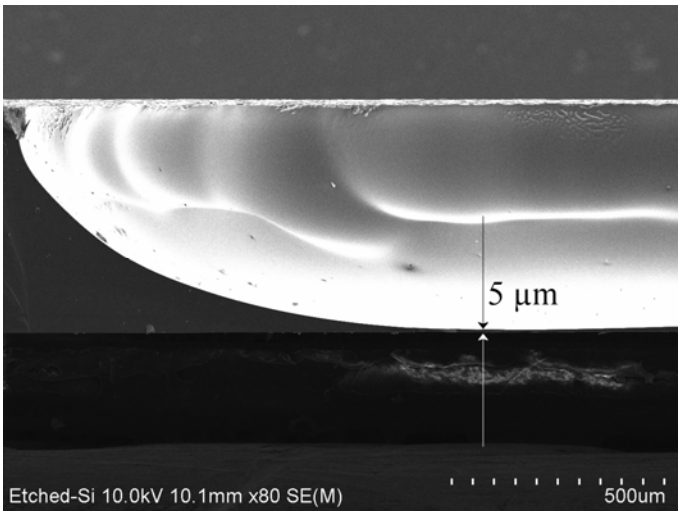


Figure 4-10 : membrane de silicium amincie à 5 µm par voie électrochimique.

4.2.5 Sources de lumière et optiques

Nous avons utilisé les sources de lumière suivantes :

- Raies du laser krypton (eV) : 1.563 ; 1.648 ; 1.832 ; 1.915 ; 2.181 ; 2.409 ; 2.622 ; 2.727 ; 3.534.
- Diode laser UV (eV) : 3.281 ; 3.331
- Diode laser IR (eV) : 1.173 ; 1.203
- Diode laser visible (eV) : 1.952 ; 2.330

Toutes ces sources sont des sources continues. Leur puissance optique varie de quelques mW à plusieurs centaines de mW. Nous avons adapté dans chaque cas la puissance à l'aide de filtres de façon à ce que le courant total émis ne dépasse pas 1 µA, limite au-delà de laquelle les propriétés de focalisation du faisceau peuvent être nettement dégradées. Pour les mesures

de polarisation, nous avons utilisé des lames quart-d'onde et des polariseurs adaptés aux longueurs d'onde étudiées. Dans l'UV, cela est particulièrement important car les indices des axes lents et rapides changent rapidement. La lumière est injectée en incidence normale sur la surface de l'échantillon, à travers le trou percé dans l'armature du rotateur, et la fente d'entrée du rotateur.

4.2.6 Analyse à haute résolution en énergie : le spectromètre à électrons lents

Le spectromètre à électrons (Figure 4-11) permet l'analyse en énergie d'une distribution d'électrons émis dans le vide. Il est composé de deux déflecteurs électrostatiques cylindriques (DEC) à 90°, couplés par une optique de décélération. Il permet l'analyse à haute résolution (20 meV) d'une distribution d'électrons de quelques eV de large avec une transmission uniforme. Ce spectromètre est couplé à une optique de sortie et une optique de transport, permettant d'injecter les électrons dans le détecteur de Mott. La conception, les performances et les conditions d'utilisation du spectromètre et de l'optique électronique sont décrites en détail dans ces références : [116, 117]. Le fonctionnement de toute l'optique électronique est basé exclusivement sur les propriétés de déflexion et de focalisation de champs électrostatiques. En effet, dans une expérience de pompage optique, où l'on s'intéresse aux propriétés de spin des électrons, l'emploi de lentilles ou de déflecteurs magnétiques est complètement prohibé. A cet effet, toute la partie de l'optique électronique fonctionnant à basse énergie est blindée par une enveloppe de μ-métal de 1 mm d'épaisseur. La pénétration de champs magnétiques extérieurs est ainsi inférieure à quelques mG. Nous rappelons ici seulement les points importants du fonctionnement de l'appareil, en particulier pour la sélection en énergie.

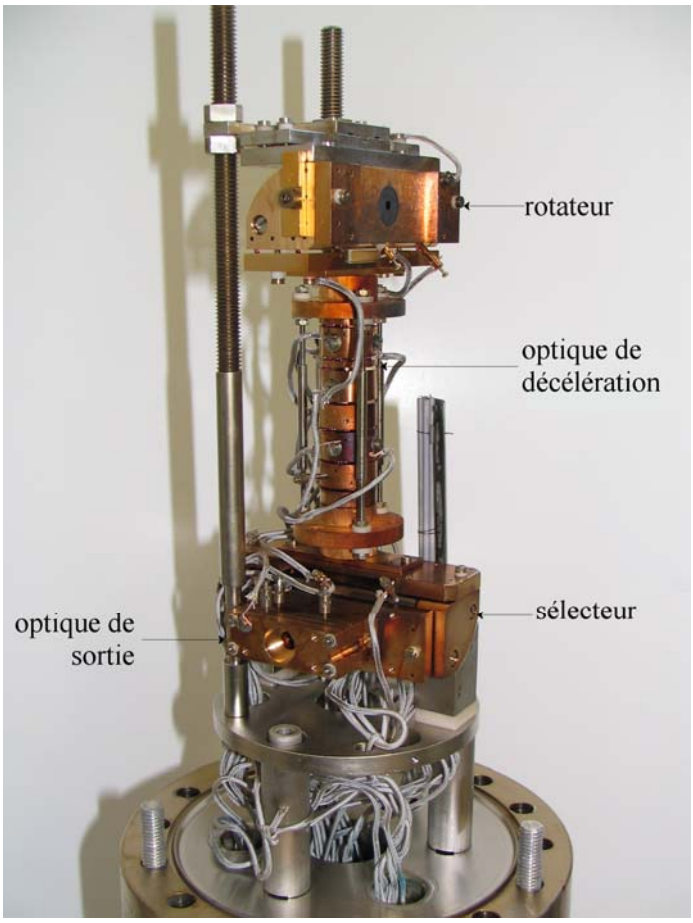
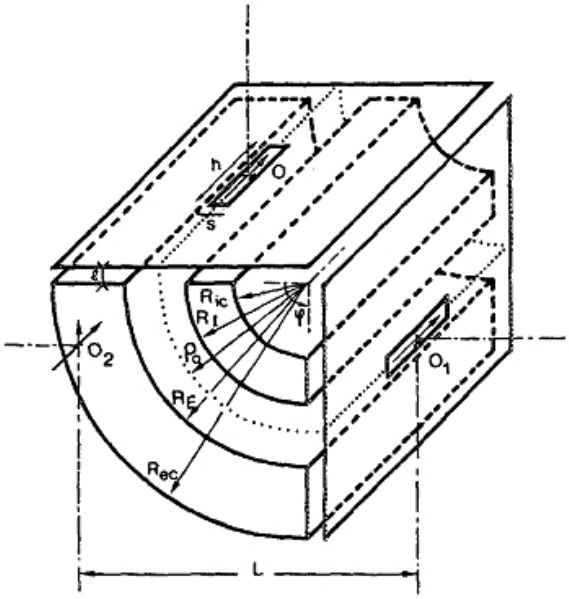


Figure 4-11 : le spectromètre à électrons lents, permettant l'analyse en énergie à haute résolution. Le rotateur, dont la fente d'entrée est circulaire, est situé en haut. Le sélecteur et son optique de sortie sont situés en bas, tournés de 90° par rapport au rotateur. Entre les deux est intercalée une optique de décélération. L'ensemble est blindé contre les champs magnétiques par un cylindre de µ-métal (retiré pour la photo).

4.2.6.1 Fonctionnement du sélecteur

Le sélecteur est un déflecteur électrostatique cylindrique à 90° (Figure 4-12). Il est composé de deux quarts de cylindres concentriques de rayons R_i et R_e portés à des potentiels V_i et V_e. La hauteur des cylindres est grande devant leur rayon, si bien que le champ électrique entre les deux armatures peut être considéré comme radial :

$$V(\rho) = V_i - \frac{V_i - V_e}{\ln\left(\frac{R_e}{R_i}\right)} \ln\left(\frac{\rho}{R_i}\right) \qquad \textbf{4-15}$$



R_i	R_e	ρ_0	s	h	*l*	E_0	$\Delta E/E_0$
10 mm	15 mm	12.25 mm	0.5 mm	3 mm	4.3 mm	0.5 eV	0.04

Figure 4-12 : déflecteur électrostatique cylindrique à 90° (DEC) permettant l'analyse en énergie des électrons à haute résolution, d'après Drouhin[117].

Un faisceau d'électrons monocinétiques d'énergie E_0 entrant avec une vitesse normale au rayon des cylindres décrit une trajectoire circulaire de rayon ρ si la force centrifuge et la force électrostatique s'équilibrent sur toute la trajectoire. Cette condition, appelée **condition d'accord circulaire**, s'écrit en d'autres termes :

$$E_0 = e\frac{V_i - V_e}{2\ln\left(\frac{R_e}{R_i}\right)} \qquad \textbf{4-16}$$

On voit que la valeur du rayon de la trajectoire circulaire n'est pas fixée par cette condition. En pratique, il est commode pour l'utilisateur que l'isopotentielle décrite à l'accord circulaire soit simplement celle du potentiel milieu des deux électrodes :

$$V_A = \frac{V_i + V_e}{2} \qquad \textbf{4-17}$$

Cette valeur est appelée **potentiel d'analyse**. Cela fixe dès lors la valeur du rayon de la trajectoire :

$$\rho_0 = \sqrt{R_i R_e} \qquad \textbf{4-18}$$

En pratique, les cylindres intérieur et extérieur sont des grilles dorées très fines, de haute transparence aux électrons. Les électrons qui ne satisfont pas à la condition d'accord circulaire quittent très vite la trajectoire circulaire, traversent les grilles et sont collectés par des plaques situées en retrait, et dont le potentiel ne perturbe pas la trajectoire des électrons sélectionnés en énergie.

L'énergie totale des électrons est donc, par rapport à un certain potentiel de référence que nous allons préciser :

$$E = E_0 - eV_A + E_{ref} \qquad \textbf{4-19}$$

Toutes les électrodes de l'optique électronique sont recouvertes d'une dorure (l'or est choisi car il est complètement amagnétique et inerte chimiquement, son travail de sortie n'est pas altéré au cours du temps). Une électrode dorée reliée à la masse développe à sa surface un potentiel correspondant au travail de sortie de l'or, soit environ 4.3 eV (cette valeur est en fait assez dispersée dans la littérature, comprise généralement entre 4 et 5 eV) : c'est ce potentiel qui constitue la référence des énergies, que nous appellerons **potentiel zéro**.

Dans le potentiel zéro, E_0-eV_A représente l'énergie cinétique des électrons sélectionnés. Autrement dit, le fonctionnement du sélecteur se résume à **sélectionner en énergie les électrons qui auraient une vitesse nulle dans le potentiel zéro**, et se traduit par l'égalité suivante :

$$V_A = \frac{V_i - V_e}{2\ln\left(\frac{R_e}{R_i}\right)} = \frac{V_i + V_e}{2} \qquad \textbf{4-20}$$

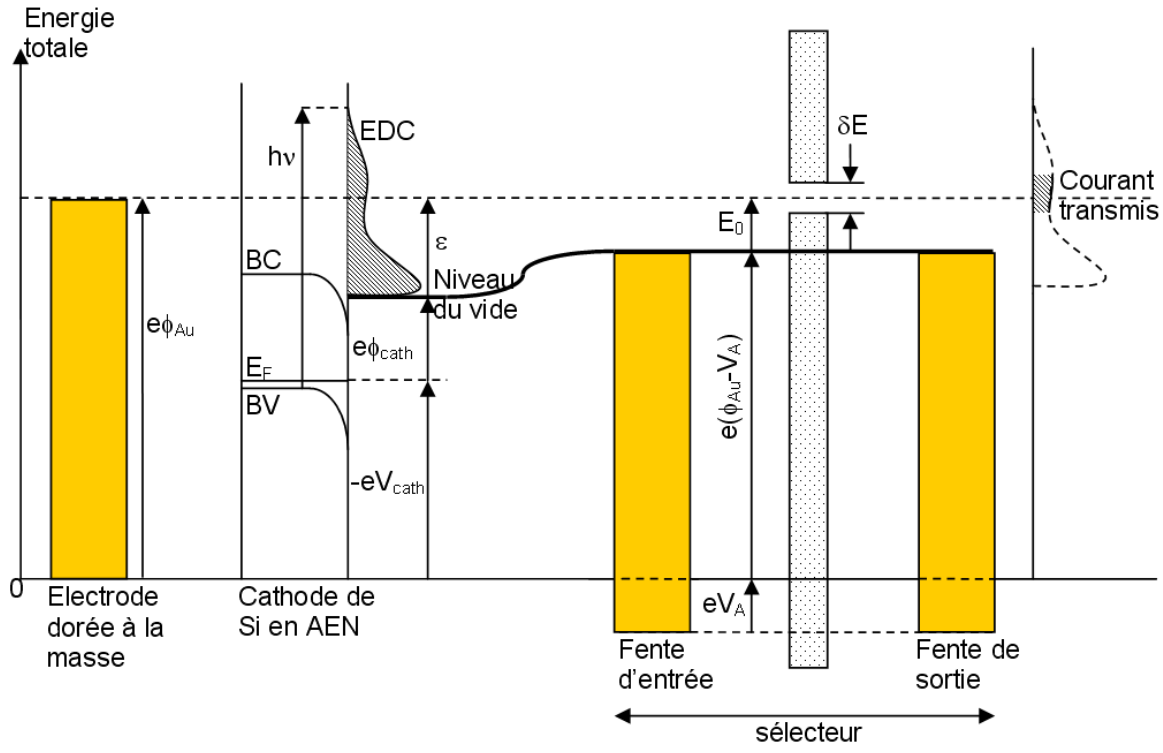


Figure 4-13 : fonctionnement du sélecteur (d'après Houdré[118]). L'énergie de référence est le potentiel au voisinage d'une électrode d'or à la masse. Le sélecteur se comporte comme un filtre passe-bande de largeur δE qui laisse passer les électrons qui ont une énergie cinétique nulle dans le potentiel zéro. EDC : courbe de distribution en énergie des électrons photo-émis.

Pour étudier la distribution en énergie des électrons (Electron Distribution Curve, EDC), il suffit de faire varier le potentiel de la cathode, ce qui présente l'avantage de laisser fixes tous

les autres potentiels, assure une transmission uniforme, et permet de travailler avec une résolution constante. Le potentiel à appliquer pour sélectionner les électrons d'énergie cinétique ε (exprimée en eV) dans le vide est simplement donné par la relation :

$$eV_{cath}(\varepsilon) = \varepsilon + \phi_{cath} - \phi_{Au} \qquad \textbf{4-21}$$

Le courant transmis est mesuré en sortie du sélecteur sur une électrode portée à un potentiel positif d'environ une vingtaine de volts, fournis par une pile afin de limiter au maximum les bruits parasites. Il est également possible d'enregistrer la dérivée de ces EDC en rajoutant au potentiel de la cathode une petite modulation, d'environ 15 mV et 877 Hz de fréquence.

4.2.6.2 Calibration en énergie

Les distributions en énergie sont enregistrées en fonction du potentiel appliqué à la cathode, et la relation 4-21 permet théoriquement de remonter à l'énergie cinétique des électrons émis dans le vide. Cependant, comme le travail de sortie de la cathode peut varier au cours du temps, il est plus intéressant d'étudier les distributions en énergie en fonction de l'énergie cinétique des électrons dans le cristal. Le seuil haute énergie des distributions ne dépend, en revanche, que de paramètres connus (énergie d'excitation, paramètres internes du cristal), et nous verrons (§ 4.3.3.1) qu'il est commode de l'utiliser pour positionner précisément les distributions.

4.2.6.3 Focalisation dans le plan perpendiculaire à l'axe du sélecteur

A une distance *l* du plan d'entrée et du plan de sortie se trouvent des fentes rectangulaires de largeur s et de hauteur h parallèles à l'axe de rotation. La distance *l* peut être choisie pour que la fente d'entrée et la fente de sortie soient conjuguées, et si on les porte au potentiel V_A de l'accord circulaire, le grandissement du système est de -1. Par contre, un DEC ne possède pas de propriété de focalisation suivant l'axe de rotation z. La hauteur des fentes peut être choisie pour limiter la dispersion en énergie liée à la composante de la vitesse des électrons suivant z. Enfin, l'énergie d'analyse E_0 et la largeur des fentes déterminent la résolution du spectromètre. On peut montrer[116] que la fonction d'appareil du spectromètre est une fonction triangulaire, centrée sur la valeur de l'énergie d'analyse, de largeur à mi-hauteur δE donnée par la relation :

$$\delta E = E_0 \frac{s}{\rho_0} \qquad \textbf{4-22}$$

Le spectromètre peut fonctionner jusqu'à une énergie d'accord de 0.5 eV, soit une **résolution de 20 meV.**

L'échantillon étudié est éclairé en incidence normale. L'axe de quantification du spin étant parallèle à la direction de propagation de la lumière, le faisceau d'électrons émis dans le vide est polarisé longitudinalement. Le détecteur de Mott employé n'est sensible qu'à la composante transverse de la polarisation, ce qui nécessite de transformer la polarisation en polarisation transverse. Pour cela, un rotateur est placé devant la cathode, et permet de défléchir la trajectoire des électrons de 90°. Le rotateur n'est rien d'autre qu'un DEC mais fonctionnant à une énergie de $18E_0$, et ne possède donc pas de propriété de sélection en énergie. Les armatures extérieures sont percées d'un trou permettant de laisser passer la

lumière, et la fente d'entrée est remplacée par une fente circulaire, jouant le rôle d'anode. Les axes du rotateur et du sélecteur sont orthogonaux. Cela permet à la fois de conserver une polarisation transverse du faisceau électronique et de limiter la dispersion suivant l'axe de rotation des cylindres (les axes des fentes rectangulaires étant alors orthogonaux).

4.2.6.4 Optique de décélération

L'image du point émissif de la cathode formée sur la fente de sortie du rotateur est reprise par une série de lentilles électrostatiques qui permettent d'en faire une image sur la fente d'entrée du sélecteur, après réduction de l'énergie d'un facteur 18. Le grandissement angulaire de cette optique est de -1. Deux jeux de déflecteurs sont insérés entre les lentilles pour permettre de corriger légèrement la trajectoire des électrons. Deux diaphragmes sont également insérés pour réduire la divergence angulaire du faisceau et assurer une bonne collimation dans le sélecteur. Le lecteur intéressé par l'optique électronique trouvera une très bonne introduction à ce sujet dans cet ouvrage : *Building scientific apparatus, a practical guide to design and construction*[119].

4.2.6.5 Optique de sortie et de transport

Le spectromètre est couplé à une optique de sortie suivie d'une optique de transport, qui permet d'accélérer les électrons à très basse énergie vers le détecteur de Mott, fonctionnant typiquement entre 30 keV et 100 keV. L'optique de sortie est faite de 5 lentilles circulaires d'ouverture fonctionnant à basse énergie, suivies d'un premier jeu de déflecteurs. L'optique de transport fonctionne à haute énergie et se compose d'une première lentille d'accélération.

Cette électrode se comporte comme une cage de Faraday permettant de collecter les électrons lorsque l'électrode suivante, appelée « fin de l'optique proportionnelle », est portée à un potentiel négatif. Lorsque le faisceau est transmis vers le détecteur de Mott, cette électrode est portée à un potentiel positif proportionnel au potentiel d'analyse du sélecteur. Les électrodes suivantes fonctionnent autour de 1 keV, et leurs potentiels sont indépendants de l'analyse en énergie. Elles forment un ensemble de 2 lentilles Einzel entre lesquelles est inséré un dernier jeu de déflecteurs, et permettent d'injecter les électrons vers le détecteur de Mott à travers un diaphragme circulaire qui joue aussi le rôle de lentille de focalisation.

Enfin, l'optique de transport est équipée d'une bobine située au niveau de la dernière électrode, permettant d'appliquer un champ magnétique parallèle à la direction de propagation des électrons. Ce champ permet de renverser l'orientation de la polarisation sans défléchir le faisceau, juste avant injection dans le détecteur de Mott.

4.2.7 Analyse résolue en spin : le détecteur de Mott

4.2.7.1 Principe de fonctionnement

Le détecteur de Mott est un appareil couramment utilisé dans les expériences de polarimétrie électronique. Il fonctionne sur le principe de la diffusion dépendant du spin qui tire son origine de l'interaction spin-orbite. Le couplage spin-orbite est un effet relativiste qui couple le moment orbital **L** de l'électron à son spin **S**. Lorsqu'un électron se déplace dans le champ électrique d'un atome, il perçoit, dans son propre référentiel, un champ magnétique qui fait précesser son spin. Dans le cas d'un potentiel central, l'énergie de ce couplage peut être mise sous la forme (§ 1.3.2.4) :

$$H_{so} = \frac{-e}{2m_0^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{L}.\mathbf{S} \qquad \textbf{4-23}$$

Les détecteurs de Mott emploient le plus souvent une feuille d'or portée à haut potentiel, avec laquelle le faisceau d'électrons entre en collision. Le signe de cette interaction dépend à la fois de **L** et de **S**, et l'effet du couplage spin-orbite peut donc être attractif ou répulsif. Le nombre d'électrons diffusés « à gauche » ou « à droite » (Figure 4-14) dans une direction (θ,φ) peut se mettre sous la forme[120] :

$$\begin{cases} N_g(\theta,\phi) \propto 1 + S(\theta,\phi)\mathbf{P}.\mathbf{n} \\ N_d(\theta,\phi) \propto 1 - S(\theta,\phi)\mathbf{P}.\mathbf{n} \end{cases} \qquad \textbf{4-24}$$

où **n** est le vecteur orthogonal au plan de diffusion, et **P** est le vecteur polarisation du faisceau incident. Le facteur $S(\theta,\phi)$, ou **fonction de Sherman,** est un facteur variant entre -1 et 1. La polarisation du faisceau peut être mesurée en plaçant des compteurs d'électrons de façon symétrique dans un plan perpendiculaire à la direction de polarisation du faisceau incident. On mesure alors :

$$A(\theta) = \frac{N_g(\theta) - N_d(\theta)}{N_g(\theta) + N_d(\theta)} = S(\theta)P \qquad \textbf{4-25}$$

Pour un faisceau 100% polarisé, l'asymétrie est égale à S. La fonction de Sherman traduit donc la **sélectivité** en spin. Dans le cas théorique d'une diffusion purement élastique, elle ne dépend que de la tension accélératrice et de l'angle de diffusion. Dans une expérience réelle, une calibration (§ 4.2.7.3) doit être effectuée pour connaître sa valeur effective.

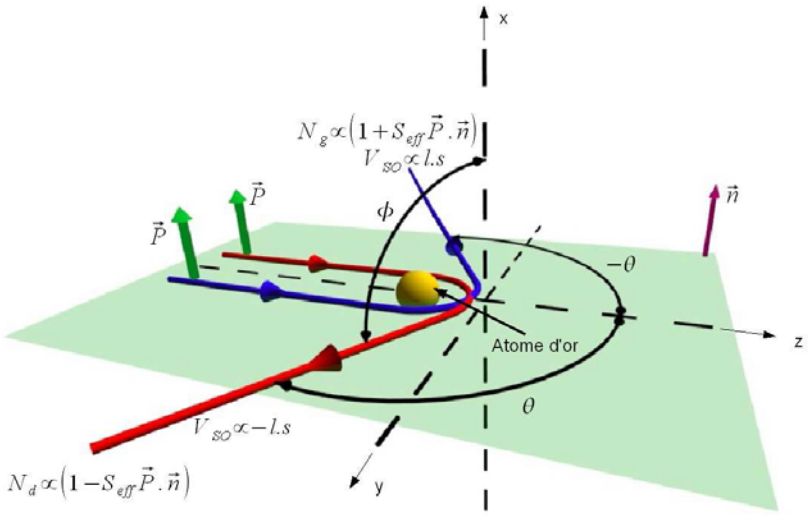


Figure 4-14 : principe de la diffusion dépendant du spin, d'après Joly[121]. La polarisation du faisceau incident est déterminée en mesurant le nombre d'électrons diffusés dans des directions symétriques. Le détecteur de Mott est caractérisé par la fonction de Sherman effective, S_{eff}, qui exprime la sélectivité en spin. Dans cette géométrie, on ne mesure que la composante de la polarisation perpendiculaire au plan de diffusion.

4.2.7.2 Design et instrumentation

Le détecteur de Mott que nous utilisons est constitué d'un cylindre vertical (D) et d'une feuille d'or (C) portés à très haute tension, typiquement entre 30 et 100 keV. Il est représenté en coupe horizontale sur la Figure 4-15. Sa conception et ses caractéristiques de fonctionnement sont décrites par Campbell[122]. Le faisceau d'électrons est envoyé en incidence normale sur la feuille d'or, et les électrons diffusés sont détectés par deux channeltrons situés à ±120°, angle pour lequel la fonction de Sherman théorique est maximale. Les channeltrons sont équipés de cylindres (E) jouant le rôle de filtres en énergie. La tension de retard, notée V_b dans la suite, est la différence de potentiel entre le potentiel des cylindres et le potentiel de la cathode. L'application d'un potentiel de retard permet de sélectionner les électrons diffusés élastiquement.

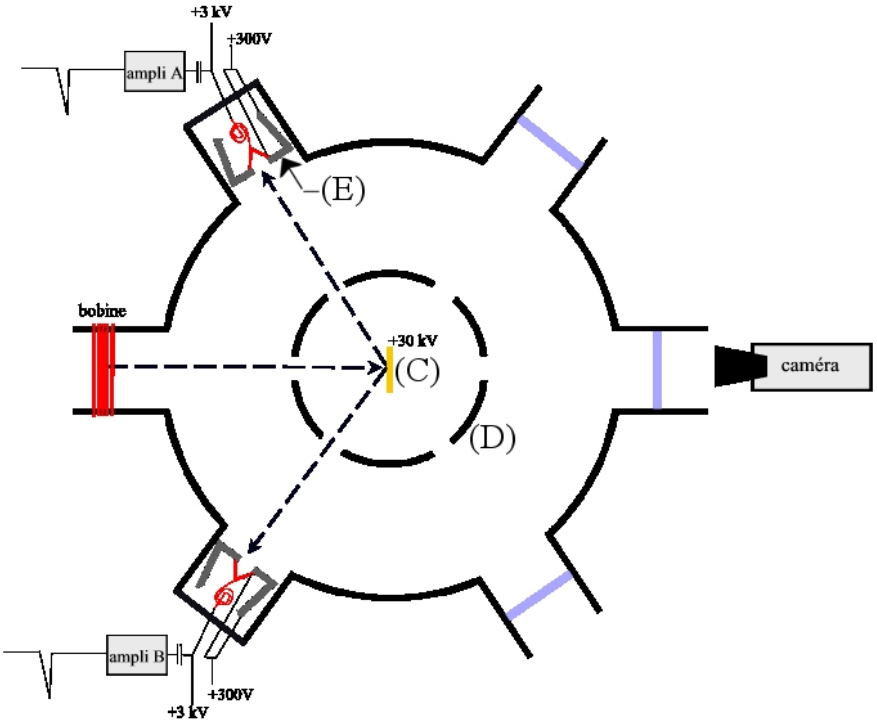


Figure 4-15 : détecteur de Mott. Le cylindre intérieur (D) et la feuille d'or (C) sont portés à 30 kV. L'enveloppe extérieure est à la masse. Deux channeltrons, A et B, situés à ±120° par rapport à la direction incidente permettent de compter le nombre d'électrons diffusés. Une caméra située à l'arrière permet de visualiser l'impact du faisceau incident sur un écran fluorescent. Une bobine située en entrée permet de renverser l'orientation de la polarisation incidente.

La feuille d'or, montée sur une translation verticale, peut être remplacée par un écran phosphorescent qui permet de vérifier la focalisation et l'alignement du faisceau, grâce à une caméra montée à l'arrière du détecteur (Figure 4-16) :

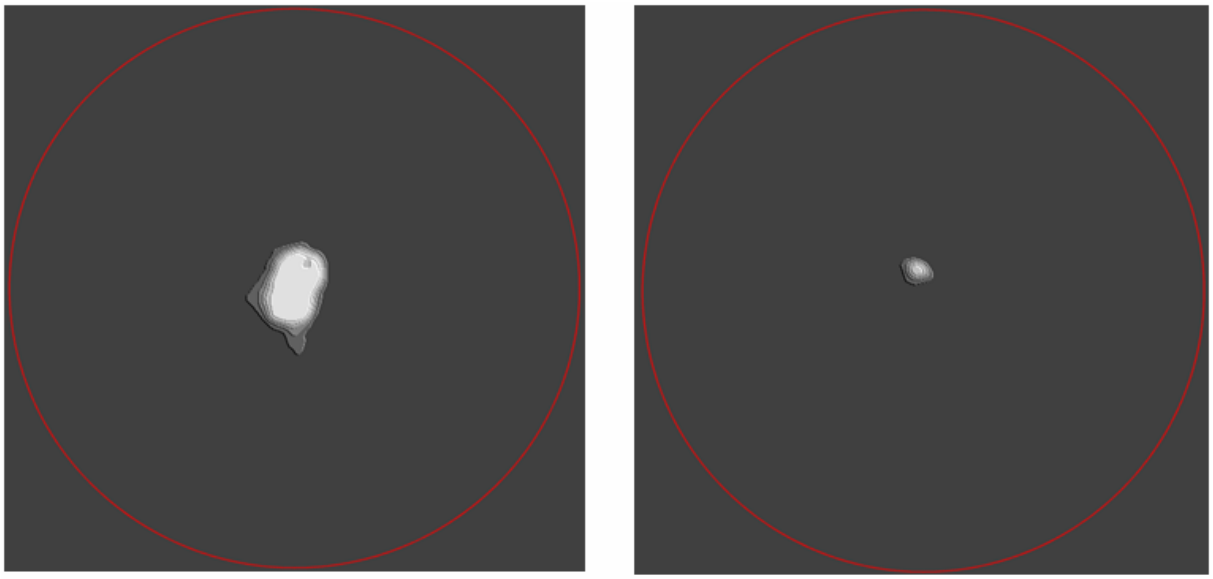


Figure 4-16 : visualisation du spot sur l'écran fluorescent. Il est possible d'obtenir un spot très bien focalisé, avec un faisceau incident de quelques dizaines de pA (soit quelques 10^7 électrons/s). L'écran est fait d'une poudre fluorescente de ZnS déposée sur du verre ITO. La taille réelle du cercle rouge est de 8 mm.

Pour minimiser les sources d'asymétries instrumentales, il est important que les channeltrons soient « matchés » en résistance, afin de posséder des gains semblables. Les channeltrons sont des multiplicateurs d'électrons. L'impact d'un électron provoque en sortie un pulse électrique de quelques mV d'amplitude, pulse qui est amplifié, puis traité par une chaîne d'acquisition et de comptage.

4.2.7.3 Calibration en spin

La fonction de Sherman effective dépend, à tension accélératrice et angle de diffusion donnés, de l'épaisseur de la feuille d'or et du potentiel de retard. Plus la feuille d'or est épaisse, plus le nombre d'électrons inélastiques est important. Le potentiel de retard permet de filtrer les

électrons qui ont perdu une énergie supérieure à eV_b. Pour connaître la fonction de Sherman effective, il est nécessaire de procéder à une calibration.

La calibration du détecteur de Mott a été faite en utilisant la procédure décrite par Campbell[122][12] à l'aide d'une photocathode de GaAs mise en affinité électronique négative. Les photocathodes de GaAs sous lumière polarisée circulairement sont des sources d'électrons fortement polarisés, jusqu'à 30% à 300 °K, avec une énergie d'excitation de 1.96 eV [104]. La méthode consiste à mesurer l'asymétrie en fonction du potentiel de retard. L'extrapolation à un potentiel de retard nul permet d'estimer l'asymétrie de diffusion des électrons élastiques. Dans ce cas, la fonction de Sherman peut être prise égale à sa valeur théorique, calculée pour le cas d'un seul choc élastique. Une autre méthode, moins commode à mettre en place, consiste à mesurer l'asymétrie en fonction de l'épaisseur de la feuille d'or utilisée. L'extrapolation à épaisseur nulle donne accès de nouveau à l'asymétrie de diffusion des électrons diffusés élastiquement. Les auteurs montrent que pour ce type de détecteur, les deux méthodes sont équivalentes. La Figure 4-17 montre la calibration que nous avons effectuée avec une tension d'accélération de 30 kV et une feuille d'or de 1 µm d'épaisseur[13]. Les asymétries sont mesurées ici avec une précision de $\pm 2.10^{-3}$, suivant la méthode décrite au § 4.2.7.4.

---

[12] NB : dans cet article, la figure 1 comporte une erreur : c'est $-S_{th}$ qui est représentée, et non pas S_{th}.

[13] Cette épaisseur est relativement importante. Toutefois, Dunning *et al.* (Dunning, F.B., F.C. Tang, and G.K. Walters, *Use of Thick Gold Foils in Retarding-Potential Mott Polarimeters.* Review of Scientific Instruments, 1987. **58**(11): p. 2195-2196) ont montré que l'emploi de feuilles d'or épaisses ne dégrade pas les performances du détecteur de Mott. Pour une feuille d'or de 25 µm, un potentiel de retard de 300 V, et une tension d'accélération de 50 keV, les auteurs évaluent la fonction de Sherman à S_{eff}=0.25, sans préciser son signe.

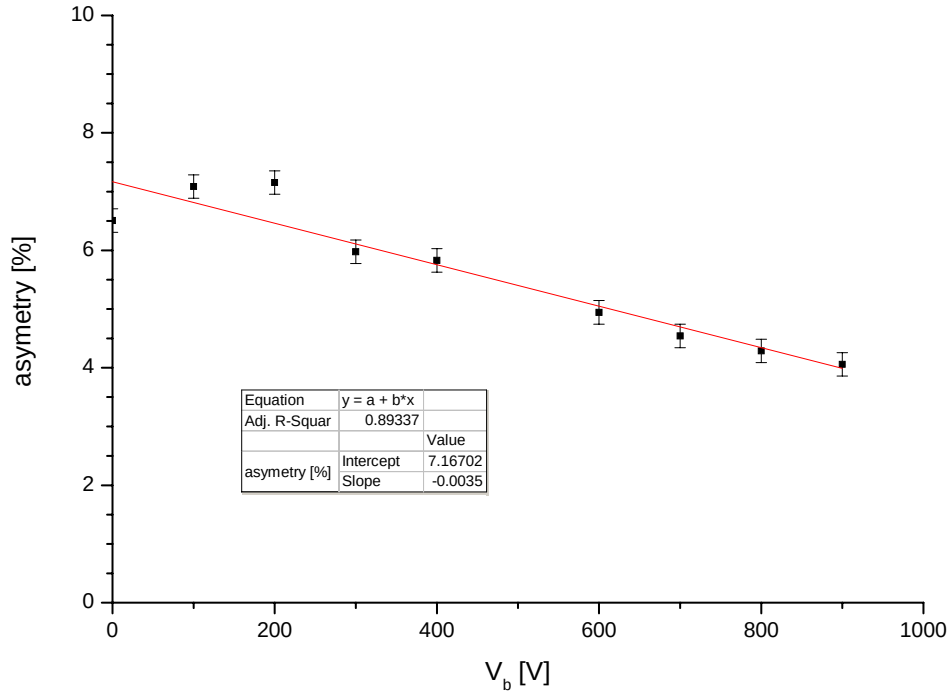


Figure 4-17 : calibration du détecteur de Mott à l'aide d'une cathode de GaAs, pour une tension d'accélération de 30 keV et une épaisseur de feuille d'or de 1 µm. A tension de retard nulle (V_b=0), la fonction de Sherman peut être prise égale à sa valeur théorique, soit S_{th}(30 kV)=-0.33.

L'extrapolation de l'asymétrie à un potentiel de retard nul donne une valeur de A_0=0.072. La fonction de Sherman théorique à 30 kV est, d'après les tables calculées par Holzwarth[123], S_{th}(30 kV)=-0.330, ce qui permet de remonter à la valeur de la polarisation du faisceau incident : $P=A_0/S_{th}$=-0.217, valeur tout à fait en accord avec la polarisation attendue pour une photocathode de GaAs en affinité électronique négative, à température ambiante, sous excitation de 1.96 eV, éclairée en lumière σ^+.

Pour les spectres de polarisation présentés ici pour le silicium, nous nous sommes placés à un potentiel de retard de 300 V. La calibration réalisée permet d'estimer dans ces conditions l'asymétrie à A=0.061, et d'en déduire la fonction de Sherman effective dans nos conditions de travail (30 kV, V_b=300 V, feuille d'or de 1 µm) : **S_{eff}=-0.281**.

A titre de vérification, nous avons réalisé une deuxième calibration, avec l'échantillon de silicium étudié (Figure 4-18) :

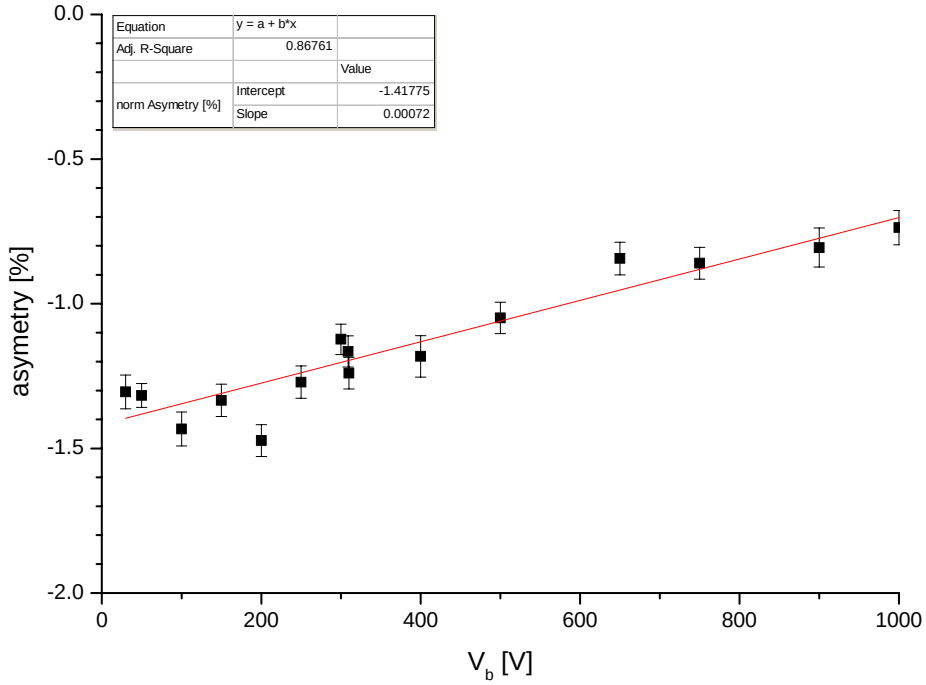


Figure 4-18 : calibration du détecteur de Mott avec l'échantillon de silicium étudié, pour une tension d'accélération de 30 kV et une épaisseur de feuille d'or de 1 µm. A V_b=0, la fonction de Sherman peut être prise égale à sa valeur théorique, soit S_{th}(30 kV)=-0.33. L'asymétrie mesurée est celle des électrons thermalisés, pour une énergie d'excitation de 3.281 eV, en lumière σ^+, à température ambiante.

Avec la même procédure d'extrapolation, nous déduisons une fonction de Sherman effective de $\mathbf{S_{eff}=-0.280}$, en excellent accord avec la détermination précédente. La raison de cette vérification est qu'entre les deux calibrations, les channeltrons ont été changés (à cause d'une panne). De plus, les conditions d'injection du faisceau d'électrons dans le détecteur de Mott sont aussi certainement différentes d'une expérience à l'autre. Le fait de retrouver dans les deux cas une fonction de Sherman identique valide la procédure de renormalisation des asymétries expliquée ci-dessous (§ 4.2.7.4).

4.2.7.4 Mesure d'une asymétrie en pratique

Nous avons évoqué au § 3.2.4 le problème des asymétries instrumentales. Dans une expérience de polarimétrie, les principales sources d'asymétrie proviennent du désalignement du faisceau incident. Pour un faisceau non polarisé, le nombre d'électrons détectés à gauche (compteur A) et à droite (compteur B) doit être le même. Le rapport $\delta = \frac{\pi_A}{\pi_B}$ caractérise l'asymétrie instrumentale. Lorsque l'échantillon est éclairé en lumière linéaire, sa valeur doit être proche de 1, et l'asymétrie instrumentale, proche de 0. Les réglages de l'optique de transport ne permettent pas de corriger complètement l'alignement du faisceau, et expérimentalement, une asymétrie instrumentale, parfois de quelques pour cent, est présente. Il est possible d'éliminer artificiellement cette asymétrie en définissant les grandeurs suivantes, avec des notations évidentes.

$$A^{+} = \frac{\sigma_A^{+} - \sigma_B^{+}}{\sigma_A^{+} + \sigma_B^{+}} \; ; \; A^{-} = \frac{\sigma_A^{-} - \sigma_B^{-}}{\sigma_A^{-} + \sigma_B^{-}} \; ; \; A_{\pi^{(1)}} = \frac{\pi_A^{(1)} - \pi_B^{(1)}}{\pi_A^{(1)} + \pi_B^{(1)}} \; ; \; A_{\pi^{(2)}} = \frac{\pi_A^{(2)} - \pi_B^{(2)}}{\pi_A^{(2)} + \pi_B^{(2)}}$$

$$A_n^{+} = \frac{\frac{\sigma_A^{+}}{\pi_A^{(1)}} - \frac{\sigma_B^{+}}{\pi_B^{(1)}}}{\frac{\sigma_A^{+}}{\pi_A^{(1)}} + \frac{\sigma_B^{+}}{\pi_B^{(1)}}} \; ; \; A_n^{-} = \frac{\frac{\sigma_A^{-}}{\pi_A^{(2)}} - \frac{\sigma_B^{-}}{\pi_B^{(2)}}}{\frac{\sigma_A^{-}}{\pi_A^{(2)}} + \frac{\sigma_B^{-}}{\pi_B^{(2)}}} \; ; A_n = \frac{A_n^{+} - A_n^{-}}{2} \qquad \textbf{4-26}$$

Les indices (1) et (2) utilisés pour la mesure en π correspondent aux deux positions de la lame quart-d'onde en position verticale pour laisser passer le faisceau polarisé linéairement (Figure 4-19). Les grandeurs normalisées, accompagnées de l'indice « n », sont des grandeurs corrigées de l'asymétrie instrumentale. Dans ces conditions, il est possible, connaissant S_{eff}, de déterminer la polarisation du faisceau incident :

$$P_n = S_{eff} A_n \qquad \textbf{4-27}$$

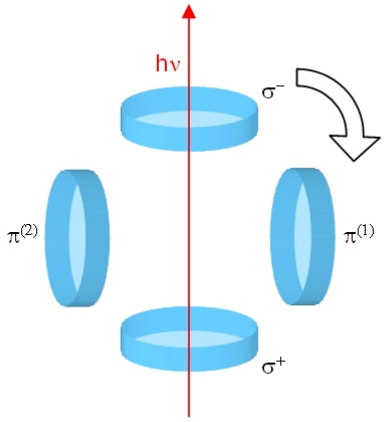


Figure 4-19 : la lame quart-d'onde est montée de façon ex-centré sur un axe (perpendiculaire au plan de la figure) pour créer les 3 états de polarisation de la lumière σ^-, π et σ^+.

Chacune de ces grandeurs, notée X de façon générale, est accompagnée d'un indice i, correspondant au numéro du cycle : X_i. Pour chaque X, on définit une valeur moyenne et une erreur standard :

$$\overline{X} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} X_i \qquad \textbf{4-28}$$

$$STD(X) = \sqrt{\frac{\overline{X^2} - \overline{X}^2}{N}} \qquad \textbf{4-29}$$

Par la suite, on notera seulement X les valeurs mesurées, étant entendu qu'elles correspondent à des moyennes calculées comme précédemment. Les mesures sont faites par accumulation. On s'attend à mesurer des polarisations de l'ordre de quelques 10^{-2}. Si l'on souhaite une erreur sur la mesure inférieure à 10^{-3} par exemple, cela requiert de faire une statistique sur environ 10^6 électrons. Lorsqu'on travaille à une résolution de 20 meV, comme nous l'avons fait pour l'analyse en énergie des distributions d'électrons photo-émis, le maximum de courant récolté sur la cage de Faraday (maximum de l'EDC) est de l'ordre de quelques 100 pA, soit 10^8 électrons par seconde (e^-/s). Pour une feuille d'or de 1 µm, à 30 kV, la section efficace de diffusion est de l'ordre de 10^{-6}, ce qui correspond à 100 e^-/s diffusés. Une

mesure de la polarisation dans ces conditions est envisageable mais elle est limitée à la partie basse énergie du spectre de photo-émission. Nous avons donc choisi de perdre en résolution, et de travailler à 40 meV, ou même 80 meV dans le domaine de l'UV (dans cette gamme d'énergie, le rendement de photo-émission est très important, mais le courant total est réparti sur toute la largeur —quelques eV— de la distribution), pour pouvoir explorer tout le spectre de polarisation. Il était en effet plus intéressant d'aborder le problème en essayant de trouver un comportement général de la polarisation plutôt que de s'attacher à sa structure détaillée. Dans ces conditions, les premiers points des spectres de polarisation sont pris près du maximum de l'EDC, et sont relativement rapides à acquérir car typiquement, les channeltrons peuvent compter jusqu'à quelques 10^4 e^-/s sans être saturés. Lorsqu'on explore la polarisation des électrons chauds, le nombre d'électrons diminue très rapidement. Sur le seuil haute énergie, il devient typiquement de l'ordre de quelques dizaines par seconde. Mesurer une polarisation dans ces conditions requiert donc des temps très longs, de l'ordre de la dizaine d'heures ! La mesure d'un spectre complet de polarisation peut ainsi prendre jusqu'à quelques jours. L'excellente stabilité de nos photocathodes joue alors tout son rôle.

4.3 Résultats

Les résultats présentés ici sont organisés en deux parties. La première partie est une étude spectroscopique à haute résolution de la distribution en énergie des électrons émis d'une photocathode en silicium en affinité négative. La deuxième partie présente l'étude en polarisation de ces distributions.

Rappel : tous les résultats contenus dans cette partie concernent le même échantillon de silicium : SiA76, échantillon de type p, N_A=3-8 10^{18} cm^{-3}, orienté <100>.

4.3.1 Cathode en affinité négative dans l'IR

L'étude des conditions d'activation de cathodes en silicium (§ 4.2.3.4) nous a montré qu'il était possible d'abaisser le niveau du vide jusqu'à une valeur proche du niveau de la bande de conduction dans le solide. En réalité, l'enregistrement de la distribution en énergie à 20 meV de résolution montre clairement que l'affinité obtenue peut être largement négative. Pour une énergie d'excitation de 1.173 eV, soit quasiment résonnante avec $E_{g,X}+E_{TO}$ (énergie minimale requise pour effectuer une transition indirecte avec émission de phonon TO entre le sommet de la bande de valence et le bas de la bande de conduction), la Figure 4-20 montre que tous les électrons sont émis au-dessous du bas de la bande de conduction dans le solide. L'affinité électronique apparente est négative d'environ 300 meV.

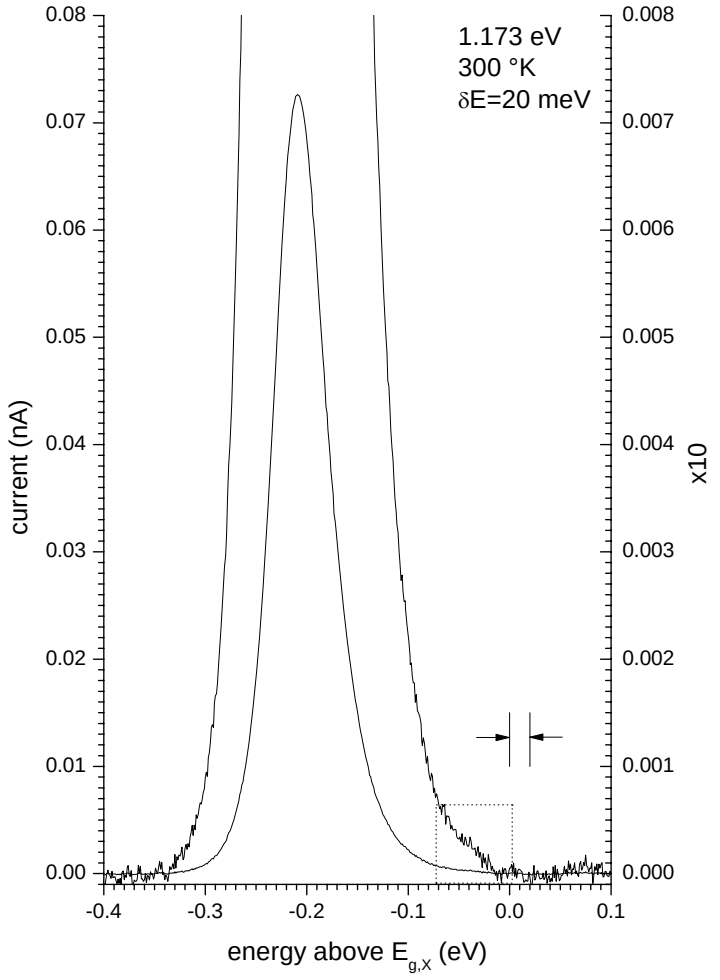


Figure 4-20 : EDC à température ambiante, 20 meV de résolution, pour une énergie d'excitation de 1.173 eV. Tous les électrons sont émis au-dessous du bas de la bande de conduction dans le solide. Une affinité électronique apparente de -300 meV est obtenue. La zone encadrée en pointillé présente une structure qui est expliquée au § 4.3.3.2.1.

Les électrons sont créés avec très peu d'énergie en bas de la vallée X, et perdent toute leur énergie dans la courbure de bande. Ce résultat est particulièrement novateur. D'une part, c'est la première fois que l'on montre clairement qu'une affinité très négative peut être obtenue sur Si(p) orienté <100>. D'autre part, il devient possible, en conditions de pompage optique, de déterminer la polarisation de ces électrons en fonction de leur énergie.

La deuxième particularité de ces photocathodes est leur excellente stabilité en fonction de la température. La Figure 4-21 montre une série d'EDC prises en abaissant la température de

l'échantillon. Le fait que le seuil basse énergie reste insensible à la température montre que le niveau du vide n'est pas dégradé par l'adsorption de gaz résiduels à la surface (cryopompage). Cela est dû à l'excellente qualité de vide qui règne dans l'enceinte (quelques 10^{-11} torr). La diminution du courant n'est donc due qu'à l'augmentation du gap $E_{g,X}$.

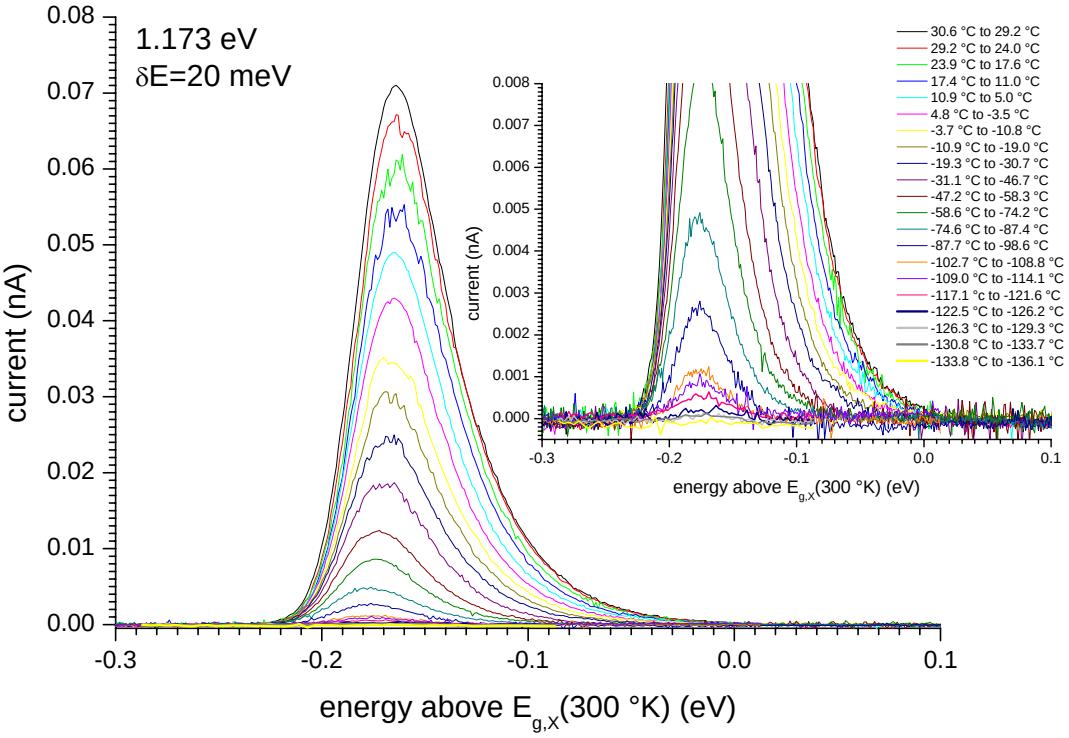


Figure 4-21 : stabilité du niveau du vide en fonction de la température. La diminution du courant n'est due qu'à l'augmentation du gap. Le bruit sur le signal mesuré est relativement élevé : ceci est dû à l'utilisation d'une bande passante relativement large (environ 1.6 kHz) nécessaire pour pouvoir suivre la descente en température qui s'effectue rapidement.

4.3.2 Rendement quantique

La Figure 4-22 montre l'évolution du rendement quantique des photocathodes de silicium en fonction de l'énergie d'excitation à 300 °K et 120 °K. La figure est construite en rassemblant

les données obtenues après différentes activations de la même cathode, et n'a pas vocation à être quantitative.

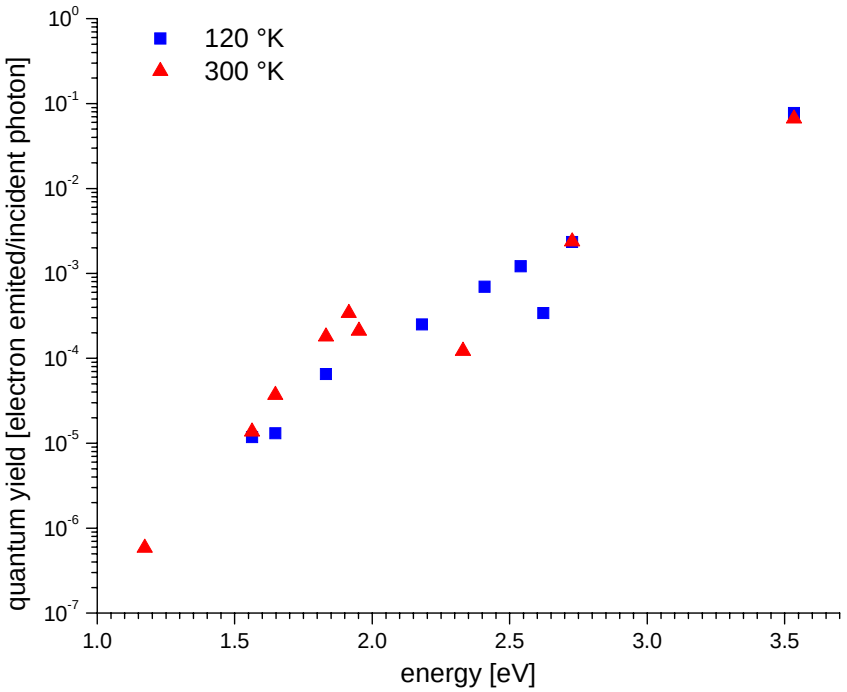


Figure 4-22 : rendement quantique en fonction de l'énergie d'excitation de cathodes de silicium à température ambiante et basse température. Données rassemblées à partir de l'ensemble des expériences.

Notons cependant que ces valeurs sont sensiblement inférieures à celles de Martinelli[124], notamment à basse énergie d'excitation. Pour des énergies d'excitation proches du gap indirect, le rendement est de l'ordre de 10^{-6}, alors que pour des énergies d'excitation proche du gap direct, le rendement atteint des valeurs de l'ordre de 10^{-1}. Ainsi, dans l'UV, des courants de l'ordre de plusieurs microampères sont facilement obtenus avec seulement quelques dizaines de microwatts de puissance optique. Cela est un avantage notable de la méthode de photo-émission sur la photoluminescence, puisque même proche du gap fondamental, les rendements quantiques sont suffisants pour ne pas nécessiter de puissance optique élevée.

4.3.3 Courbes de distribution en énergie à haute résolution

4.3.3.1 Calibration en énergie

Le seuil haute énergie des spectres et de leurs dérivées est fourni par les électrons excités à partir du haut de la bande de valence, vers la bande de conduction, et qui sont émis dans le vide sans avoir perdu d'énergie. Dans le régime des transitions indirectes, nous avons vu que la conservation de l'énergie est assurée par l'émission d'un phonon TO (§ 1.6.1). L'énergie cinétique maximale de ces électrons dans le cristal est donc simplement :

$$\varepsilon_{max} = h\nu - E_{g,i} - E_{TO} \qquad i = X, L \tag{4-30}$$

La courbure de bande de la bande de valence n'intervient pas, et ces points sont alignés sur une droite de pente 1 en fonction de l'énergie d'excitation.

Dans le régime des transitions directes, en revanche, les transitions sont verticales entre bandes de valence et bandes de conduction, et la conservation de l'énergie s'écrit :

$$\varepsilon_c(\mathbf{k}_c) - \varepsilon_v(\mathbf{k}_v) = h\nu - E_{g,\Gamma} \tag{4-31}$$

Comme l'impulsion est aussi conservée (transition verticale), $\mathbf{k}_c=\mathbf{k}_v=\mathbf{k}$. Dans l'approximation de bandes paraboliques, on peut écrire :

$$\varepsilon_c(\mathbf{k}) - \varepsilon_v(\mathbf{k}) = \frac{\hbar\mathbf{k}^2}{2}\left(\frac{1}{m_c} - \frac{1}{m_v}\right), \tag{4-32}$$

avec des notations évidentes.

Les électrons les plus énergétiques dans le cristal possèdent donc l'énergie cinétique :

$$\varepsilon_{max} = (h\nu - E_{g,\Gamma})\frac{m_v}{m_v - m_c} \tag{4-33}$$

Si les courbures de bandes sont différentes, cette relation définit un point de création unique dans la bande de conduction. En revanche, si les courbures de bande sont identiques, les

électrons peuvent être créés dans toute la région de la zone de Brillouin où les bandes sont parallèles, si l'énergie d'excitation est exactement celle de la bande interdite.

Si la masse effective des trous est expérimentalement bien connue (partie 1.3.3.1), le gap direct et les masses effectives des électrons dans les bandes de conduction le sont beaucoup moins. Cela pose une difficulté pour le positionnement des spectres pris à haute énergie d'excitation. Le plus raisonnable est alors d'utiliser la position des structures fixes en fonction de l'énergie d'excitation, donc reliées à la structure de bandes. Ces structures apparaissent nettement mieux sur les dérivées, et le point d'alignement est marqué par une flèche verticale (Figure 4-24 et Figure 4-26). En faisant cela, le point de création haute énergie à 3.534 eV semble s'aligner sur les points de création haute énergie pour les autres énergies d'excitation. Si l'on prend comme masse moyenne des trous lourds m_v=-0.537m_0 [53] et comme valeur du gap direct 3.3 eV, cela donne une masse effective des électrons dans la bande de conduction Γ_8^- de m_c=0.18m_0. Cette valeur ne semble pas déraisonnable si on la compare à la courbure de bande de la bande de valence Γ_7^+, qui est de 0.23m_0 sur le diagramme de Richard[55].

4.3.3.2 Analyse spectroscopique

L'analyse des structures se fait par énergie d'excitation croissante. En augmentant l'énergie d'excitation, on sonde progressivement les états initiaux et finaux accessibles, et les transitions excitées donnent lieu à des structures dans la distribution en énergie des électrons. Ces structures sont en général mieux visibles sur les dérivées des spectres. Les structures qui ne dépendent pas de l'énergie d'excitation sont dues à des points particuliers de la structure de bandes. Les autres structures présentent une dépendance en énergie qui est affectée par la nature de la transition (directe ou indirecte) et par la dispersion des bandes.

Les Figure 4-23 et Figure 4-24 présentent l'ensemble des EDC et de leurs dérivées, prises à 120 °K et 20 meV de résolution (exceptée pour l'énergie d'excitation de 3.331 eV où la résolution est de 40 meV). Les Figure 4-25 et Figure 4-26 présentent l'ensemble des EDC et de leurs dérivées, prises à température ambiante et 20 meV de résolution (exceptée pour l'énergie d'excitation de 3.281 eV où la résolution est de 40 meV). La structure de bandes qui accompagne les spectres est issue du calcul théorique de Richard[55]. Les spectres présentent trois régions d'intérêt, appelées par convention « X », « L » et « Γ » en fonction des principales vallées franchies lorsque l'énergie d'excitation augmente. Pour autant, l'attribution directe des structures aux minima de ces vallées n'est pas évidente.

Dans tous les spectres présentés ici, l'axe des énergies est référé par rapport au bas de la bande de conduction dans le solide, $E_{g,X}$. Ceci permet de lire directement l'énergie cinétique des électrons dans les bandes de conduction.

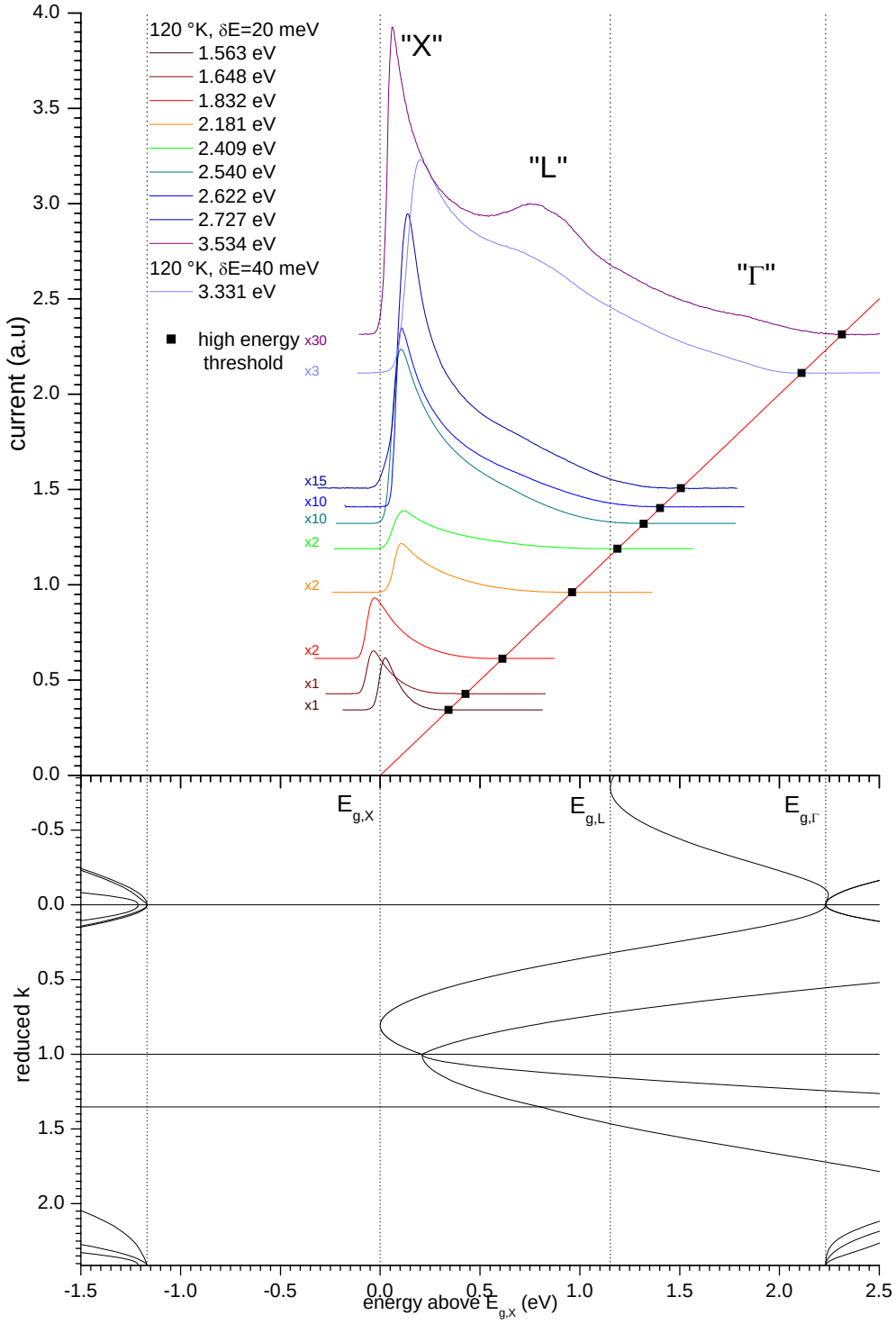


Figure 4-23 : EDC à 120 °K, et haute résolution. Les courbes ont été normalisées par l'aire de la courbe à 1.563 eV, puis multipliées par un facteur choisi pour optimiser la lisibilité de la figure. Le positionnement des EDC est expliqué dans le texte. Les lignes verticales en pointillé représentent la position en énergie des principaux gaps théoriques.

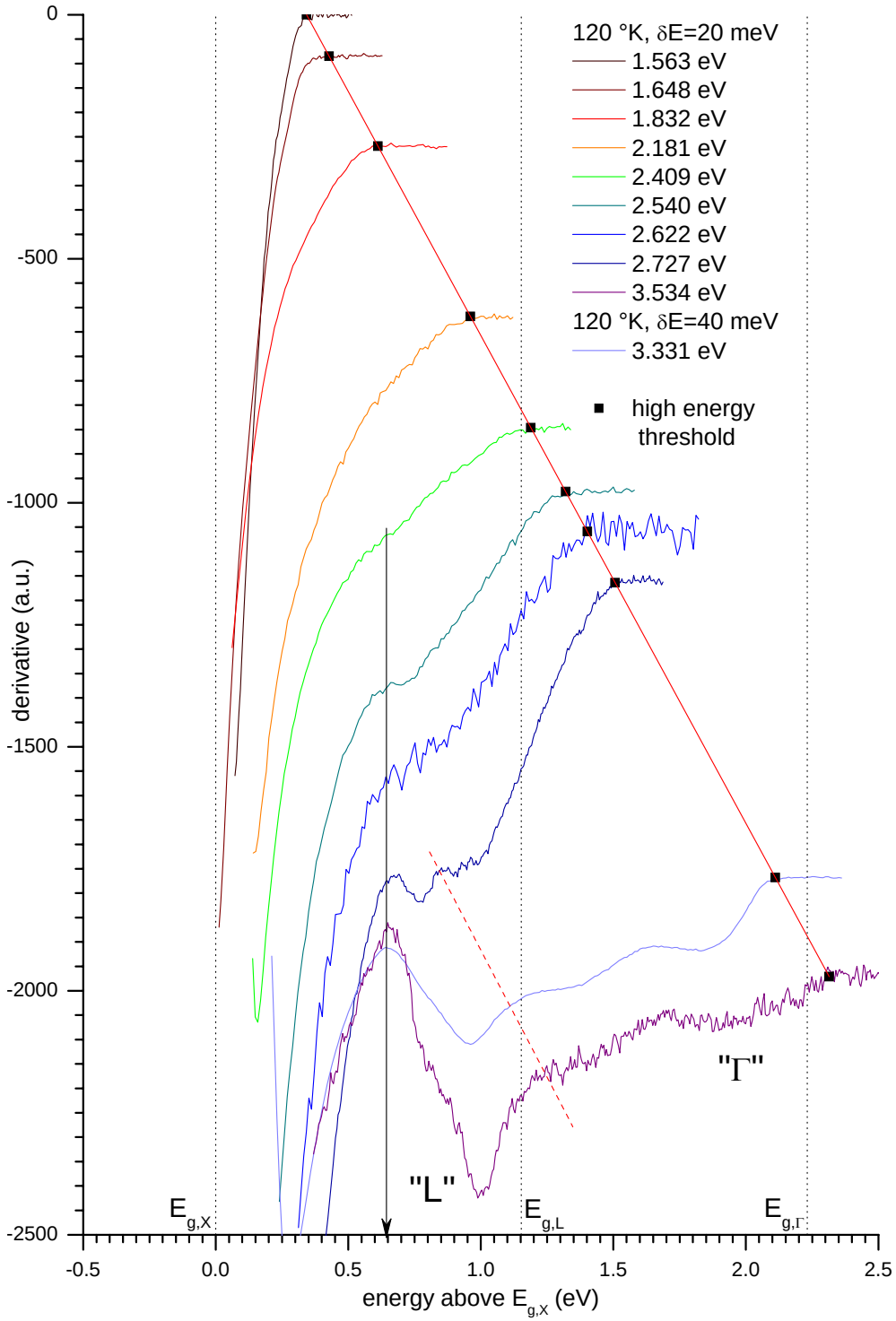


Figure 4-24 : dérivées des EDC à 120 °K, 20 meV de résolution, pour différentes énergies d'excitation. Les lignes verticales en pointillé représentent la position en énergie des principaux gaps théoriques. Le pic « X » a été omis pour plus de lisibilité de la figure.

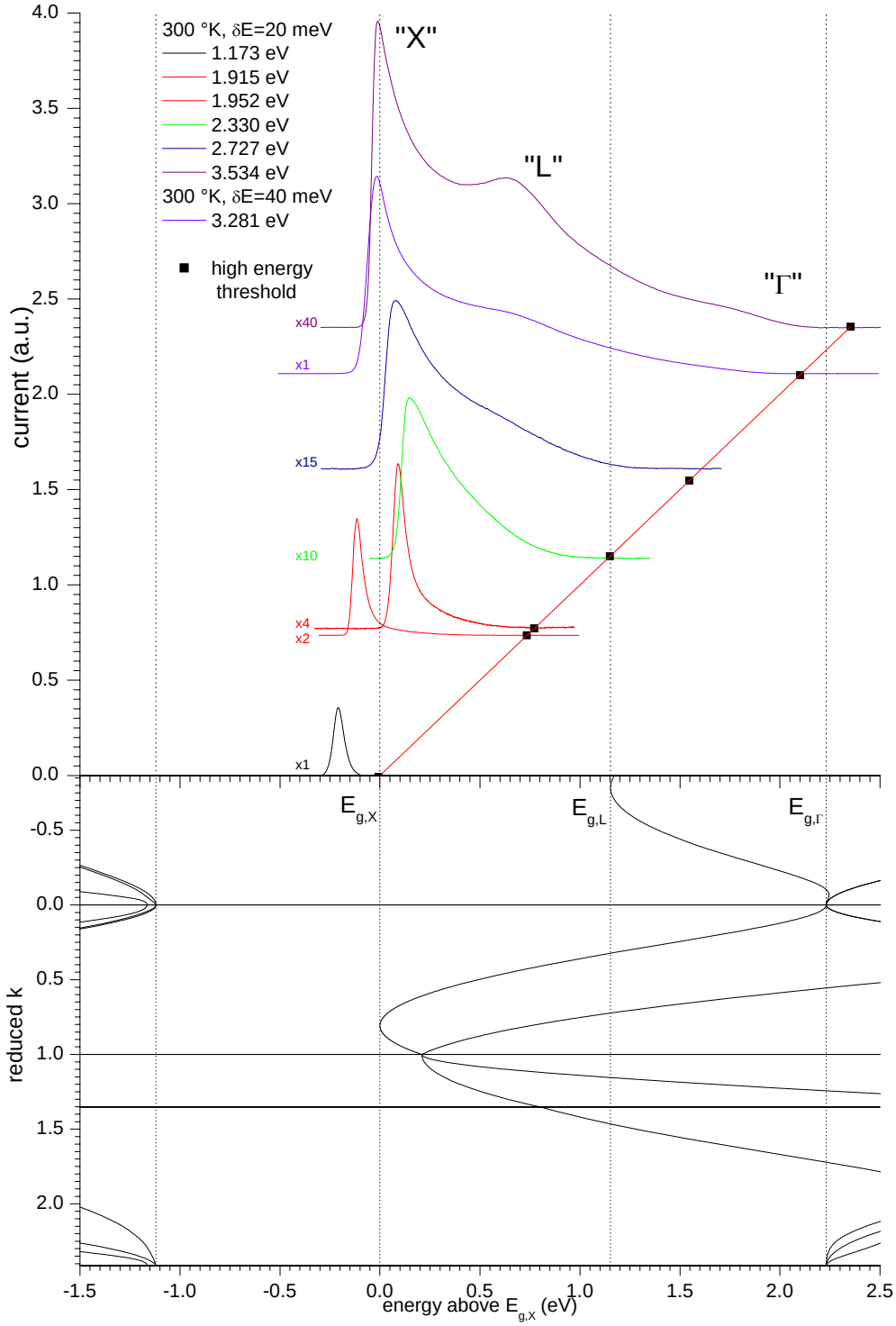


Figure 4-25 : EDC à 300 °K, 20 meV de résolution, pour différentes énergies d'excitation. Le positionnement des EDC se fait sur le seuil haute énergie des distributions. Les lignes verticales en pointillé représentent la position en énergie des principaux gaps théoriques.

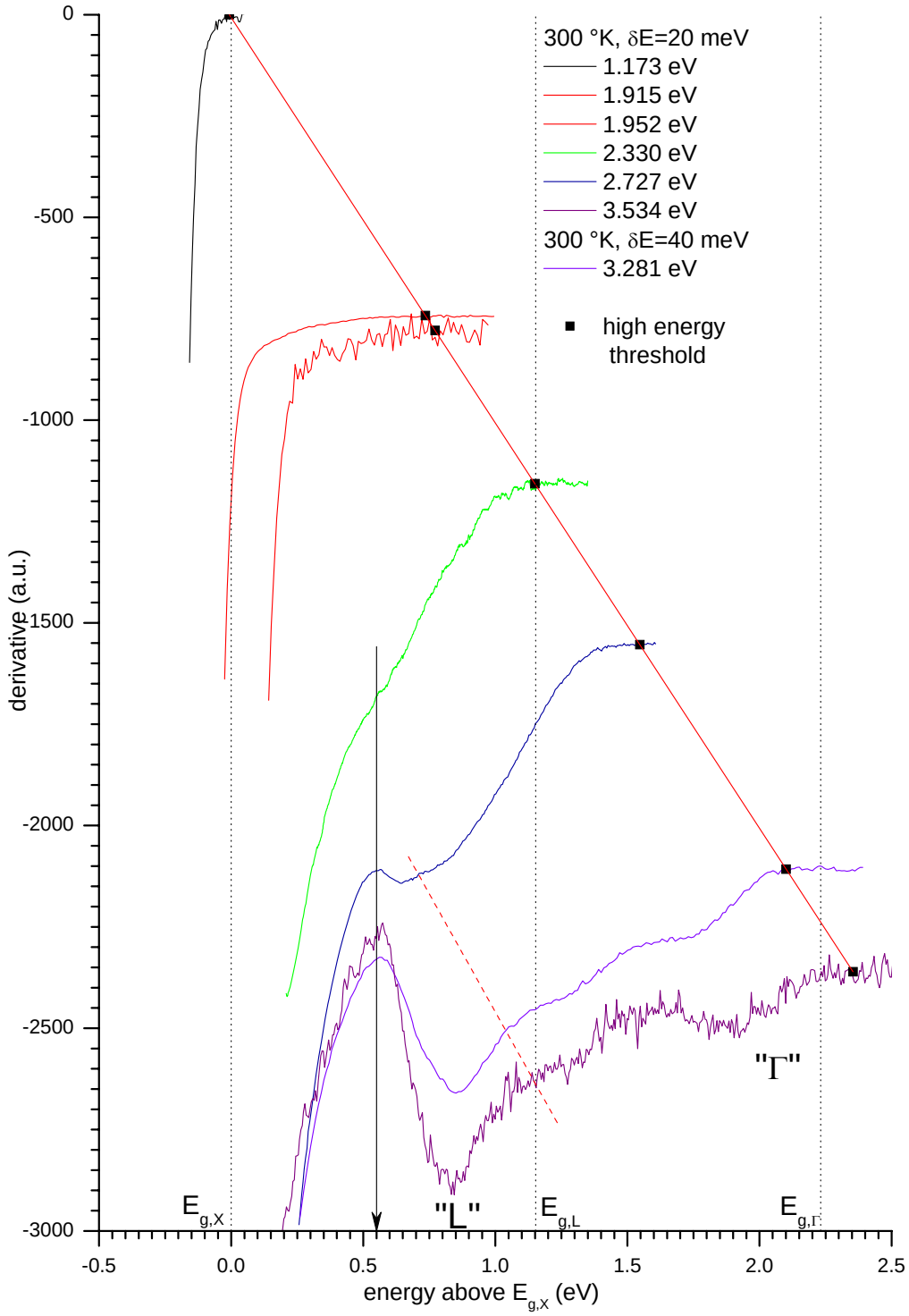


Figure 4-26 : dérivées des EDC à 300 °K, 20 meV de résolution, pour différentes énergies d'excitation. Les lignes verticales en pointillé représentent la position en énergie des principaux gaps théoriques.

4.3.3.2.1 Régime basse énergie d'excitation : de 1.173 eV à 2.181 eV

A basse énergie d'excitation, le coefficient d'absorption est faible (~10^4 cm^{-1}), et les électrons sont créés sur une grande profondeur devant la longueur de diffusion électron-phonon qui est d'environ 100 Å [125]. Une faible proportion d'électrons est émise balistiquement dans le vide, mais la majorité d'entre eux perdent leur énergie par émission de phonons optiques, puis acoustiques, et se thermalisent en bas de la bande de conduction, donnant lieu au pic principal « X ». Le maximum de ce pic est sensible à la position du niveau du vide, et ne peut pas être relié directement à la position du minimum X de la bande de conduction. En dehors de ce pic, les spectres à basse énergie d'excitation sont relativement dépourvus de structure. Néanmoins, l'observation attentive du seuil haute énergie fait apparaître une structure particulière (Figure 4-27) :

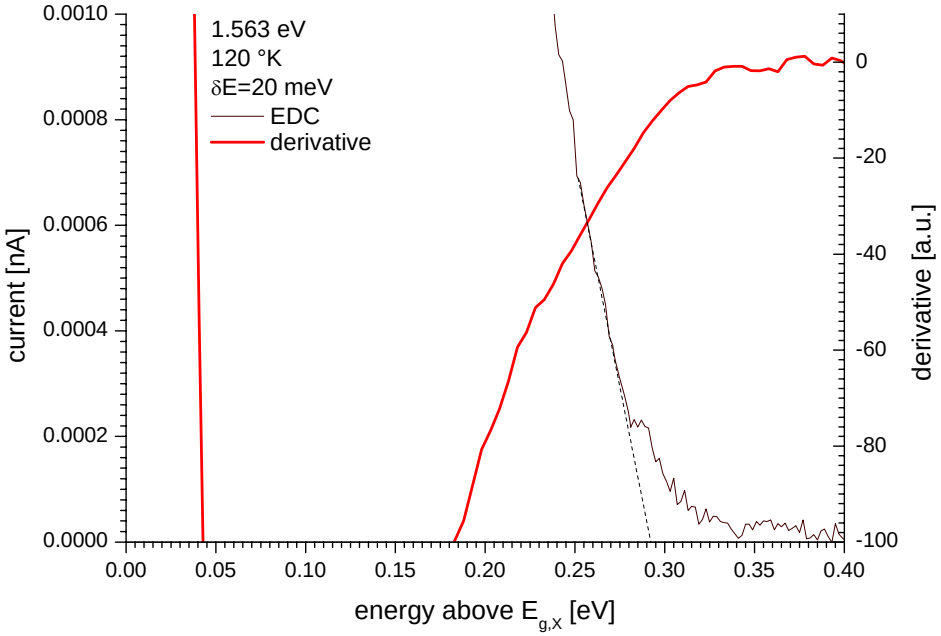


Figure 4-27 : EDC à 1.563 eV d'excitation, δE=20 meV, T=120 °K. La structure qui apparaît à haute énergie pourrait être attribuée aux électrons créés à partir de la bande de spin-orbite Γ_7^+ et émis balistiquement, ou aux électrons créés à partir de Γ_8^+ et subissant une collision avec un phonon TO.

Curieusement, cette structure n'est pas visible sur l'enregistrement de la dérivée, prise avec une modulation de 15 meV. L'interpolation (ligne en pointillé) du pic principal est distante du seuil haute énergie d'environ 50 meV. Elle pourrait être attribuée aux électrons créés à partir de la bande de spin-orbite (Δ=44 meV) émis balistiquement, ou aux électrons créés à partir de Γ_8^+ et ayant subi une collision avec un phonon TO avant d'être émis. L'énergie de séparation entre la bande de trous lourds et la bande de trous légers (environ 20 meV) est a priori trop faible pour pouvoir être distinguée avec une résolution expérimentale de 20 meV. Curieusement aussi, cette structure n'apparaît plus pour des énergies d'excitation supérieures. Par contre, elle est reproductible à température ambiante, bien que moins marquée, pour des énergies d'excitation de 1.173 eV et 1.563 eV, comme le montre la Figure 4-28.

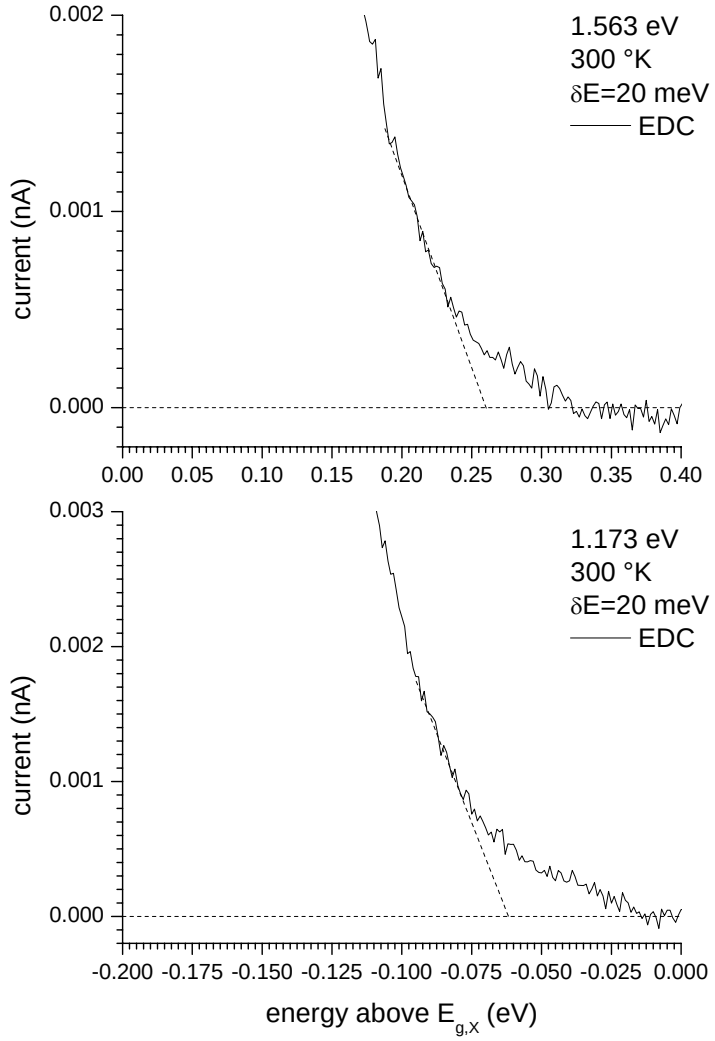


Figure 4-28 : EDC à 1.563 eV et 1.173 eV d'excitation, δE=20 meV, T=300 °K, montrant une structure à haute énergie, liée à l'énergie d'excitation, qui pourrait être due aux électrons créés à partir de la bande de spin-orbite Γ_7^+ et émis balistiquement, ou aux électrons créés à partir de Γ_8^+ et subissant une collision avec un phonon TO.

A plus haute énergie d'excitation, et température ambiante, cette structure n'est plus visible.

4.3.3.2.2 Régime haute énergie d'excitation : 2.333 eV à 3.534 eV

Tant que l'énergie d'excitation reste inférieure à la valeur du gap L, les seules transitions excitées sont les transitions indirectes vers la vallée X. A partir de 2.3 eV, il devient également possible d'effectuer des transitions indirectes vers la vallée L, auxquelles se rajoutent les transitions directes lorsque le gap $E_{g,\Gamma}$ est franchi. Les spectres s'enrichissent progressivement de structures dont l'interprétation est intriquée. Entre 2.330 eV et 2.622 eV, elles se manifestent sous la forme d'un épaulement dont le point de rupture, marqué par une flèche verticale, est fixe en énergie et sert de référence pour l'alignement des spectres pris dans l'UV (de 3.281 eV à 3.534 eV). A partir de 2.727 eV, une nouvelle structure apparaît, de façon très prononcée à basse température, et un peu moins visible à température ordinaire. Il est pour le moment difficile de comprendre quelles sont les transitions responsables de l'apparition de cette structure. Un premier travail consiste à reporter sur un diagramme la position des différentes structures en fonction de l'énergie d'excitation (Figure 4-29) :

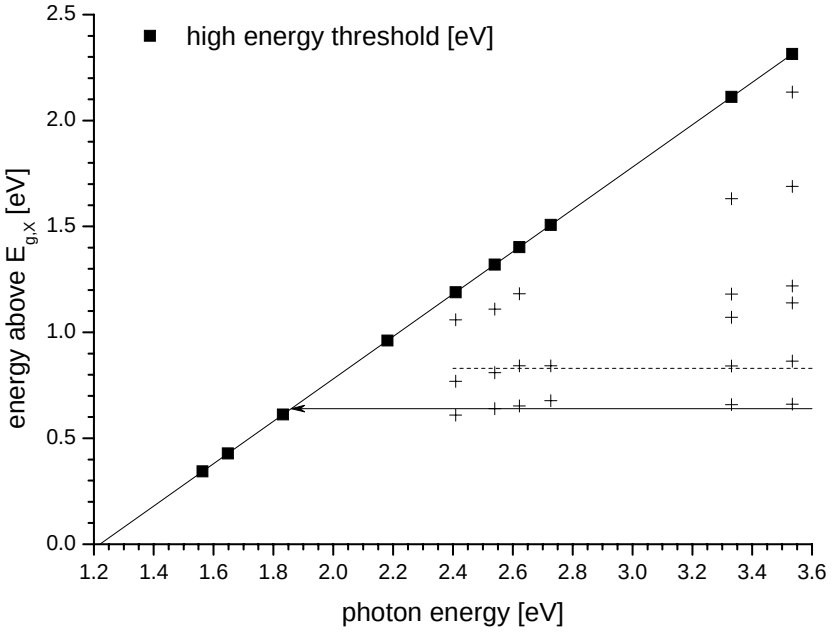


Figure 4-29 : diagramme de structures à 120 °K. Deux séries de points dont la position est fixe en énergie apparaissent. La première (flèche horizontale) sert de référence pour aligner les spectres dans l'UV. En procédant ainsi, les seuils haute énergie des distributions créées dans l'UV semblent s'aligner sur les seuils haute énergie des distributions à plus basse énergie d'excitation.

Ainsi, le point haute énergie de la petite structure qui apparaît à basse température à 2.727 eV d'excitation, semble appartenir à une autre série de points dont la position est fixe en énergie (ligne en pointillé sur la Figure 4-29). Les transitions responsables de cette transition seraient ainsi présentes dès 2.409 eV. Il est alors tentant de les attribuer à des transitions indirectes vers la vallée L. Pour autant, cette première analyse n'est pas suffisante pour en déduire la position du minimum L.

Dans une étude antérieure de photo-émission, Lassailly[60] estime la valeur de $E_{g,L}$ à 2.05 eV à 90 °K, soit 890 meV au-dessus de $E_{g,X}$. Cette valeur est celle du maximum de la bosse très prononcée qui apparaît dans la région « L » des EDC pour une énergie d'excitation de 3.54 eV. Dans notre cas, avec une énergie d'excitation voisine, de 3.534 eV, cette bosse se

situe à 750 meV au-dessus de $E_{g,X}$, sur les EDC. Cette bosse semble apparaître déjà à des énergies d'excitation inférieures, mais elle se manifeste trop faiblement sur les courbes de distribution en énergie, et son positionnement sur les dérivées est trop incertain pour observer une dépendance en énergie explicite. Par contre, Lassailly[60] montre que sur un échantillon peu dopé, présentant une courbure de bandes plate au voisinage de la surface, la position de ce maximum est inchangée alors que le seuil basse énergie remonte d'une valeur égale à la courbure de bande de l'échantillon le plus dopé (Figure 4-30). Dans une situation de bandes plates, les électrons ne perdent pas d'énergie dans la courbure de bande et sortent à une énergie voisine de l'énergie atteinte après thermalisation dans la vallée L.

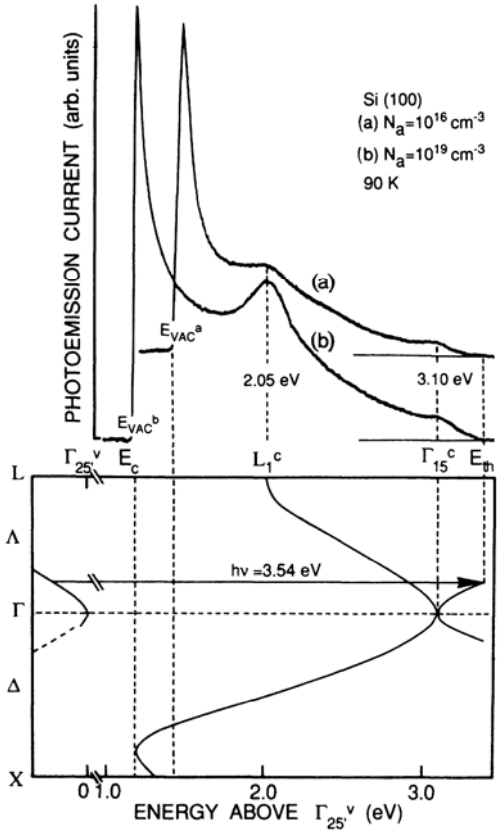


Figure 4-30 : spectres de photo-émission du silicium à 3.54 eV d'excitation et 90 °K, d'après Lassailly[60]. La position de la structure « L » est indépendante du dopage.

Néanmoins nous avons vu (§ 4.1.3) que l'émission à partir du bas de la vallée L est théoriquement interdite si l'on respecte strictement la conservation de la composante

transverse du vecteur d'onde, mais qu'elle est permise pour tout point de la vallée X dont l'énergie est supérieure au niveau du vide. Un phénomène de diffusion inter-vallées est peut-être envisageable pour les électrons créés au-dessus du gap L.

D'un autre côté, à 3.534 eV d'excitation, des transitions directes le long de la direction Δ peuvent créer directement des électrons à une énergie cinétique très proche de la position de ce maximum (Figure 4-31). Si tel est le cas, une dépendance en énergie, traduisant le rapport des masses effectives entre les bandes impliquées devrait être observée, et il serait certainement intéressant d'explorer de plus hautes énergies d'excitation pour confirmer cette hypothèse. Cela permettrait en outre de mieux comprendre le comportement de la structure « Γ » qui se manifeste environ 300 meV sous le seuil de création haute énergie. Lassailly[60] l'attribue aux électrons thermalisés au gap direct $E_{g,\Gamma}$, sur les mêmes arguments que ceux avancés pour $E_{g,L}$. Dans notre étude, le même raisonnement conduirait à la valeur de $E_{g,\Gamma}$=3.00 eV.

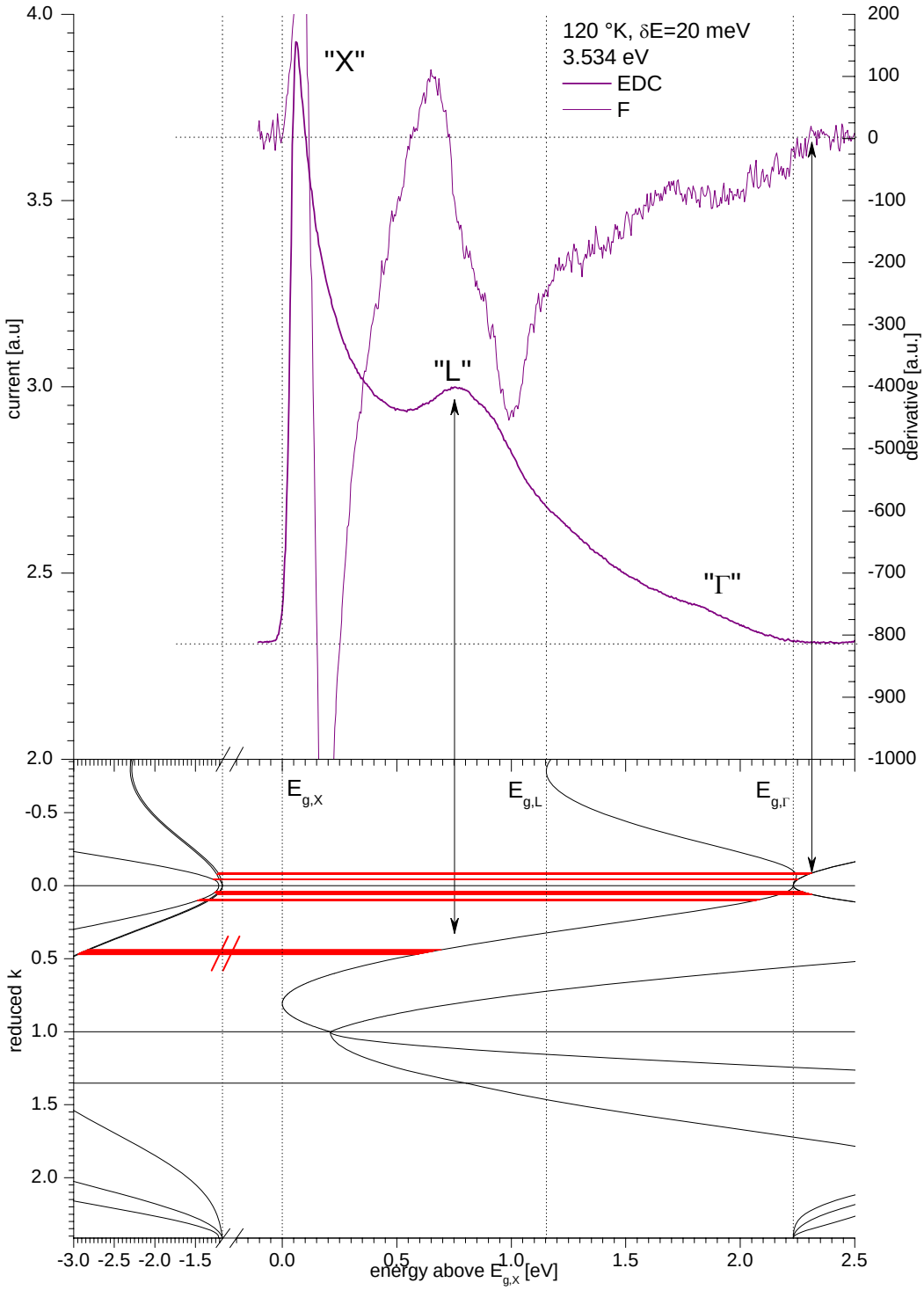


Figure 4-31 : transitions directes à 3.534 eV. Il existe un point de création voisin de la structure fortement prononcée de la région L, qui pourrait être dû à des transitions directes dans la direction Δ loin du centre de zone.

Notons enfin que le pic basse énergie ne présente en général pas de structure. Cependant dans le cas particulier d'une excitation à 2.727 eV, à basse température, nous avons pu observer un épaulement, proche du minimum $E_{g,X}$. Un tel épaulement a déjà été observé sur les spectres de photo-émission de GaAs en affinité électronique négative[116]. Il est attribué par James[126] à la réflexion des électrons du pic « X » au voisinage de la surface.

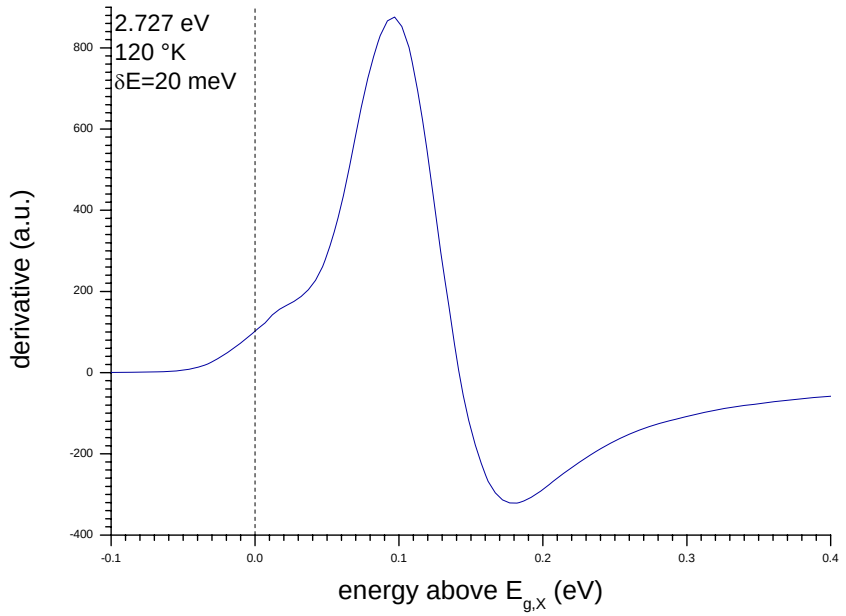


Figure 4-32 : dérivée de la distribution en énergie obtenue à 2.727 eV, δE=20 meV, T=120 °K.

4.3.4 PEDC

Les courbes de polarisation en fonction de l'énergie cinétique (Polarized Electron Distribution Curves : PEDC) retracent l'évolution de la polarisation de spin des électrons depuis leur point de création haute énergie jusqu'aux plus bas états accessibles fixés par le niveau du vide. Plus les électrons passent de temps dans le cristal, plus ils perdent la mémoire de leur polarisation initiale. Le temps passé dans le cristal est aussi une échelle d'énergie à laquelle sont émis les

électrons : plus ce temps est long, plus la relaxation en énergie est importante. Par conséquent la polarisation de spin des électrons photo-émis décroît avec leur énergie cinétique.

L'étude conduite ici s'est faite en fonction de l'énergie d'excitation et de la température, à une résolution de 40 ou 80 meV. Cette largeur d'analyse est de l'ordre de grandeur de l'énergie moyenne perdue lors d'une collision avec les phonons optiques, et par conséquent nous ne mesurons pas directement la polarisation des électrons les plus chauds, mais une polarisation moyennée sur la résolution d'analyse. Les raisons de ce choix sont expliquées dans la partie expérimentale (§ 4.2.7.4).

4.3.4.1 Etude en fonction du champ magnétique

La mesure de la polarisation en fonction du champ magnétique permet de s'assurer que la polarisation mesurée est bien celle des électrons photo-émis du silicium. Lors de nos premières mesures, nous avons vérifié que tel était bien le cas, en observant une période complète de la précession du spin induite par le champ magnétique transverse appliqué par la bobine, comme le montre la Figure 4-33. Compte tenu de la géométrie de l'expérience (annexe 6.3), nous calculons un retournement de l'aimantation de spin pour une valeur du champ de 62 G, ce qui est bien vérifié expérimentalement.

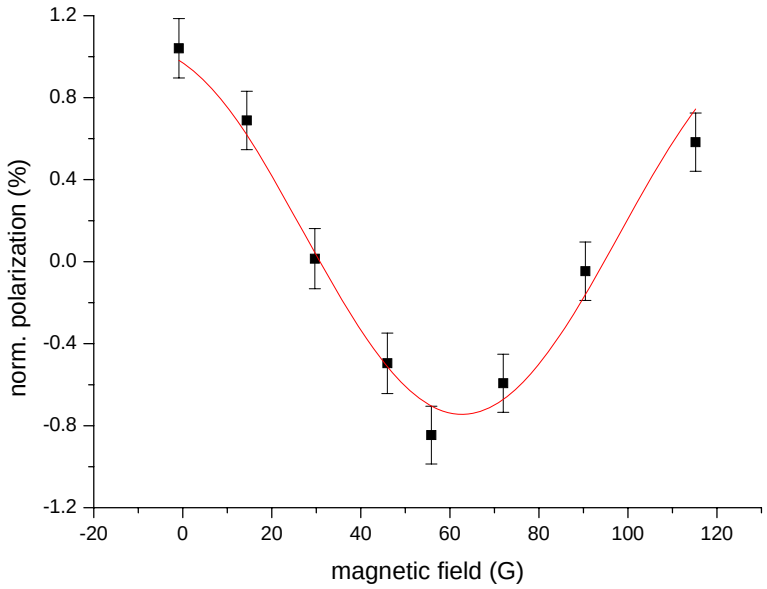


Figure 4-33 : précession de spin dans un champ magnétique transverse. La polarisation en champ nul est celle des électrons ayant une énergie cinétique dans le cristal de 1.765 eV, pour une excitation à 3.534 eV polarisée σ^+, à température ambiante. La résolution du spectromètre est de 40 meV.

Par la suite, nous avons systématiquement pris nos spectres en champ nul et sous champ de 62 G. Pour donner un exemple, la Figure 4-34 montre l'enregistrement d'une PEDC pour une énergie d'excitation de 3.281 eV et une température de 300 °K. L'excellente symétrie observée confirme la validité de la mesure. Des structures de polarisation (soulignées dans la Figure 4-35) sont même clairement visibles, même s'il est pour le moment difficile de les interpréter clairement. Dans la suite, seules les courbes en champ nul sont présentées.

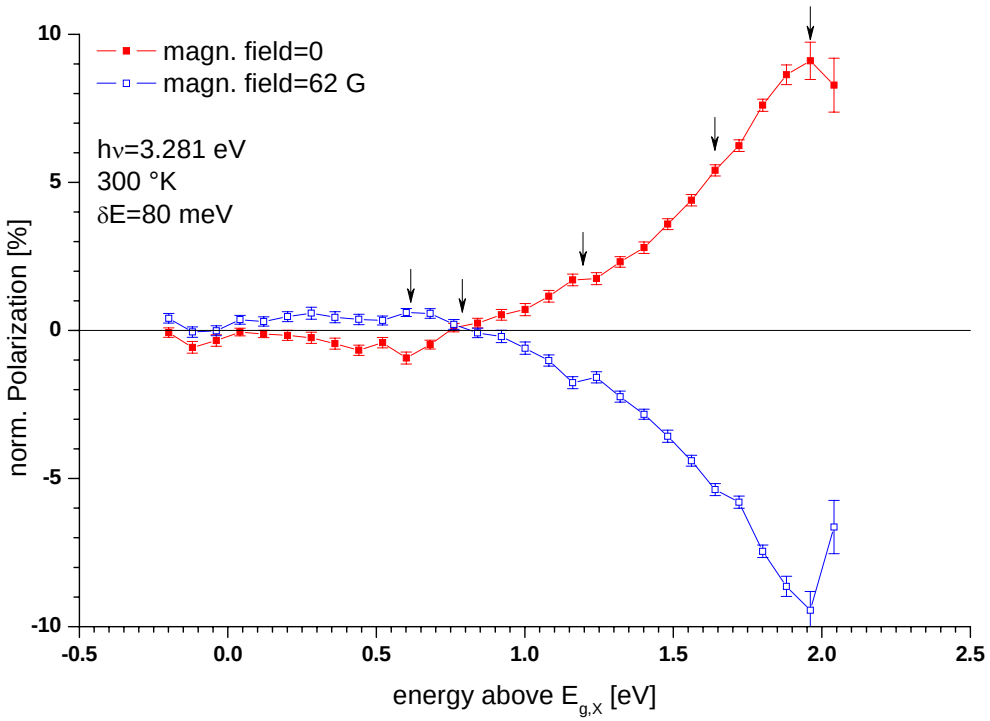


Figure 4-34 : PEDC à 3.281 eV à température ambiante sous lumière σ^+, en champ magnétique nul, et en présence d'un champ transverse de 62 G. Les flèches soulignent des structures significatives, car reproductibles de façon symétrique en présence et en absence de champ magnétique.

4.3.4.2 Etude en fonction de l'énergie d'excitation et de la température

La Figure 4-35 et la Figure 4-36 montrent l'ensemble des spectres de polarisation pris à température ambiante et basse température pour différentes énergies d'excitation en lumière σ^+. Dans chaque cas, les spectres sont accompagnés d'un enregistrement de l'EDC prise dans les mêmes conditions, pour situer les seuils haute et basse énergie. L'analyse des PEDC est complexe. La distribution de polarisation des électrons photo-émis dépend de la distribution de polarisation à l'excitation et de la relaxation de spin pendant le transport jusqu'à la surface. Cependant, on peut dans un premier temps examiner l'évolution avec l'énergie d'excitation et la température de certains points caractéristiques de ces distributions.

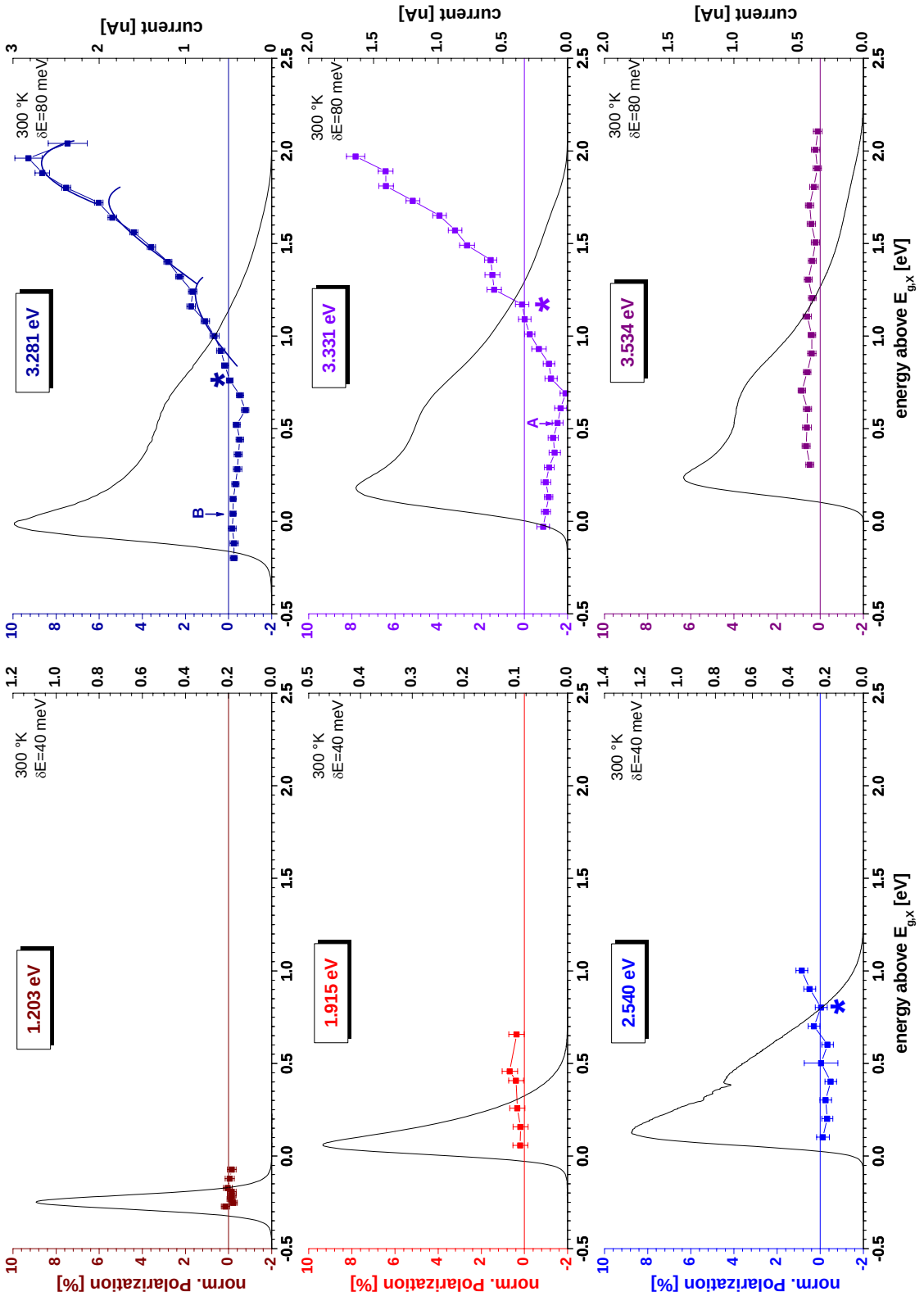


Figure 4-35 : PEDC à 300 °K, par ordre d'énergie d'excitation croissante (eV) : 1.203 ; 1.915 ; 2.540 ; 3.281 ; 3.331 ; 3.534. La polarisation des points A et B a été étudiée en fonction de la température (Figure 4-38). Les * marquent un point d'annulation de la polarisation.

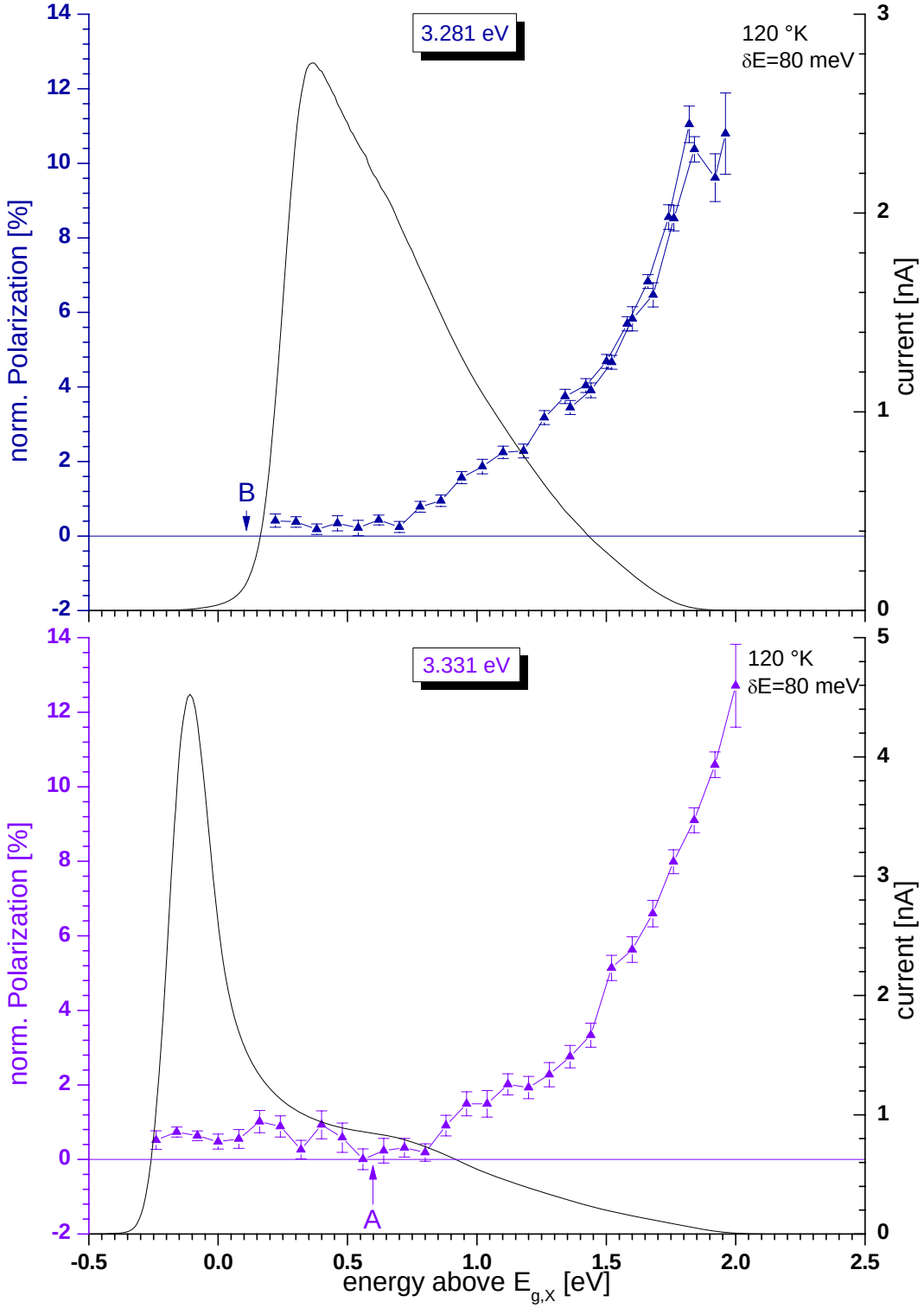


Figure 4-36 : PEDC à 120 °K, pour deux énergies d'excitation : 3.281 eV et 3.331 eV. La polarisation des points A et B a été étudiée en fonction de la température (Figure 4-38).

4.3.4.2.1 Polarisation au seuil haute énergie

La Figure 4-37 montre l'évolution de la polarisation du seuil haute énergie en fonction de l'énergie d'excitation et de la température :

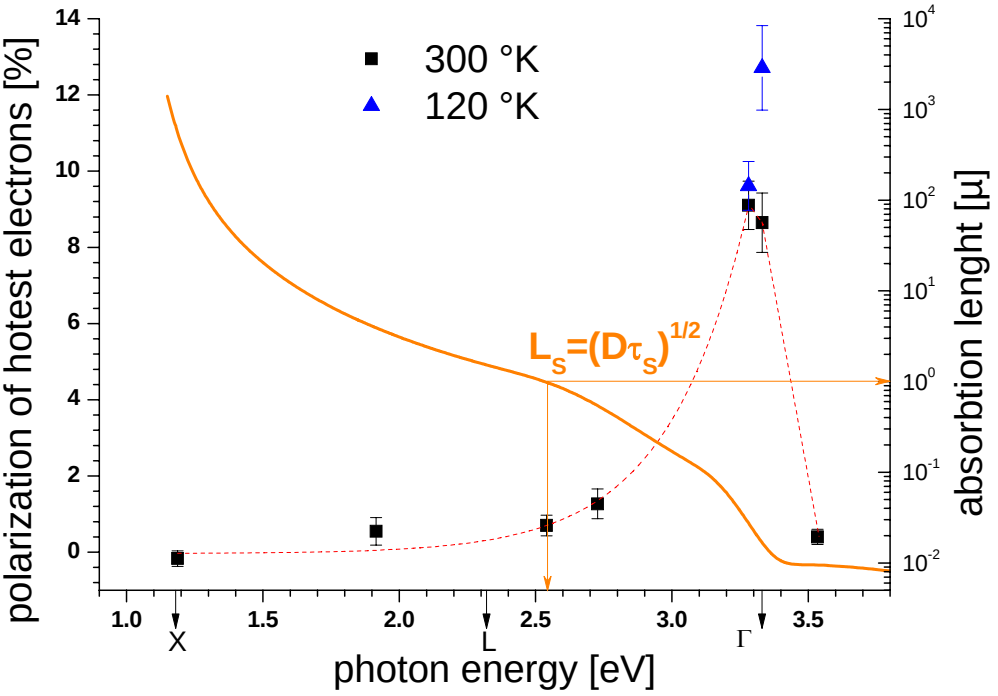


Figure 4-37 : polarisation au seuil haute énergie en fonction de l'énergie d'excitation à 300 °K et 120 °K. Le point à 2.727 eV a été mesuré séparément. La courbe en pointillé est un guide pour l'œil. L_S est la longueur de diffusion de spin.

Il apparaît une augmentation spectaculaire de la polarisation au seuil haute énergie en fonction de l'énergie d'excitation, jusqu'à une énergie d'excitation de 3.281 eV à température ambiante, et 3.331 eV à basse température. Cette augmentation peut se comprendre dans le cadre du modèle de diffusion de spin développé au § 4.1.2. Tant que l'on est au-dessous de la transition $\Gamma_8^+ \rightarrow \Gamma_6^-$, les transitions sont indirectes. Les électrons les plus chauds sont créés dans les vallées X et L avec une polarisation qui est donnée par la symétrie de l'état virtuel

(§ 1.6.1). On est en droit de penser que cette symétrie est celle de l'état Γ_6^-, car c'est le premier accessible énergétiquement. Dans ce cas, la polarisation initiale est de +1/6. Si l'on considère que la transition sonde simultanément les états Γ_6^- et Γ_8^-, séparés par le faible splitting de la bande de conduction, la polarisation initiale est de +1/4. Dans tous les cas, le coefficient d'absorption est faible, les électrons sont créés sur une grande profondeur, très supérieure à la longueur de diffusion de spin, et leur temps de séjour dans le cristal n'est limité que par leur recombinaison dans la bande de valence, temps notablement plus long (de l'ordre de la microseconde) que le temps de relaxation de spin (temps estimé à 10^{-10} s, comme borne supérieure, d'après l'étude en photoluminescence). Dans ce cas, les électrons qui parviennent à la surface ont perdu en grande partie la mémoire de leur polarisation initiale. Quand l'énergie d'excitation augmente, cette perte de mémoire de la polarisation diminue puisque la longueur de diffusion « de charge » devient comparable à la longueur de diffusion de spin.

Pour une énergie d'excitation de 3.281 eV, la longueur d'absorption est d'environ 270 Å [67], comparable à la largeur de la zone de courbure de bande, L_B, et au libre parcours moyen de l'électron λ, soit environ 100 Å. La probabilité d'émission d'un électron dans la zone de courbure de bande est proportionnelle à $\exp(-L_B/\lambda)$, qui devient plus favorable. Le temps de séjour des électrons devient limité par le temps de collision associé à λ, qui peut être estimé à λ/v où v est la vitesse associée à l'énergie cinétique de l'électron. Pour un libre parcours moyen de 100 Å et une énergie cinétique de 1 eV, ce temps de collision, que l'on peut qualifier de « temps d'échappement », est de l'ordre de 10^{-14} s. Même avec un temps de relaxation de spin très court, le rapport $(\tau_S/\tau)^{1/2}$ est proche de l'unité, ce qui rend la polarisation des électrons photo-émis proche de leur polarisation initiale (équation 4-7).

Enfin, à très haute énergie d'excitation, 3.534 eV, la polarisation devient faible, mais clairement strictement positive et presque constante sur tout le spectre (l'observation de la précession de spin dans ces conditions le prouve aussi de façon convaincante, Figure 4-33). A cette énergie, il est pratiquement certain que l'on se trouve au-dessus de $E_{g,\Gamma}+\Delta+\Delta_C$, autrement dit, l'effet du couplage spin-orbite s'annule progressivement, et la polarisation moyenne des électrons photo-créés tend vers 0.

De la variation de la polarisation au seuil haute énergie en fonction de l'énergie d'excitation et de la température, on peut estimer une valeur pour la transition $\Gamma_8^+ \rightarrow \Gamma_6^-$, en se basant sur le calcul de polarisation présenté dans le § 2.4. Tout d'abord, il faut noter qu'avec une résolution expérimentale de 80 meV, on peut difficilement faire la différence entre des électrons émis depuis les bandes Γ_6^- et Γ_8^-. On ne s'attend donc pas à voir un effet du couplage spin-orbite dans la bande de conduction, et la polarisation maximale attendue est donc de +25%. D'autre part, l'énergie perdue en moyenne lors d'une collision avec un phonon optique d'énergie $\hbar\omega$ est de $\hbar\omega \frac{\exp(\hbar\omega / kT) - 1}{\exp(\hbar\omega / kT) + 1}$ [127]. Pour des phonons TO d'environ 60 meV, à température ambiante, cette énergie vaut environ 50 meV, valeur qui est inférieure à la largeur d'analyse, donc nous ne sommes pas en mesure de sélectionner les électrons qui sont émis purement balistiquement. Par conséquent, il est difficile de déduire quelque chose de la comparaison entre les spectres pris à 3.281 eV et 3.331 eV à température ambiante. Par contre, il est clair que la partie basse énergie est nettement plus polarisée à 3.331 eV qu'à 3.281 eV (nous commenterons cette partie du spectre dans la suite). Cela peut indiquer que les électrons étaient initialement plus polarisés à 3.331 eV qu'à 3.281 eV. Donc l'énergie d'excitation de 3.331 eV serait plus proche de Γ_8^- que de Γ_6^-. Cela semble se confirmer si l'on regarde l'évolution en température de la partie haute énergie (Figure 4-38). Le fait d'observer une

augmentation de polarisation en fonction d'une diminution de la température autorise à penser que l'on devient plus résonnant avec la transition qui donne le plus de polarisation.
L'ensemble de ces remarques permet de donner comme encadrement pour la transition $\Gamma_8^+ \rightarrow \Gamma_8^-$: 3.28 eV< $E_{g,\Gamma}$< 3.33 eV.

Evidemment, cet encadrement est large, mais il réduit l'incertitude actuelle sur la valeur du gap direct, et il serait dans un premier temps très instructif de pouvoir varier plus finement l'énergie d'excitation dans le domaine de l'UV. Par une mesure de polarisation, on pourrait en effet évaluer de façon plus précise qu'auparavant la position du gap direct du silicium. Mieux que cela, une étude plus fine en énergie d'excitation permettrait peut-être de comprendre l'apparition de structures dans les PEDC. Par exemple, le cas du spectre pris à température ambiante et 3.281 eV fait clairement apparaître 3 contributions sur la partie haute énergie (soulignées par des traits pleins sur la Figure 4-35, et que l'on retrouve par ailleurs de façon symétrique lorsqu'un champ magnétique transverse de 62 G est appliqué, comme le montre la Figure 4-34), qu'il est très tentant d'attribuer à des électrons venant des vallées Γ, L, et X.
Les parties infrarouges et visibles du spectre d'excitation méritent aussi certainement d'être explorées plus finement car, en dépit d'une faible polarisation avant le franchissement du gap direct, il semble se dessiner une tendance à l'augmentation.

Avant de commenter la partie basse énergie des spectres de polarisation, donnons quelques hypothèses sur la valeur de la polarisation à haute énergie. Le fait de ne pas observer la valeur maximale de 25% peut être lié à plusieurs facteurs :

- comme nous l'avons dit, la largeur d'analyse est supérieure à l'énergie moyenne perdue au cours d'une collision électron-phonon. La polarisation observée est moyennée sur 80 meV.
- l'énergie d'excitation n'est peut-être pas suffisante. La valeur de 3.33 eV est une borne inférieure, qui est peut-être sous-estimée.
- dans l'arséniure de gallium, les électrons les plus chauds précessent d'un angle $\boldsymbol{\omega}(\mathbf{k})t$ autour de leur champ de Dyakonov-Perel durant leur temps d'échappement. Par simple moyennage angulaire, cette polarisation initiale est réduite à 2/3 de sa polarisation maximale[104]. Dans le silicium, ce mécanisme est normalement absent, à cause de la présence d'un centre d'inversion. Cependant, on peut penser que près de la surface, cette propriété de symétrie est relaxée, et qu'un mécanisme de Dyakonov-Perel prend effectivement naissance, d'autant plus que l'énergie cinétique des électrons y est grande.
- le mécanisme de Bir-Aronov-Pikus, basé sur l'interaction d'échange électron-trou, est efficace pour de fortes concentrations en accepteurs, mais est probablement inefficace dans la zone de courbure de bande, fortement déplétée en trous.

4.3.4.2.2 Polarisation à basse énergie

La polarisation de la partie basse énergie des spectres présente un comportement remarquable. Pour des énergies d'excitation de 3.281 eV et 3.331 eV, à température ambiante, il existe un point de changement de signe de la polarisation, repéré par des astérisques. Ce point disparaît à 120 °K. Ce point d'annulation semble aussi présent dès 2.540 eV à température ambiante, mais n'existe plus à très haute énergie d'excitation (3.534 eV), où la polarisation devient strictement positive. Entre 2.540 eV et 3.331 eV, sa position dépend de l'énergie d'excitation.

Dans tous les cas, en dessous du changement de signe, la polarisation garde un signe constant. Si l'énergie d'excitation est suffisante pour exciter des transitions à partir de Γ_7^+ dans la bande de valence, il est possible de créer des électrons avec une polarisation de -50%, donc de signe opposé à celle créée par les transitions à partir de Γ_8^+. Les électrons créés à partir de Γ_8^+ sont aussi plus énergétiques, et perdent plus rapidement leur polarisation. Toutefois, comme l'énergie de séparation spin-orbite dans la bande de valence est faible (Δ=44 meV), les points de création dans la bande de conduction sont proches, la séparation de signe entre les deux contributions ne se manifeste que très loin du seuil de création haute énergie.

Cette hypothèse est d'ailleurs renforcée par le changement de signe très spectaculaire de cette partie basse énergie en fonction de la température. La Figure 4-38 permet de comparer l'ensemble des PEDC à 3.281 eV et 3.331 eV, à toutes les températures. Les insets montrent l'évolution de la polarisation en fonction de la température en un point fixe du spectre[14], et révèlent très clairement ce changement de signe, qui a lieu aux alentours de 180 °K pour une énergie d'excitation de 3.331 eV. Or, la variation du gap direct entre 300 °K et 180 °K peut être évaluée à environ 50 meV (§ 1.4.3). Avec cette augmentation d'énergie, les transitions directes à partir de Γ_7^+ ne sont plus excitées, et la polarisation garde le signe de la polarisation des transitions directes excitées à partir de Γ_8^+. Si cette interprétation est correcte, cela permettrait de situer le niveau Γ_8^- à environ 3.33-0.05=3.28 eV à 300 °K. Si l'on prend

[14] La position de ce point dans la distribution en énergie a été choisie assez empiriquement, le critère étant de bénéficier d'assez d'électrons pour pouvoir mesurer une faible polarisation sans que la durée d'accumulation empêche de suivre la température : la mesure s'est faite en partant de 120 °K, et en laissant le cryostat revenir à température ambiante. La mesure à haute température (344 °K) s'est faite en faisant circuler de l'eau chaude dans le cryostat.

comme énergie de couplage spin-orbite dans la bande de conduction Δ_C=30 meV [44], cela positionnerait alors le niveau Γ_6^- à 3.25 eV.

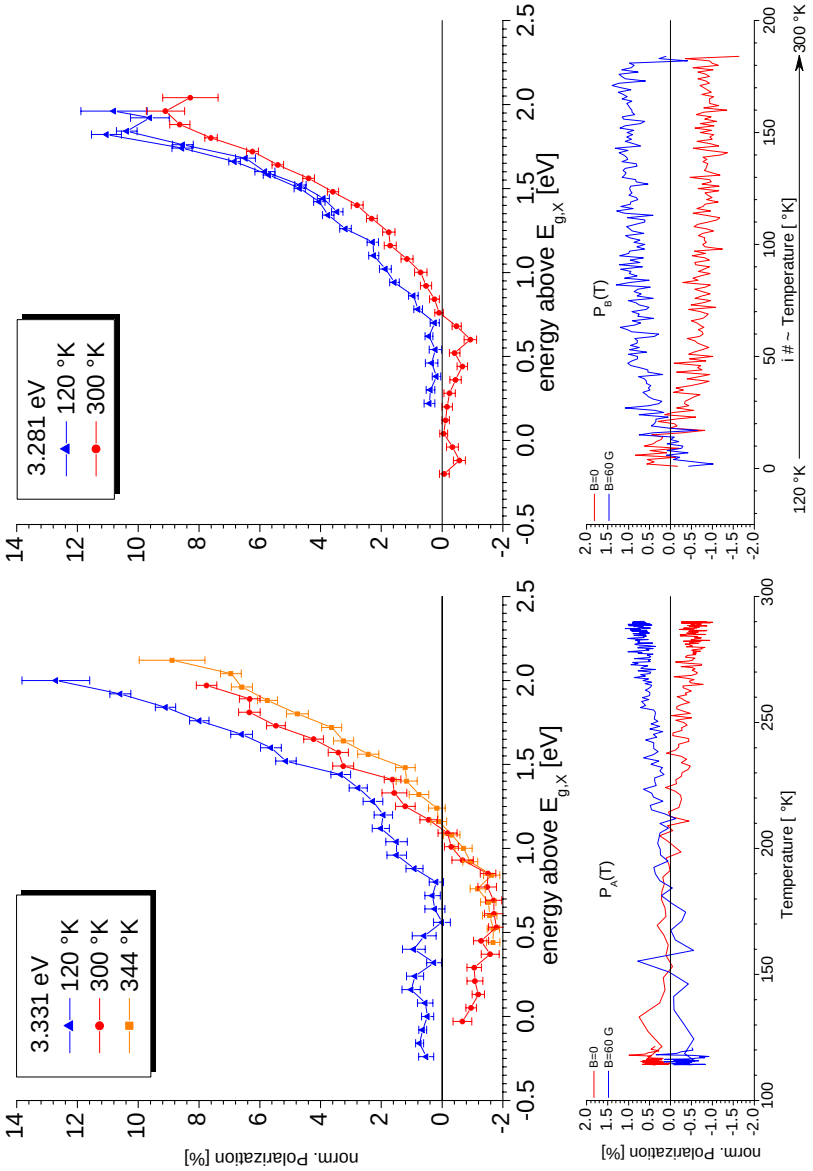


Figure 4-38 : comparaison à 3.281 eV et 3.331 eV des PEDC en fonction de la température. Les points pris à 120 °K et 3.281 eV ont été repris pour explorer complètement le seuil haute énergie, et montrent par ailleurs la très bonne reproductibilité des mesures de polarisation. La polarisation du seuil basse énergie a été étudiée plus finement en fonction de la température aux points A et B (insets). Les * marquent un point d'annulation de la polarisation. NB : sur l'axe des abscisses de $P_B(T)$, T est croissant en fonction de i# (n° de la mesure), mais pas proportionnel, la mesure de T n'étant pas encore incorporée dans l'acquisition avant la première observation de l'effet.

4.4 Conclusions

Nous avons mis au point une méthode de préparation de la surface <100> du silicium de type p qui permet d'abaisser le travail de sortie à des valeurs très inférieures au minimum de la bande de conduction dans le cristal. En travaillant avec une excellente qualité de vide (quelques 10^{-11} torr), il est possible de maintenir une affinité électronique apparente négative stable dans le temps, et stable en température. Cela nous a permis de conduire une étude spectroscopique à haute résolution (20 meV), à 300 °K et 120 °K, des distributions en énergies des électrons photo-émis, pour une énergie d'excitation allant de 1.173 eV à 3.534 eV. L'enregistrement des dérivées de ces distributions nous a conduit à réinterpréter certaines structures, en comparaison avec l'étude antérieure de Lassailly[60], notamment dans les régions L et Γ. L'interprétation fine des structures qui apparaissent reste néanmoins délicate, à cause du rôle joué par les transitions indirectes. Dans le régime des transitions indirectes, les états de la bande de valence et de conduction sont couplés de façon continue. Chaque point de création se comporte a priori comme une source d'électrons indépendante. A l'instant de la création, on a donc déjà une distribution en énergie, contrairement au cas du GaAs par exemple, où chaque transition donne un point de création haute énergie bien défini. De plus, cette distribution à l'instant initial est créée sur une profondeur d'absorption plus ou moins grande suivant l'énergie d'excitation et les électrons perdent ensuite de l'énergie dans la courbure de bande. On peut penser qu'à très haute énergie d'excitation, si les électrons sont créés sur une profondeur de l'ordre de grandeur de la zone de charge d'espace, on a une image plus « chaude » de la structure de bandes, qui reflète mieux la répartition des électrons à l'instant de leur création. Il est donc nécessaire de pousser plus loin l'analyse spectroscopique, en faisant varier de façon plus rapprochée l'énergie d'excitation.

Dans une deuxième phase de ce travail, nous avons étudié la polarisation en spin de ces distributions d'énergie. Le résultat marquant est l'augmentation très forte de polarisation qui se produit lorsque l'énergie d'excitation approche la valeur du gap direct. Ce résultat se comprend bien dans un modèle de diffusion de spin, qui montre que lorsque les électrons sont créés sur une longueur d'absorption inférieure à la longueur de diffusion de spin, les électrons les plus chauds sont émis dans le vide en conservant la mémoire de leur polarisation à l'instant de leur création. Des polarisations proches de 15% sont mesurées. **Ce résultat constitue la première mesure directe résolue en spin du degré d'orientation optique induit dans le silicium par pompage optique**. De plus, les seuils à haute et basse énergie présentent un comportement extrêmement intéressant en fonction de la température et de l'énergie d'excitation. Nous avons vu, notamment, que les distributions en polarisation présentent un changement de signe qui dépend de la température. Nous interprétons ce changement de signe en termes de transitions de polarisation de signe opposé, et proches en énergie, dont l'existence dépend des changements d'écart en énergies dus à la variation de la température.

Ces résultats sont certes préliminaires, mais ils montrent que la photo-émission polarisée est un outil très adapté à l'étude de la structure de bandes des semi-conducteurs en général, et du silicium en particulier. Dans un premier temps, il serait très intéressant de varier plus finement l'énergie d'excitation autour du gap direct. Cela permettrait sans doute d'avoir une idée plus précise de la position du gap direct, et éventuellement, d'obtenir une valeur expérimentale de l'énergie de couplage spin-orbite dans la bande de conduction.

L'étude de la polarisation mérite aussi d'être menée de façon plus poussée pour des énergies d'excitation comprises entre le gap fondamental indirect, et le gap direct. En effet, dès

2.540 eV, nous voyons apparaître une polarisation avec un changement de signe qui semble être la naissance du comportement que l'on observe à 3.281 et 3.331 eV. Pour ne pas être limités par la grande profondeur d'absorption, nous suggérons de travailler sur des membranes de silicium, comme celles présentées au § 4.2.4, ou sur des SOI (Silicon On Insulator), dont l'épaisseur de la couche active peut être facilement inférieure à la longueur de diffusion de spin. Cela permettrait de mieux comprendre l'influence des transitions indirectes sur la polarisation. En particulier, on pourrait obtenir une mesure directe de la polarisation des électrons photocréés près du gap fondamental, en s'affranchissant du problème de temps de vie rencontré en luminescence.

Enfin, il serait très intéressant d'explorer des énergies d'excitation dans l'UV lointain, proches de la transition $\Gamma_8^+ \rightarrow \Gamma_7^-$, située aux alentours de 4.2 eV. En effet, les fonctions d'onde de la bande de conduction en Γ_7^- sont de type s, pures de spin. Un calcul analogue à celui présenté dans la partie 2.4 prévoit une polarisation de -50% pour cette transition en lumière σ^+. En réalité, ce cas est exactement celui rencontré dans GaAs, du point de vue de la symétrie des fonctions d'onde (dans le groupe T_d, le niveau Γ_8^+ est noté Γ_8, le niveau Γ_7^- est noté Γ_6). On passerait donc d'une polarisation de +25% au gap direct à une polarisation de -50%. Suivre l'évolution de cette polarisation en fonction de l'énergie d'excitation pourrait fournir des informations extrêmement riches.

5 Conclusion générale et perspectives

Nous avons mené dans ce travail une étude du pompage optique du silicium massif dans deux expériences distinctes. La première est une expérience de photoluminescence polarisée en régime permanent. La deuxième est une expérience de photo-émission résolue en spin et en énergie. A cause d'un gap indirect et d'un faible couplage spin-orbite, l'injection et la détection d'une polarisation électronique dans le silicium est un problème difficile. La principale difficulté réside dans la grande différence d'ordres de grandeur entre le temps de relaxation de spin et le temps de vie. Pour contourner cette difficulté, l'idée directrice a été d'imaginer un moyen de raccourcir ce temps de vie. L'introduction de centres de recombinaison n'a pas produit les résultats escomptés en luminescence. Des structures polarisées ont néanmoins été découvertes, mais leur comportement, notamment en fonction d'un champ magnétique transverse, ne permet pas de conclure à la signature du pompage optique. En photo-émission résolue en énergie et en spin, il est possible de sélectionner les électrons qui sont émis dans le vide balistiquement, et de mesurer directement leur polarisation. En se plaçant au gap direct du silicium, les transitions entre bandes de valence et bandes de conduction deviennent directes, et la profondeur d'absorption de la lumière devient inférieure à la longueur de diffusion de spin. Dans ces conditions, nous avons obtenu la première mesure directe de la polarisation initiale injectée optiquement dans le silicium. Ces résultats montrent que la photo-émission polarisée est une méthode pertinente pour la compréhension de la physique du spin dans le silicium.

Néanmoins, il faut souligner que l'interprétation de ces résultats est encore délicate. Les perspectives de ce travail sont donc nombreuses.

Sur le plan théorique, il faudra reconsidérer de façon plus détaillée le calcul de la polarisation initiale, notamment dans le régime des transitions indirectes. En effet, nous avons simplifié le problème en ne considérant que le cas où l'étape de transition optique intervient avant l'étape de collision avec le phonon. Dans ce cas, l'électron transite par un état virtuel, dont la symétrie est mal définie, mais pour lequel un calcul de polarisation peut malgré tout être fait en prenant en compte la symétrie des états Γ_6^- et Γ_8^- seuls, ou conjointement, dans le formalisme de la matrice densité. En réalité, le mécanisme qui débute par la collision avec un phonon, avant d'effectuer une transition optique très loin du centre de zone est probablement aussi important, et dans ce cas, le calcul de polarisation devrait faire intervenir la symétrie d'états à grands vecteurs d'onde dans la bande de valence et dans la bande de conduction. Un calcul numérique pourrait être fait, en développant les fonctions d'onde de ces états par la méthode **k.p** loin du centre de zone. Dans le cas des transitions indirectes, cela a été fait par Nastos *et al.*[128], à partir du modèle à 30 bandes proposé par Richard[55]. Un modèle adapté au cas des transitions indirectes permettrait peut-être de donner une raison fondamentale à l'absence de polarisation de la luminescence excitée au seuil fondamental. Il permettrait aussi de calculer la distribution de polarisation initiale qui résulte de l'ensemble des états finaux accessibles à énergie d'excitation donnée. Cela pourrait être également le point de départ d'un modèle de diffusion plus réaliste en photo-émission, qui tienne compte de la relaxation en énergie et en spin durant le transport vers la surface, et qui permette ainsi de comprendre plus finement le comportement des PEDC en fonction de l'énergie d'excitation.

Sur le plan expérimental, il faudra reprendre l'exploration des PEDC en faisant varier plus finement l'énergie d'excitation. L'étude de la polarisation à basse énergie d'excitation pourra se faire en travaillant sur des membranes de silicium dont l'épaisseur sera inférieure ou égale à la longueur de diffusion de spin. Il pourra s'agir de membranes formées par attaque

chimique contrôlée sur un cristal massif, ou de couches minces silicium de type SOI. Dans les deux cas, il faudra tester si la procédure de nettoyage des surfaces sous vide à haute température est bien adaptée à des épaisseurs de silicium de l'ordre du micron. Si cette procédure ne convient pas, une façon élégante de contourner la difficulté serait de protéger la surface par un greffage chimique de chaîne organique, qui peut être retiré sous vide par un chauffage modéré[129] (quelques centaines de degrés). Si aucune polarisation n'est observée, cela invalidera l'effet de la grande profondeur d'absorption, et confirmera l'hypothèse d'un problème d'estimation sur la polarisation initiale. Si en revanche une polarisation est observée, il faudra la rapprocher des valeurs théoriques.

Il pourra ensuite augmenter l'énergie d'excitation dans le domaine visible, en attachant une importance particulière au moment où les transitions vers la vallée L sont excitées. Cela permettra peut-être de voir si le changement de signe dans la polarisation est relié au franchissement de ce point particulier, ce que laisse supposer le comportement observé à 2.540 eV. Le laser Krypton employé dans cette étude comporte toute une série de raies dans cette région-là qui n'ont pas été encore testées.

Enfin, il faudra faire varier finement l'énergie d'excitation dans un domaine proche du gap direct. L'idéal serait de disposer d'une source accordable continue, car comme nous l'avons vu, un important changement de signe de la polarisation peut se manifester sur des gammes d'énergie de l'ordre de l'énergie d'interaction spin-orbite dans la bande de conduction, valeur que l'on pourrait mesurer expérimentalement pour la première fois. L'emploi d'une lampe Xénon équipée d'un monochromateur travaillant dans l'UV pourrait permettre de mener cette étude. A partir du moment où les transitions directes et indirectes se superposent, il pourrait être intéressant de séparer le rôle des deux contributions en ajustant le niveau du vide à une

valeur contrôlée. Sur GaAs, le contrôle de la position du niveau du vide peut être fait en jouant sur la pression partielle d'oxygène[104]. En poussant encore plus haut l'énergie d'excitation, nous avons vu qu'on pouvait prédire un autre changement de signe de la polarisation, lié à l'excitation des transitions vers Γ_7^-. Il serait très instructif de pouvoir le vérifier expérimentalement.

6 Annexes

6.1 Polarisation d'une lumière quelconque

6.1.1 Base de décomposition en composantes circulaires

Soit $(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z)$ une base orthonormale directe. On construit $(\mathbf{e}^+, \mathbf{e}^-)$ tels que :

$$\begin{cases} \mathbf{e}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}_x + i\mathbf{e}_y) \\ \mathbf{e}^- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}_x - i\mathbf{e}_y) \end{cases} \quad \textbf{6-1}$$

L'axe $\mathbf{e}_z$ représente la direction de propagation de la lumière. Une lumière quelconque de pulsation ω et de vecteur d'onde **q** se propageant suivant l'axe $\mathbf{e}_z$ peut être représentée par son potentiel vecteur **A** :

$$\mathbf{A} = e^{i(qz-\omega t)}(A_x\mathbf{e}_x + A_y\mathbf{e}_y) \quad \textbf{6-2}$$

En posant :

$$\begin{cases} A^+ = \frac{A_x - iA_y}{\sqrt{2}} \\ A^- = \frac{A_x + iA_y}{\sqrt{2}} \end{cases} \quad \textbf{6-3}$$

A s'exprime encore sous la forme :

$$\mathbf{A} = e^{i(qz-\omega t)}(A^+\mathbf{e}^+ + A^-\mathbf{e}^-) \quad \textbf{6-4}$$

Son intensité I est alors :

$$I = \frac{1}{2}\mathbf{A}\overline{\mathbf{A}} = \frac{|A_x|^2 + |A_y|^2}{2} = \frac{|A^+|^2 + |A^-|^2}{2} \quad \textbf{6-5}$$

Une lumière polarisée circulaire droite (notée σ^+) est définie par son potentiel vecteur $\mathbf{A}^+$ tel que A_y=iA_x, d'où :

$$\mathbf{A}^{+} = e^{i(qz-\omega t)} A^{+} \mathbf{e}^{+} \qquad \textbf{6-6}$$

Dans le plan $(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y)$, $\mathbf{A}^+$ décrit un cercle dans le sens trigonométrique. Son intensité est :

$$I^{+} = \frac{\left|A^{+}\right|^2}{2} \qquad \textbf{6-7}$$

De même, une lumière polarisée circulaire gauche (notée σ^-) est définie par son potentiel vecteur $\mathbf{A}^-$ tel que $A_y=-iA_x$, d'où :

$$\mathbf{A}^{-} = e^{i(qz-\omega t)} A^{-} \mathbf{e}^{-} \qquad \textbf{6-8}$$

Dans le plan $(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y)$, $\mathbf{A}^-$ décrit un cercle dans le sens anti-trigonométrique. Son intensité est :

$$I^{-} = \frac{\left|A^{-}\right|^2}{2} \qquad \textbf{6-9}$$

La base $(\mathbf{e}^+, \mathbf{e}^-)$ apparaît donc comme une base naturelle de décomposition de la lumière en composante circulaire droite et gauche. Ainsi, la superposition d'une lumière σ^+ d'intensité I^+ et d'une lumière σ^- d'intensité I^- s'écrit simplement dans $(\mathbf{e}^+, \mathbf{e}^-)$:

$$\mathbf{A} = e^{i(qz-\omega t)} \sqrt{2} \left(\sqrt{I^{+}} \mathbf{e}^{+} + \sqrt{I^{-}} \mathbf{e}^{-} \right) \qquad \textbf{6-10}$$

On peut définir maintenant le taux de polarisation d'une lumière quelconque :

$$\eta = \frac{I^{+} - I^{-}}{I^{+} + I^{-}} = \frac{\left|A^{+}\right|^2 - \left|A^{-}\right|^2}{\left|A^{+}\right|^2 + \left|A^{-}\right|^2} \qquad \textbf{6-11}$$

On définit aussi les quantités η^+ et η^- qui sont les taux de polarisation σ^+ et σ^- :

$$\begin{cases} \eta^{+} = \dfrac{\left|A^{+}\right|^2}{\left|A^{+}\right|^2 + \left|A^{-}\right|^2} \\ \eta^{-} = \dfrac{\left|A^{-}\right|^2}{\left|A^{+}\right|^2 + \left|A^{-}\right|^2} \end{cases} \qquad \textbf{6-12}$$

reliés à η par les relations :

$$\begin{cases} \eta^{+} = \frac{1}{2}(1+\eta) \\ \eta^{-} = \frac{1}{2}(1-\eta) \end{cases} \quad \textbf{6-13}$$

6.1.2 Décomposition d'une lumière quelconque dans la base (e_+,e_-)

On considère maintenant une lumière quelconque :

$$\mathbf{A} = e^{i(qz-\omega t)}\left(|A_x|e^{i\phi_x}\mathbf{e}_x + |A_y|e^{i\phi_y}\mathbf{e}_y\right) \quad \textbf{6-14}$$

Le taux de polarisation d'une lumière quelconque peut donc s'écrire :

$$\eta = \frac{\left|1-i\tan\alpha e^{i\phi}\right|^2 - \left|1+i\tan\alpha e^{i\phi}\right|^2}{\left|1-i\tan\alpha e^{i\phi}\right|^2 + \left|1+i\tan\alpha e^{i\phi}\right|^2}\text{, avec :} \quad \textbf{6-15}$$

$$\tan\alpha = \left|\frac{A_y}{A_x}\right| \text{ et } \phi = \phi_y - \phi_x \quad \textbf{6-16}$$

Ce taux de polarisation peut encore s'écrire sous la forme plus simple :

$$\eta = \sin 2\alpha \sin\phi \quad \textbf{6-17}$$

Le pourcentage de lumière σ^+ est :

$$\eta^{+} = \frac{1}{2}(1+\sin 2\alpha\sin\phi) \quad \textbf{6-18}$$

Le pourcentage de lumière σ^- est :

$$\eta^{-} = \frac{1}{2}(1-\sin 2\alpha\sin\phi) \quad \textbf{6-19}$$

Pour une lumière circulaire σ^+ par exemple (α=45°, ϕ=+π/2), on retrouve bien que η=1, η^+=1, η^-=0. Pour une lumière rectiligne, ϕ=0, et quel que soit α, on a η=0, η^+=η^-=1/2.

6.1.3 Action d'une lame retardatrice

6.1.3.1 Cas général

Une lame retardatrice d'épaisseur e possède 2 axes propres orthogonaux suivant lesquels la lumière ne se propage pas avec la même vitesse de phase. Si on note n_x et n_y ses indices, la différence de marche à la sortie de la lame sera :

$$\delta = (n_y - n_x)e \qquad \textbf{6-20}$$

La différence de phase sera notée :

$$\varphi = 2\pi\frac{\delta}{\lambda} \qquad \textbf{6-21}$$

A cette lame est associée la matrice diagonale $R(\varphi) = \begin{pmatrix} e^{i2\pi\frac{n_x e}{\lambda}} & 0 \\ 0 & e^{i2\pi\frac{n_y e}{\lambda}} \end{pmatrix}$, dans la base ($\mathbf{e}_x$,$\mathbf{e}_y$).

Après traversée de la lame, le vecteur **A** devient dans la base ($\mathbf{e}_x$,$\mathbf{e}_y$) :

$$R(\varphi).\mathbf{A} = \begin{pmatrix} |A_x| e^{i\left(\phi_x + 2\pi\frac{n_x e}{\lambda}\right)} \\ |A_y| e^{i\left(\phi_y + 2\pi\frac{n_y e}{\lambda}\right)} \end{pmatrix} \qquad \textbf{6-22}$$

Le taux de polarisation à la sortie de la lame sera donc :

$$\eta = \sin 2\alpha \sin(\phi + \varphi) \qquad \textbf{6-23}$$

6.1.3.2 Cas particulier

Lumière rectiligne (ϕ=0) de longueur d'onde λ à 45° d'une lame donnée quart-d'onde à λ_0.

On pose $\lambda = \lambda_0 + \delta\lambda$, $\varepsilon = \frac{\delta\lambda}{\lambda_0}$ très petit devant 1. Si l'on suppose que les indices de la lame ne

varient pas avec la longueur d'onde, ce qui est raisonnable dans le domaine visible, alors $\varphi = \frac{\pi}{2}\frac{\lambda_0}{\lambda_0 + \delta\lambda} = \frac{\pi}{2}\frac{1}{1+\varepsilon}$ et à l'ordre 1, le taux de polarisation de la lumière après la lame est :

$$\eta = 1 - \frac{\pi^2}{8}\varepsilon^2 \qquad \textbf{6-24}$$

6.2 Résolution de l'équation de diffusion du spin

On considère le cas unidimensionnel d'un semi-conducteur délimité par les plans x=0 et x=d, éclairé par un flux incident ϕ de photons d'énergie $h\nu$, normal au plan x=0.

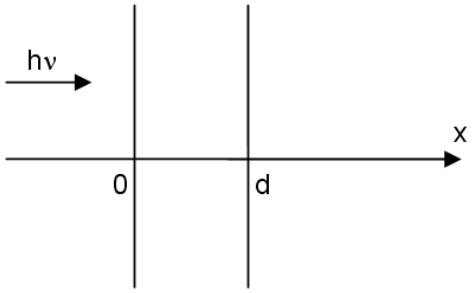


Figure 6-1 : diffusion de spin dans un semi-conducteur délimité par les plans x=0, et x=d.

On appelle V_R et V_R' les vitesses de recombinaison en x=0 et x=d, que l'on suppose indépendantes du spin. Les processus considérés pour établir l'équation de diffusion du spin des porteurs minoritaires sont les suivants :

- La génération, dépendant de la puissance incidente, du spin, du coefficient d'absorption, et de la profondeur x
- La durée de vie finie τ des électrons dans la bande de conduction, indépendante du spin.
- La vitesse de relaxation, $1/T_1$, indépendante du spin.

- La diffusion, avec un coefficient de diffusion identique D pour les deux orientations de spin.

En régime stationnaire, l'équilibre entre les termes de génération et de disparition de spin s'écrit :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial n_\uparrow}{\partial t} = \Phi(1-R)g_\uparrow \alpha e^{-\alpha x} - \dfrac{1}{\tau}n_\uparrow - \dfrac{1}{2T_1}n_\uparrow + \dfrac{1}{2T_1}n_\downarrow + D\dfrac{\partial^2 n_\uparrow}{\partial x^2} = 0 \\ \dfrac{\partial n_\downarrow}{\partial t} = \Phi(1-R)g_\downarrow \alpha e^{-\alpha x} - \dfrac{1}{\tau}n_\downarrow - \dfrac{1}{2T_1}n_\downarrow + \dfrac{1}{2T_1}n_\uparrow + D\dfrac{\partial^2 n_\downarrow}{\partial x^2} = 0 \end{cases} \quad \textbf{6-25}$$

Ce système d'équation se combine en une forme plus explicite :

$$\begin{cases} \Phi(1-R)(g_\uparrow + g_\downarrow)\alpha\tau e^{-\alpha x} - n + L^2\dfrac{\partial^2 n}{\partial x^2} = 0 \\ \Phi(1-R)(g_\uparrow - g_\downarrow)\alpha\tau_S e^{-\alpha x} - \Delta n + L_S{}^2\dfrac{\partial^2 \Delta n}{\partial x^2} = 0 \end{cases} \quad \textbf{6-26}$$

avec :

$$\frac{1}{\tau_S} = \frac{1}{\tau} + \frac{1}{T_1} \;;\; L = \sqrt{D\tau} \;;\; L_S = \sqrt{D\tau_S} \;;\; n = n_\uparrow + n_\downarrow \;;\; \Delta n = n_\uparrow - n_\downarrow \;;\; P_i = \frac{g_\uparrow - g_\downarrow}{g_\uparrow + g_\downarrow}$$

La première équation est l'équation habituelle de diffusion. La deuxième est l'équation de diffusion du spin. Les deux équations se résolvent de la même façon, en remplaçant $(g_\uparrow + g_\downarrow)$ par $(g_\uparrow - g_\downarrow)$, L par L_S, et τ par τ_S.

Solution générale :

$$\begin{cases} n = Ae^{-\frac{x}{L}} + Be^{\frac{x}{L}} + \dfrac{\Phi(1-R)(g_\uparrow + g_\downarrow)\alpha\tau}{1-(\alpha L)^2}e^{-\alpha x} \\ \Delta n = A_S e^{-\frac{x}{L_S}} + B_S e^{\frac{x}{L_S}} + \dfrac{\Phi(1-R)(g_\uparrow - g_\downarrow)\alpha\tau_S}{1-(\alpha L_S)^2}e^{-\alpha x} \end{cases} \quad \textbf{6-27}$$

Les constantes A, B, A_S et B_S sont fixées par les conditions aux limites :

$$\begin{cases} D\dfrac{\partial n_{\uparrow}}{\partial x}(0) = Sn_{\uparrow}(0) \\ -D\dfrac{\partial n_{\uparrow}}{\partial x}(d) = S'n_{\uparrow}(d) \end{cases} \text{ et } \begin{cases} D\dfrac{\partial n_{\downarrow}}{\partial x}(0) = Sn_{\downarrow}(0) \\ -D\dfrac{\partial n_{\downarrow}}{\partial x}(d) = S'n_{\downarrow}(d) \end{cases} \quad \textbf{6-28}$$

On voit que ces conditions ne dépendent pas du spin (on pourrait supprimer les indices up et down). On peut les combiner sous la forme :

$$\begin{cases} D\dfrac{\partial n}{\partial x}(0) = Sn(0) \\ -D\dfrac{\partial n}{\partial x}(d) = S'n(d) \end{cases} \text{ et } \begin{cases} D\dfrac{\partial \Delta n}{\partial x}(0) = S\Delta n(0) \\ -D\dfrac{\partial \Delta n}{\partial x}(d) = S'\Delta n(d) \end{cases} \quad \textbf{6-29}$$

On pose maintenant :

$$g(x) = \Phi(1-R)(g_{\uparrow} + g_{\downarrow})\alpha\tau e^{-\alpha x} = Ge^{-\alpha x} \quad \textbf{6-30}$$

$$g_S(x) = \Phi(1-R)(g_{\uparrow} - g_{\downarrow})\alpha\tau_S e^{-\alpha x} = G_S e^{-\alpha x} \quad \textbf{6-31}$$

et l'on s'intéresse aux constantes A_S et B_S par exemple :

$$\begin{cases} A_S\left(\dfrac{-1}{L_S} - \dfrac{V_R}{D}\right) + B_S\left(\dfrac{1}{L_S} - \dfrac{V_R}{D}\right) = \dfrac{G_S}{1-(\alpha L_S)^2}\left(\alpha + \dfrac{V_R}{D}\right) \\ A_S e^{-\frac{d}{L_S}}\left(\dfrac{-1}{L_S} + \dfrac{V_R'}{D}\right) + B_S e^{\frac{d}{L_S}}\left(\dfrac{1}{L_S} + \dfrac{V_R'}{D}\right) = \dfrac{G_S e^{-\alpha d}}{1-(\alpha L_S)^2}\left(\alpha - \dfrac{V_R'}{D}\right) \end{cases} \quad \textbf{6-32}$$

$$\begin{cases} A_S = \dfrac{G_S}{1-(\alpha L_S)^2} \dfrac{\left(\dfrac{1}{L_S} + \dfrac{V_R'}{D}\right)e^{\frac{d}{L_S}}\left(\alpha + \dfrac{V_R}{D}\right) - \left(\dfrac{1}{L_S} - \dfrac{V_R}{D}\right)e^{-\alpha d}\left(\alpha - \dfrac{V_R'}{D}\right)}{\left(-\dfrac{1}{L_S} - \dfrac{V_R}{D}\right)e^{\frac{d}{L_S}}\left(\dfrac{1}{L_S} + \dfrac{V_R'}{D}\right) - \left(-\dfrac{1}{L_S} + \dfrac{V_R'}{D}\right)e^{-\frac{d}{L_S}}\left(\dfrac{1}{L_S} - \dfrac{V_R}{D}\right)} \\ B_S = \dfrac{G_S}{1-(\alpha L_S)^2} \dfrac{-\left(-\dfrac{1}{L_S} + \dfrac{V_R'}{D}\right)e^{\frac{d}{L_S}}\left(\alpha + \dfrac{V_R}{D}\right) + \left(-\dfrac{1}{L_S} - \dfrac{V_R}{D}\right)e^{-\alpha d}\left(\alpha - \dfrac{V_R'}{D}\right)}{\left(-\dfrac{1}{L_S} - \dfrac{V_R}{D}\right)e^{\frac{d}{L_S}}\left(\dfrac{1}{L_S} + \dfrac{V_R'}{D}\right) - \left(-\dfrac{1}{L_S} + \dfrac{V_R'}{D}\right)e^{-\frac{d}{L_S}}\left(\dfrac{1}{L_S} - \dfrac{V_R}{D}\right)} \end{cases} \quad \textbf{6-33}$$

Ce qui donne l'expression générale :

$$\Delta n = \frac{G_S}{(\alpha L_S)^2 - 1}\left\{ - e^{-\alpha x} + \frac{\left(\frac{\alpha}{L_S} + \frac{V_R}{DL_S}\right)\cosh\left(\frac{d-x}{L_S}\right) + \left(\frac{\alpha V_R'}{D} + \frac{V_R V_R'}{D^2}\right)\sinh\left(\frac{d-x}{L_S}\right)}{\left(\frac{V_R + V_R'}{L_S D}\right)\cosh\left(\frac{d}{L_S}\right) + \left(\frac{1}{L_S^2} + \frac{V_R V_R'}{D^2}\right)\sinh\left(\frac{d}{L_S}\right)} \right.$$
$$\left. + \frac{\left(\frac{-\alpha}{L_S} + \frac{V_R'}{DL_S}\right)\cosh\left(\frac{x}{L_S}\right) + \left(-\frac{\alpha V_R}{D} + \frac{V_R V_R'}{D^2}\right)\sinh\left(\frac{x}{L_S}\right)}{\left(\frac{V_R + V_R'}{L_S D}\right)\cosh\left(\frac{d}{L_S}\right) + \left(\frac{1}{L_S^2} + \frac{V_R V_R'}{D^2}\right)\sinh\left(\frac{d}{L_S}\right)} e^{-\alpha d} \right\} \quad \textbf{6-34}$$

La solution pour n est identique en remplaçant G_S par G, et L_S par L.

Cette expression se simplifie grandement si l'on considère $V_R' \approx 0$, et que l'on s'intéresse à la polarisation des électrons en x=0 :

$$\Delta n(0) = \frac{G_S}{(\alpha L_S)^2 - 1}\left\{ \frac{\alpha L_S - \tanh\left(\frac{d}{L_S}\right)}{\frac{V_R L_S}{D} + \tanh\left(\frac{d}{L_S}\right)} + \frac{-\alpha L_S}{\frac{V_R L_S}{D} + \sinh\left(\frac{d}{L_S}\right)} e^{-\alpha d} \right\} \quad \textbf{6-35}$$

Plusieurs cas sont maintenant d'intérêt :

Premier cas : $\alpha d \ll 1$ et $d \ll L_S$

Un développement au premier ordre en αd et d/L_S donne :

$$e^{-\alpha d} \approx 1 - \alpha d \text{ et } \sinh\left(\frac{d}{L_S}\right) \approx \tanh\left(\frac{d}{L_S}\right) \approx \frac{d}{L_S} \quad \textbf{6-36}$$

$$\Delta n(0) = G_S \frac{d}{L_S}\left(\frac{V_R L_S}{D} + \frac{d}{L_S}\right)^{-1} \quad \textbf{6-37}$$

De la même façon, on obtient pour n(0) :

$$n(0) = G\frac{d}{L}\left(\frac{V_R L}{D} + \frac{d}{L}\right)^{-1} \quad \textbf{6-38}$$

Si bien que la polarisation des électrons photo-émis s'écrit :

$$P(0) = \frac{\Delta n(0)}{n(0)} = P_i \sqrt{\frac{\tau_S}{\tau}} \left\{ \frac{\frac{V_R L}{D} + \frac{d}{L}}{\frac{V_R L_S}{D} + \frac{d}{L_S}} \right\} \qquad \textbf{6-39}$$

Application numérique pour le Si :

Pour un flux lumineux de 1 mW de photons d'énergie 1 eV, focalisé sur une surface de 100 μm^2 : ϕ=6.25 10^{25} photons.m^{-2}.s^{-1}.

P_i=0.25 ; R=0.35 ;

V_R=10^5 m.s^{-1} ; D=3.10^{-3} m^2.s^{-1} ; τ=10^{-6} s ; T_l=10^{-9} s ;

L=55 μm ; L_S=2 μm ; d=1 μm.

La Figure 6-2 montre les profils des concentrations n, Δn et de la polarisation en fonction de l'épaisseur avec les paramètres ci-dessus.

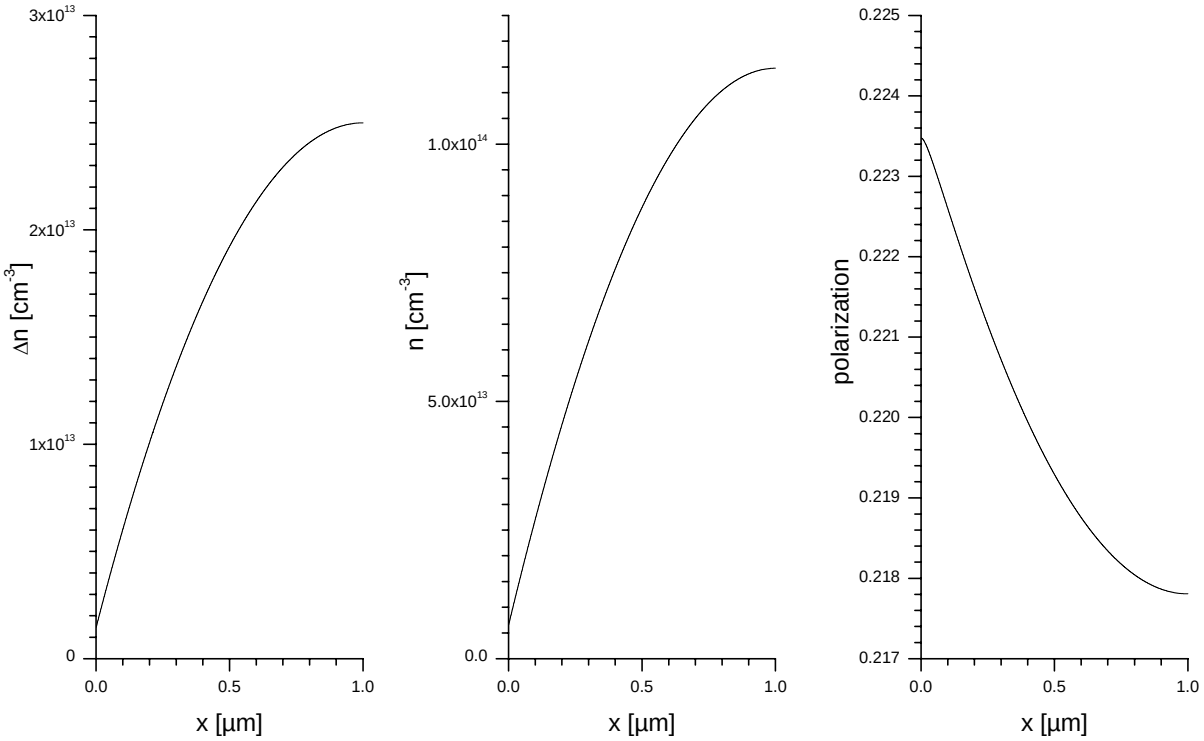


Figure 6-2 : profils de (n↑-n↓), (n↑+n↓), et de la polarisation électronique en fonction de l'épaisseur dans le cas d'un faible coefficient d'absorption et d'une membrane d'épaisseur faible devant la longueur de diffusion de spin.

Deuxième cas : $\alpha d >> 1$ et $d >> L_S$

C'est le cas d'un wafer commercial de silicium (d=100 μm) et d'un fort coefficient d'absorption, par exemple dans l'UV à 3.4 eV : $\alpha = 10^8\ m^{-1}$.

$$\Delta n(0) = \frac{G_S}{(\alpha L_S)^2 - 1}\left\{\frac{\alpha L_S - \tanh\left(\frac{d}{L_S}\right)}{\frac{V_R L_S}{D} + \tanh\left(\frac{d}{L_S}\right)}\right\} \text{ et avec } d >> L_S : \qquad \textbf{6-40}$$

$$\Delta n(0) = \frac{G_S}{(\alpha L_S)^2 - 1}\left\{\frac{\alpha L_S - 1}{\frac{V_R L_S}{D} + 1}\right\} \qquad \textbf{6-41}$$

La même expression est valable pour n (avec le même jeu sur le changement des variables), si bien que la polarisation en x=0 s'écrit :

$$P(0)=\frac{\Delta n(0)}{n(0)}=P_i\frac{\tau_S}{\tau}\frac{\alpha L+1}{\alpha L_S+1}\frac{\frac{V_R L}{D}+1}{\frac{V_R L_S}{D}+1} \qquad \textbf{6-42}$$

A cause du fort coefficient d'absorption, on a aussi $\alpha L_s>>1$ et $\alpha L>>1$, ce qui donne :

$$P(0)=\frac{\Delta n(0)}{n(0)}=P_i\sqrt{\frac{\tau_S}{\tau}}\left\{\frac{\frac{V_R L}{D}+1}{\frac{V_R L_S}{D}+1}\right\} \qquad \textbf{6-43}$$

Application numérique :

Avec les mêmes paramètres physiques pour le silicium, mais $\alpha=10^8$ m^{-1}, d=100 μm, et un flux incident de 1 mW de photons d'énergie de 3.4 eV focalisé sur 100 μm^2, la Figure 6-3 montre les profils des concentrations n, Δn et de la polarisation en fonction de l'épaisseur avec les paramètres ci-dessus.

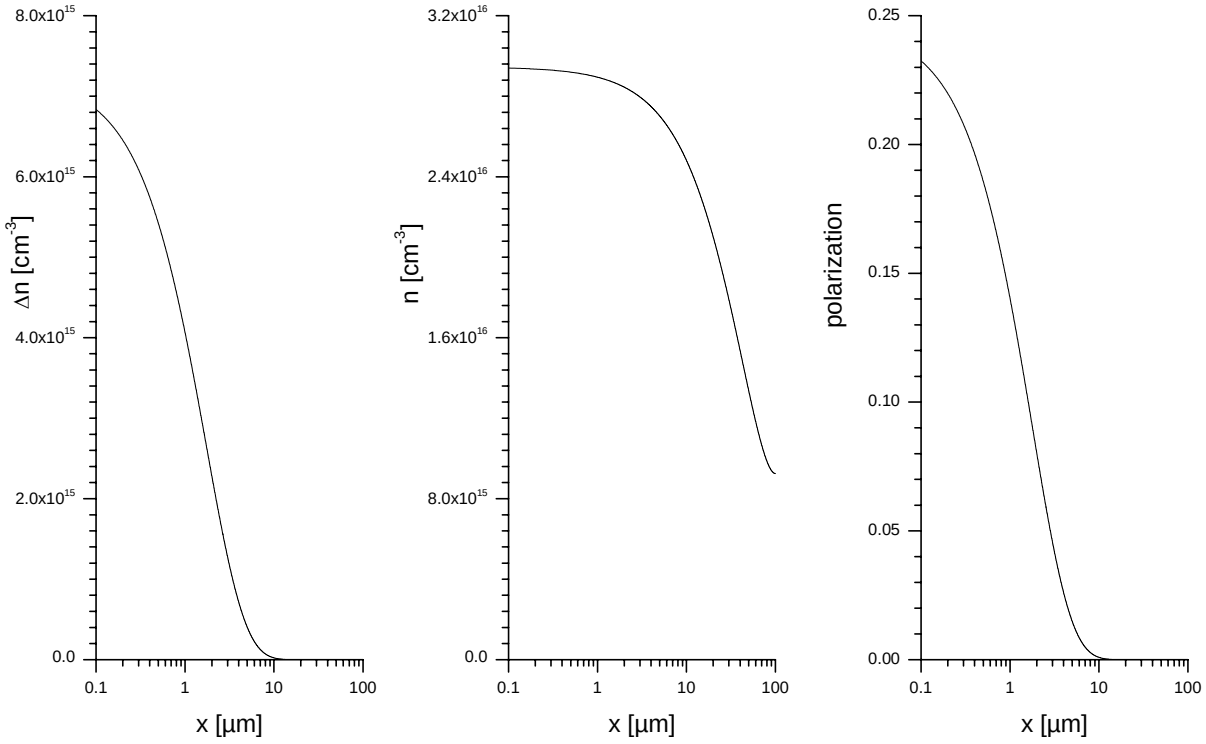


Figure 6-3 : profil de (n↑-n↓), (n↑+n↓), et de la polarisation électronique en fonction de l'épaisseur dans le cas d'un fort coefficient d'absorption et d'une membrane d'épaisseur grande devant la longueur de diffusion de spin.

6.3 Calcul de l'angle de rotation dans la bobine

Dans le champ magnétique $\mathbf{B}=B\mathbf{e}_x$ parallèle à la direction de propagation, le spin des électrons précesse à la vitesse angulaire $\omega=\gamma B$. Entre x et x+dx, la direction de polarisation tourne d'un angle $d\varphi = \omega dt = \gamma B \frac{dx}{v}$ où v est la vitesse de l'électron. Les dimensions géométriques de la bobine (diamètre a et longueur d) sont comparables, et le long de l'axe de la bobine, le champ magnétique varie comme :

$$B(x) = B_0\sqrt{\frac{1}{4}+\frac{a^2}{d^2}}\left[\cos(\theta_1)+\cos(\theta_2)\right] = AB_0 f(x) \qquad \textbf{6-44}$$

où B_0 est le champ mesuré au centre de la bobine, $A = \sqrt{\frac{1}{4}+\frac{a^2}{d^2}}$ est un facteur géométrique (a=2.5 cm, d=1.2 cm, A≈2.14), et f(x) est une expression sans dimension :

$$f(x) = \frac{x+d/2}{\sqrt{(x+d/2)^2+a^2}} - \frac{x-d/2}{\sqrt{(x-d/2)^2+a^2}} \qquad \textbf{6-45}$$

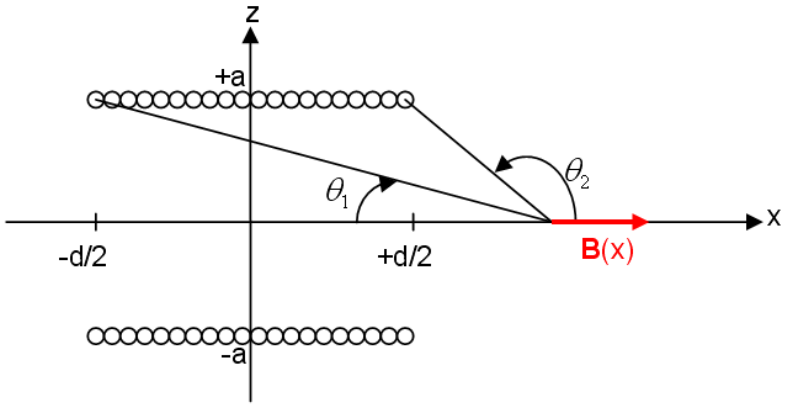


Figure 6-4 : champ magnétique le long de la bobine. Le calcul du champ est fait dans [130].

La variation du champ le long de x est représentée sur la Figure 6-5 :

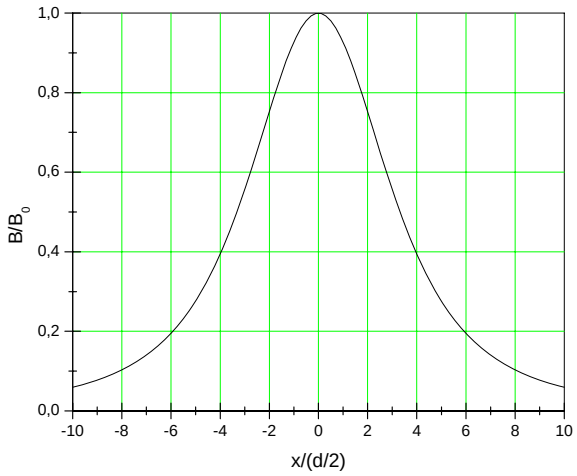


Figure 6-5 : variation du champ magnétique le long de la bobine.

On voit que le champ s'étend de manière non négligeable de part et d'autre de la bobine, et qu'il pénètre donc largement dans le détecteur de Mott, zone où les électrons sont accélérés à 30 keV, ce qui représente environ 35% de la vitesse de la lumière. Si on prend en compte la correction relativiste apportée à la vitesse :

$$v = \frac{c}{E_0 + E_{cin}} \sqrt{E_{cin}^{\ 2} + 2E_{cin}E_0} \qquad \textbf{6-46}$$

$E_0=m_0c^2=0.511$ MeV est l'énergie de l'électron au repos, $c=2.99792456\ 10^8$ m.s^{-1} est la vitesse de la lumière dans le vide, et $E_{cin}=eV(x)$ est l'énergie cinétique des électrons, avec V(x) le potentiel électrostatique à l'intérieur du détecteur de Mott. V(x) se calcule aisément et la variation de v(x) est donc connue en tout point de l'axe x. Entre x_1 et x_2, la direction de polarisation tourne donc d'un angle :

$$\varphi = A\gamma B_0 \int_{x_1}^{x_2} \frac{f(x)}{v(x)} dx \qquad \textbf{6-47}$$

Toutefois, la prise en compte de la forme exacte de v(x) complique fortement le calcul. On simplifie le problème en prenant v constant sur tout l'axe et égal $v(1keV)=1.875\ 10^7$ m.s^{-1}, ce qui permet d'intégrer l'expression 6-47 entre $-x_0$ et x_0 :

$$\varphi = \frac{A\gamma B_0}{v} 2\left[\sqrt{(x_0 + d/2)^2 + a^2} - \sqrt{(x_0 - d/2)^2 + a^2} \right] \qquad \textbf{6-48}$$

Pour $x_0=10$ cm, correspondant au diamètre du détecteur de Mott, le champ à appliquer pour faire tourner la polarisation d'un angle π est donc de 67 G.

6.4 Schéma d'ensemble de l'optique électronique

La Figure 6-6 ci-dessous montre une vue d'ensemble de toute l'optique électronique. Pour plus de clarté, seules les grandes parties qui la composent sont mentionnées.

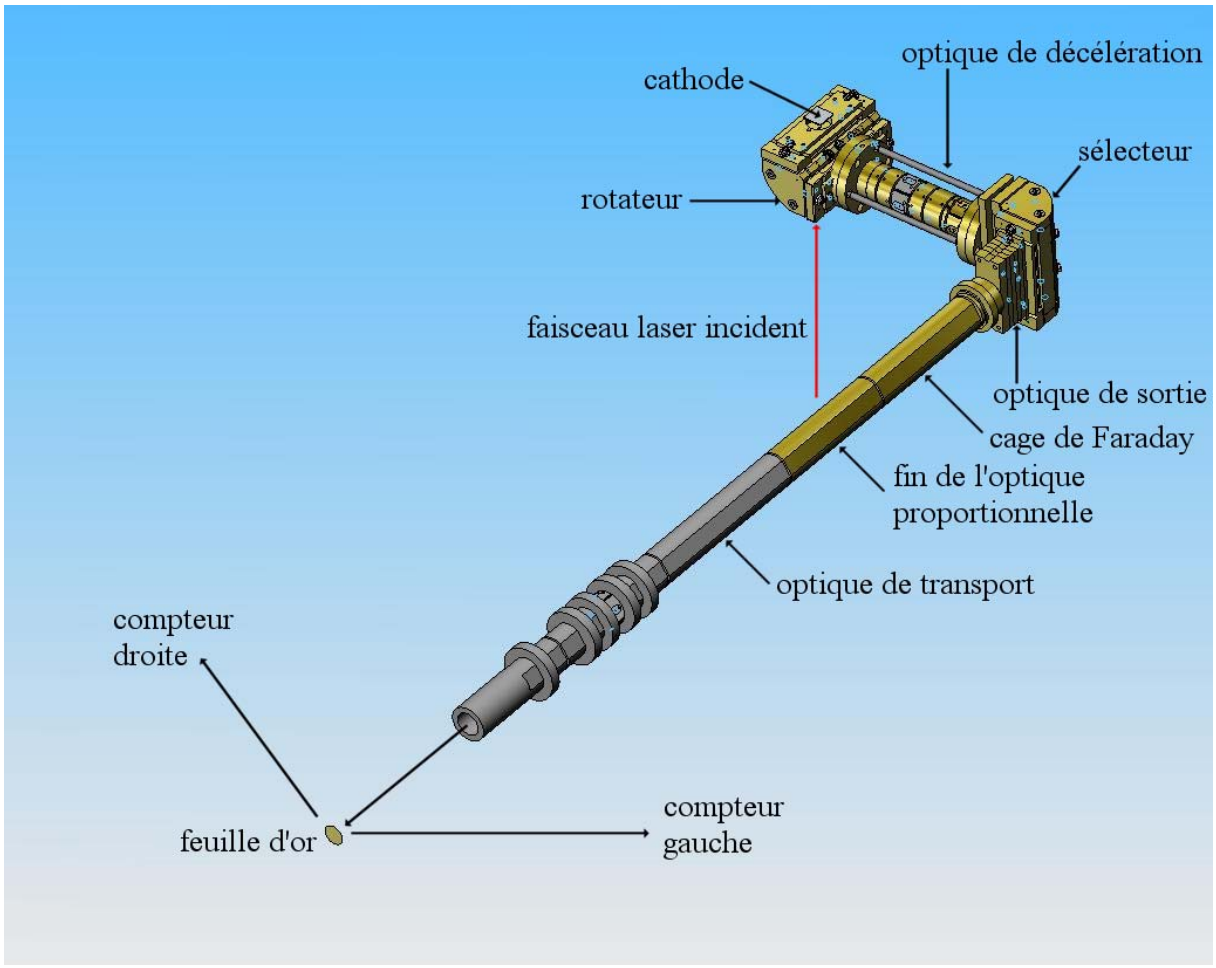


Figure 6-6 : schéma complet de l'optique électronique. Le blindage en µ-métal qui protège la partie dorée fonctionnant à basse énergie n'est pas représenté.

6.5 Correspondances des notations des symétries de groupe

La littérature emploie plusieurs types de notations. Dans ce manuscrit, le choix est fait d'employer la notation de Koster[48]. Pour aider le lecteur, on donne la correspondance entre les différents systèmes de notations. Correspondances du Tableau 6-1 tirées de Fishman[50] :

Koster	Γ_1^+	Γ_2^+	Γ_3^+	Γ_4^+	Γ_5^+	Γ_1^-	Γ_2^-	Γ_3^-	Γ_4^-	Γ_5^-
BSW	Γ_1	Γ_2	Γ_{12}	Γ'_{15}	Γ'_{25}	Γ'_1	Γ'_2	Γ'_{12}	Γ_{15}	Γ_{25}
variante	Γ_1^+	Γ_2^+	Γ_{12}^+	Γ_{15}^+	Γ_{25}^+	Γ_1^-	Γ_2^-	Γ_{12}^-	Γ_{15}^-	Γ_{25}^-
VL	α	β'	γ	δ'	ε	α'	β	γ'	δ	ε'
Heine	A_{1g}	A_{2g}	E_g	T_{1g}	T_{2g}	A_{1u}	A_{1u}	E_u	T_{1u}	T_{2u}

Tableau 6-1 : correspondances entre les différents systèmes de notation pour le groupe simple de O_h.

7 Bibliographie

1. Zutic, I., J. Fabian, and S.C. Erwin, *Spin injection and detection in silicon.* Physical Review Letters, 2006. **97**(2): p. 026602.
2. Jonker, B.T., et al., *Electrical spin-injection into silicon from a ferromagnetic metal/tunnel barrier contact.* Nature Physics, 2007. **3**(8): p. 542-546.
3. Huang, B., D.J. Monsma, and I. Appelbaum, *Coherent spin transport through a 350 micron thick silicon wafer.* Physical Review Letters, 2007. **99**(17): p. 177209.
4. Lampel, G., *Nuclear Dynamic Polarization by Optical Electronic Saturation and Optical Pumping in Semiconductors.* Physical Review Letters, 1968. **20**(10): p. 491-&.
5. Meier, F., in *Optical Orientation*. 1984, North-Holland Publishing: Amsterdam.
6. Parsons, R.R., *Band-to-Band Optical Pumping in Solids and Polarized Photoluminescence.* Physical Review Letters, 1969. **23**(20): p. 1152-&.
7. Bir, G.L., A.G. Aronov, and G.E. Pikus, *Spin relaxation of electrons scattered by holes.* Soviet Physics Jetp-Ussr, 1976. **42**: p. 705-&.
8. Dyakonov, M.I. and V.I. Perel, *Spin Orientation of Electrons Associated with Interband Absorption of Light in Semiconductors.* Soviet Physics Jetp-Ussr, 1971. **33**(5): p. 1053-&.
9. Fishman, G. and G. Lampel, *Spin Relaxation of Photoelectrons in Para-Type Gallium-Arsenide.* Physical Review B, 1977. **16**(2): p. 820-831.
10. Castner, T.G., *Raman Spin-Lattice Relaxation of Shallow Donors in Silicon.* Physical Review, 1963. **130**(1): p. 58-&.
11. Castner, T.G., *Orbach Spin-Lattice Relaxation of Shallow Donors in Silicon.* Physical Review, 1967. **155**(3): p. 816-&.
12. Castner, T.G., *Direct Measurement of Valley-Orbit Splitting of Shallow Donors in Silicon.* Physical Review Letters, 1962. **8**(1): p. 13-&.
13. Dugdale, D.E., S.D. Lacey, and Lancaste.G, *Temperature Dependent Hyperfine Interaction in Type Silicon.* Journal of Physics Part C Solid State Physics, 1971. **4**(5): p. 654-&.
14. Feher, G., *Electron Spin Resonance Experiments on Donors in Silicon .1. Electronic Structure of Donors by the Electron Nuclear Double Resonance Technique.* Physical Review, 1959. **114**(5): p. 1219-1244.
15. Feher, G. and E.A. Gere, *Electron Spin Resonance Experiments on Donors in Silicon .2. Electron Spin Relaxation Effects.* Physical Review, 1959. **114**(5): p. 1245-1256.
16. Honig, A. and E. Stupp, *Electron Spin-Lattice Relaxation in Phosphorus-Doped Silicon.* Physical Review, 1960. **117**(1): p. 69-83.
17. Kodera, H., *Effect of Doping on Electron Spin Resonanceain Phosphorus Doped Silicon Studied at Liquid Nitrogen Temperature.* Journal of the Physical Society of Japan, 1964. **19**(9): p. 1751-&.
18. Kodera, H., *Effect of Doping on Electron Spin Resonance in Phosphorus Doped Silicon.* Journal of the Physical Society of Japan, 1964. **19**(6): p. 915-&.
19. Kodera, H., *Effect of Doping on Electron Spin Resonance in Phosphorus Doped Silicon.* Journal of the Physical Society of Japan, 1966. **S 21**: p. 578-&.
20. Kodera, H., *Effect of Doping on Electron Spin Resonance in Phosphorus Doped Silicon .2.* Journal of the Physical Society of Japan, 1966. **21**(6): p. 1040-&.

21. Kodera, H., *Effect of Doping on Electron Spin Resonance in Phosphorus Doped Silicon .4. Experimental Study at Liquid Helium Temperature.* Journal of the Physical Society of Japan, 1969. **27**(5): p. 1197-&.
22. Kodera, H., *Effect of Doping on Electron Spin Resonance in Phosphorus Doped Silicon .3. Absorption Intensity.* Journal of the Physical Society of Japan, 1969. **26**(2): p. 377-&.
23. Kodera, H., *Dyson Effect in Electron Spin Resonance of Phosphorus Doped Silicon.* Journal of the Physical Society of Japan, 1970. **28**(1): p. 89-&.
24. Lacey, S.D. and G. Lancaster, *Motional Effects in Electron Spin Resonance Spectrum of Phosphorus in Silicon.* Physics Letters, 1966. **22**(4): p. 386-&.
25. Lancaster, G., J.A. Vanwyk, and E.E. Schneider, *Spin-Lattice Relaxation of Conduction Electrons in Silicon.* Proceedings of the Physical Society of London, 1964. **84**(5371): p. 19-&.
26. Lepine, D.J., *Spin Resonance of Localized and Delocalized Electrons in Phosphorus-Doped Silicon between 20 and 30 Degrees K.* Physical Review B, 1970. **2**(7): p. 2429-&.
27. Lepine, D.J., *Spin-Dependent Recombination on Silicon Surface.* Physical Review B, 1972. **6**(2): p. 436-&.
28. Morigaki, K., N. Kishimoto, and D.J. Lepine, *Resistivity Decrease Due to Electron-Spin Resonance in Metallic Region of Heavily Phosphorus Doped Silicon.* Solid State Communications, 1975. **17**(8): p. 1017-1019.
29. Portis, A.M., et al., *Electron Spin Resonance in a Silicon Semiconductor.* Physical Review, 1953. **90**(5): p. 988-989.
30. Tyryshkin, A.M., et al., *Electron spin relaxation times of phosphorus donors in silicon.* Physical Review B, 2003. **68**(19).
31. Tyryshkin, A.M., et al., *Spin manipulation of free two-dimensional electrons in Si/SiGe quantum wells.* Physical Review Letters, 2005. **94**(12).
32. Wilson, D.K. and G. Feher, *Electron Spin Resonance Experiments on Donors in Silicon .3. Investigation of Excited States by Application of Uniaxial Stress and Their Importance in Relaxation Processes.* Physical Review, 1961. **124**(4): p. 1068-&.
33. Yang, G. and A. Honig, *Concentration- and Compensation-Dependent Spin-Lattice Relaxation in N-Type Silicon.* Physical Review, 1968. **168**(2): p. 271-&.
34. Zarifis, V. and T.G. Castner, *Electron-Spin-Resonance Linewidth Behavior for Barely Metallic N-Type Silicon.* Physical Review B, 1987. **36**(11): p. 6198-6201.
35. Bagraev, N.T., L.S. Vlasenko, and R.A. Zhitnikov, *Optical Orientation of Si-29 Nuclei in Compensated Silicon.* Jetp Letters, 1976. **23**(11): p. 586-589.
36. Bagraev, N.T., L.S. Vlasenko, and R.A. Zhitnikov, *Influence of Depth of Location of Donor Levels on Degree of Optical Orientation of Si-29 Nuclei in Silicon.* Jetp Letters, 1976. **24**(7): p. 366-368.
37. Bagraev, N.T., L.S. Vlasenko, and R.A. Zhitnikov, *Determination of Spin Relaxation-Time of Electrons in Silicon by Method of Dynamic Polarization of Si-29 Nuclei under Optical-Pumping Conditions.* Soviet Physics Semiconductors-Ussr, 1976. **10**(10): p. 1199-1200.
38. Bagraev, N.T. and L.S. Vlasenko, *Optical Polarization of Lattice Nuclei in Heavily Deformed Silicon.* Fizika Tverdogo Tela, 1982. **24**(11): p. 3470-3472.
39. Verhulst, A.S., et al., *Optical pumping of Si-29 nuclear spins in bulk silicon at high magnetic field and liquid helium temperature.* Physical Review B, 2005. **71**(23).
40. Dyakonov, M.I. and V.I. Perel, *Spin Relaxation of Conduction Electrons in Noncentrosymmetric Semiconductors.* Soviet Physics Solid State,Ussr, 1972. **13**(12): p. 3023-3026.

41. Becker, P., P. Seyfried, and H. Siegert, *The Lattice-Parameter of Highly Pure Silicon Single-Crystals.* Zeitschrift Fur Physik B-Condensed Matter, 1982. **48**(1): p. 17-21.
42. Lampel, G., *Relaxation nucléare dans le silicium à 77 °K et polarisation dynamique par pompage optique*. 1968, Faculté des sciences de l'université de Paris: Orsay.
43. Nishino, T., M. Takeda, and Y. Hamakawa, *Direct Observation of Split-Off Exciton and Phonon Structures in Absorption-Spectrum of Silicon.* Solid State Communications, 1974. **14**(7): p. 627-630.
44. Wepfer, G.G., T.C. Collins, and R.N. Euwema, *Calculated Spin-Orbit Splittings of Some Group-Iv, Iii-V, and Ii-Vi Semiconductors.* Physical Review B, 1971. **4**(4): p. 1296-&.
45. Cohen, M.L. and Bergstre.Tk, *Band Structures and Pseudopotential Form Factors for 14 Semiconductors of Diamond and Zinc-Blende Structures.* Physical Review, 1966. **141**(2): p. 789-&.
46. Cardona, M. and F.H. Pollak, *Energy-Band Structure of Germanium and Silicon - K.P Method.* Physical Review, 1966. **142**(2): p. 530-&.
47. Chelikowsky, J.R. and M.L. Cohen, *Nonlocal Pseudopotential Calculations for Electronic-Structure of 11 Diamond and Zincblende Semiconductors.* Physical Review B, 1976. **14**(2): p. 556-582.
48. Koster, G.F., et al., *Properties of the thirty-two point groups*. 1963, Cambridge.
49. Cohen-Tannoudji, C., B. Diu, and F. Laloë, *Mécanique quantique*. 1998, Paris.
50. Fishman, G., *Semi-conducteurs : les bases de la théorie kp (à paraître)*.
51. Elliott, R.J., *Theory of the Effect of Spin-Orbit Coupling on Magnetic Resonance in Some Semiconductors.* Physical Review, 1954. **96**(2): p. 266-279.
52. Dresselhaus, G., A.F. Kip, and C. Kittel, *Cyclotron Resonance of Electrons and Holes in Silicon and Germanium Crystals.* Physical Review, 1955. **98**(2): p. 368-384.
53. Barber, H.D., *Effective Mass and Intrinsic Concentration in Silicon.* Solid-State Electronics, 1967. **10**(11): p. 1039-&.
54. Lawaetz, P., *Valence-Band Parameters in Cubic Semiconductors.* Physical Review B, 1971. **4**(10): p. 3460-&.
55. Richard, S., *Modélisation physique de la structure électronique, du transport et de l'ionisation par choc dans les matériaux IV-IV massifs contraints, et dans les puits quantiques.* 2004, Université Paris-Sud 11: Orsay.
56. Vouk, M.A. and E.C. Lightowlers, *2-Phonon Assisted Free Exciton Recombination Radiation from Intrinsic Silicon.* Journal of Physics C-Solid State Physics, 1977. **10**(18): p. 3689-3699.
57. Hensel, J.C., H. Hasegawa, and M. Nakayama, *Cyclotron Resonance in Uniaxially Stressed Silicon .2. Nature of Covalent Bond.* Physical Review, 1965. **138**(1A): p. A225-&.
58. Bludau, W., A. Onton, and W. Heinke, *Temperature-Dependence of Band-Gap of Silicon.* Journal of Applied Physics, 1974. **45**(4): p. 1846-1848.
59. Macfarlane, G.G., et al., *Fine Structure in the Absorption-Edge Spectrum of Si.* Physical Review, 1958. **111**(5): p. 1245-1254.
60. Lassailly, Y., et al., *Experimental Photoemission Results on the Low-Energy Conduction Bands of Silicon.* Physical Review B, 1990. **41**(2): p. 1266-1269.
61. Hybertsen, M.S. and S.G. Louie, *Electron Correlation in Semiconductors and Insulators - Band-Gaps and Quasi-Particle Energies.* Physical Review B, 1986. **34**(8): p. 5390-5413.
62. Schmidt, P., R. Berndt, and M.I. Vexler, *Ultraviolet light emission from Si in a scanning tunneling microscope.* Physical Review Letters, 2007. **99**(24).

63. Lautenschlager, P., P.B. Allen, and M. Cardona, *Temperature-Dependence of Band-Gaps in Si and Ge.* Physical Review B, 1985. **31**(4): p. 2163-2171.
64. Weber, W., *Adiabatic Bond Charge Model for Phonons in Diamond, Si, Ge, and Alpha-Sn.* Physical Review B, 1977. **15**(10): p. 4789-4803.
65. Shaklee, K.L. and R.E. Nahory, *Valley-Orbit Splitting of Free Excitons - Absorption Edge of Si.* Physical Review Letters, 1970. **24**(17): p. 942-&.
66. Virginia.
67. Jellison, G.E. and F.A. Modine, *Optical-Constants for Silicon at 300-K and 10-K Determined from 1.64-Ev to 4.73-Ev by Ellipsometry.* Journal of Applied Physics, 1982. **53**(5): p. 3745-3753.
68. Hall, L.H., J. Bardeen, and F.J. Blatt, *Infrared Absorption Spectrum of Germanium.* Physical Review, 1954. **95**(2): p. 559-560.
69. Cheeseman, I.C., *The Structure of the Long Wave Absorption Edge of Insulating Crystals.* Proceedings of the Physical Society of London Section A, 1952. **65**(385): p. 25-32.
70. Dumke, W.P., *Spontaneous Radiative Recombination in Semiconductors.* Physical Review, 1957. **105**(1): p. 139-144.
71. Nishino, T., M. Takeda, and Y. Hamakawa, *Analysis of Derivative Spectrum of Indirect Exciton Absorption in Silicon.* Solid State Communications, 1973. **12**(11): p. 1137-1140.
72. Barry Bebb, H., *Semiconductors and semimetals*. Vol. 8. 1972.
73. Pankove, *Optical processes in semiconductors*. 1971.
74. Kastler, A., **Quelques Suggestions Concernant La Production Optique Et La Detection Optique Dune Inegalite De Population Des Niveaux De Quantification Spatiale Des Atomes - Application a Lexperience De Stern Et Gerlach Et a La Resonance Magnetique.* Journal De Physique Et Le Radium, 1950. **11**(6): p. 255-265.
75. Meier, F. and B.P. Zakharchenya, eds. *Modern problems in condensed matter sciences*. Optical Orientation. (1984: Amsterdam: North-Holland.
76. Fishman, G., *Pompage optique dans l'arséniure de gallium et application du formalisme de l'opérateur densité à l'analyse de la polarisation de la luminescence dans les semi-conducteurs*. 1974: Orsay.
77. Yafet, Y., *Solid State Physics*. Vol. 14. 1963, New-York.
78. Zutic, I., J. Fabian, and S. Das Sarma, *Spintronics: Fundamentals and applications.* Reviews of Modern Physics, 2004. **76**(2): p. 323-410.
79. Hanle, W., *Über magnetische Beeinflussung der Polarisation der Resonanzfluoreszenz.* Zeitschrift Fur Physik A-Hadrons and Nuclei, 1924. **30**: p. 93.
80. Van Roosbroeck, W. and W. Shockley, *Photon-Radiative Recombination of Electrons and Holes in Germanium.* Physical Review, 1954. **94**(6): p. 1558-1560.
81. Wurfel, P., S. Finkbeiner, and E. Daub, *Generalized Plancks Radiation Law for Luminescence Via Indirect Transitions.* Applied Physics a-Materials Science & Processing, 1995. **60**(1): p. 67-70.
82. Dean, P.J., J.R. Haynes, and W.F. Flood, *New Radiative Recombination Processes Involving Neutral Donors and Acceptors in Silicon and Germanium.* Physical Review, 1967. **161**(3): p. 711-&.
83. Davies, G., *The Optical-Properties of Luminescence-Centers in Silicon.* Physics Reports-Review Section of Physics Letters, 1989. **176**(3-4): p. 83-188.
84. Ahrenkiel, R.K., et al., *Relationship of band-edge luminescence to recombination lifetime in silicon wafers.* Journal of Electronic Materials, 2008. **37**(4): p. 396-402.

85. Trupke, T. and R.A. Bardos, *Self-consistent determination of the generation rate from photoconductance measurements.* Applied Physics Letters, 2004. **85**(16): p. 3611-3613.
86. Zemskii, V.I., B.P. Zakharchenya, and D.N. Mirlin, *Polarization of Hot Photoluminescence in Semiconductors of Gaas Type.* Jetp Letters, 1976. **24**(2): p. 82-85.
87. Zakharchenya, B.P., V.I. Zemskii, and D.N. Mirlin, *Polarization Dependences in Spectrum of Hot Photoluminescence in Semiconductors of Gaas-Type and Its Relation with Processes of Impulse and Spin Relaxation.* Fizika Tverdogo Tela, 1977. **19**(6): p. 1725-1732.
88. Dymnikov, V.D., M.I. Dyakonov, and V.I. Perel, *Anisotropy of Momentum Distribution of Photoexcited Electrons and Polarization of Hot Luminescence in Semiconductors.* Zhurnal Eksperimentalnoi I Teoreticheskoi Fiziki, 1976. **71**(12): p. 2373-2380.
89. Efanov, A.V. and M.V. Entin, *Optical Orientation and Polarized Luminescence in Silicon.* Physica Status Solidi B-Basic Research, 1983. **118**(1): p. 63-72.
90. Hu, C. and W.G. Oldham, *Carrier Recombination through Donors-Acceptors in Heavily Doped Silicon.* Applied Physics Letters, 1979. **35**(8): p. 636-639.
91. Dziewior, J. and D. Silber, *Minority-Carrier Diffusion-Coefficients in Highly Doped Silicon.* Applied Physics Letters, 1979. **35**(2): p. 170-172.
92. Shockley, W. and W.T. Read, *Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons.* Physical Review, 1952. **87**(5): p. 835-842.
93. Hall, R.N., *Electron-Hole Recombination in Germanium.* Physical Review, 1952. **87**(2): p. 387-387.
94. Kimerling, L.C., *Light emission from silicon*. Vol. 50. 1996.
95. Hangleiter, A., *Experimental Proof of Impurity Auger Recombination in Silicon.* Physical Review Letters, 1985. **55**(27): p. 2976-2978.
96. Weisbuch, C., *Méthodes optiques d'étude de la polarisation des électrons photoexcités dans le silicium. Mesure de l'interaction hyperfine par saturation rotatoire.* 1970: Paris.
97. Munguia, J., et al., *Photoluminescence study of an ultrathin strained silicon on insulator layer.* Applied Physics Letters, 2007. **90**(4).
98. Mamaev, Y., et al., *Kinetics of highly spin-polarized electron photoemission from an InGaAlAs strained layer by energy and spin-resolved measurements.* Journal of Applied Physics, 2003. **93**(12): p. 9620-9624.
99. Verhulst, A.S., *Optical pumping experiments ton increase the polarization in nuclear-spin based quantum computers*. 2004, Standford.
100. Kohn, W. and J.M. Luttinger, *Theory of Donor States in Silicon.* Physical Review, 1955. **98**(4): p. 915-922.
101. Cardona, M., *Photoemission in Solids I*. 1978, Berlin.
102. Cardona, M., *Photoemission in Solids II*. 1979, Berlin.
103. Drouhin, H.J., C. Hermann, and G. Lampel, *Photoemission from Activated Gallium-Arsenide .1. Very-High-Resolution Energy-Distribution Curves.* Physical Review B, 1985. **31**(6): p. 3859-3871.
104. Drouhin, H.J., C. Hermann, and G. Lampel, *Photoemission from Activated Gallium-Arsenide .2. Spin Polarization Versus Kinetic-Energy Analysis.* Physical Review B, 1985. **31**(6): p. 3872-3886.
105. Bona, G.L. and F. Meier, *Observation of the Spin Orbit Splitting at the Valence Band Edge of Silicon by Spin-Polarized Photoemission.* Solid State Communications, 1985. **55**(9): p. 851-855.

106. Pierce, D.T., et al., *Gaas Spin Polarized Electron Source.* Review of Scientific Instruments, 1980. **51**(4): p. 478-499.
107. *Handbook of thermionic properties*. 1966.
108. Van Laar, J. and J.J. Scheer, *Fermi Level Stabilization at Semiconductor Surfaces.* Surface Science, 1965. **3**(2): p. 189-&.
109. Martinel.Ru, *Infrared Photoemission from Silicon.* Applied Physics Letters, 1970. **16**(7): p. 261-&.
110. Goldstein, B., *Leed, Auger and Plasmon Studies of Negative Electron Affinity on Si Produced by Adsorption of Cs and O.* Surface Science, 1973. **35**(1): p. 227-245.
111. Green, M. and R. Seiwatz, *Model for (100) Surfaces of Silicon and Germanium.* Journal of Chemical Physics, 1962. **37**(2): p. 458-&.
112. Levine, J.D., *Structural and Electronic Model of Negative Electron Affinity on Si-Cs-O Surface.* Surface Science, 1973. **34**(1): p. 90-107.
113. Estrup, P.J. and E.G. McRae, *Surface Studies by Electron Diffraction.* Surface Science, 1971. **25**(1): p. 1-&.
114. Gundry, P.M., R. Holtom, and V. Leverett, *Structural Studies of Adsorption of Cs and O2 on Si(100).* Surface Science, 1974. **43**(2): p. 647-652.
115. Weber, R.E. and W.T. Peria, *Work Function and Structural Studies of Alkali-Covered Semiconductors.* Surface Science, 1969. **14**(1): p. 13-&.
116. Drouhin, H.J., *Sélection en énergie à très haute résolution des électrons émis par une photocathode d'arséniure de gallium en état d'affinité négative*. 1982, Université de Paris-Sud.
117. Drouhin, H.J. and M. Eminyan, *Simple Concepts in the Measurement of the Energy-Distribution and Spin Polarization of an Electron-Beam.* Review of Scientific Instruments, 1986. **57**(6): p. 1052-1060.
118. Houdré, R., *Photo-émission de puits quantiques et de super-réseaux GaAs/GaAlAs en état d'affinité électronique négative*. 1985, Université de Paris-Sud.
119. Moore, J.H., C.C. Davis, and M.A. Coplan, *Building scientific apparatus, a practical guide to design and construction*. 2nd edition ed. 1989: Addison-Wesley publishing group.
120. Kessler, J., *Polarized electrons*. 1976.
121. Joly, L., *Étude du mouvement du spin d'électrons dans des systèmes ferromagnétiques mesuré en géométrie de réflexion par spectroscopie électronique résolue en spin*. 2006, Université Louis Pasteur.
122. Campbell, D.M., et al., *A Compact Cylindrical Mott Electron Polarimeter Operating with Accelerating Voltage in the Range 20-100 Kv.* Journal of Physics E-Scientific Instruments, 1985. **18**(8): p. 664-672.
123. Holzwarth, G. and H.J. Meister, *Tables of asymmetry, cross section, and related functions for Mott scattering of electrons by screened gold and mercury nuclei*. 1964, University of Munich.
124. Martinelli, R.U., *Infrared Photoemission from Silicon.* Applied Physics Letters, 1970. **16**(7): p. 261-&.
125. Shahriary, I., J.R. Schwank, and F.G. Allen, *Energy-Loss and Escape Depth of Hot-Electrons from Shallow P-N-Junctions in Silicon.* Journal of Applied Physics, 1979. **50**(3): p. 1428-1438.
126. James, L.W. and J.L. Moll, *Transport Properties of Gaas Obtained from Photoemission Measurements.* Physical Review, 1969. **183**(3): p. 740-&.
127. Conwell, *Solid State Physics Supp*. Vol. 9. 1976.
128. Nastos, F., et al., *Full band structure LDA and k center dot p calculations of optical spin-injection.* Physical Review B, 2007. **76**(20).

129. Faucheux, A., et al., *Thermal decomposition of alkyl monolayers covalently grafted on (111) silicon.* Applied Physics Letters, 2006. **88**(19).
130. Durand, E., *Magnétostatique*, ed. M.e. Cie. 1968, Paris.