



**HAL**  
open science

# Croissance de NFs d'InP sur silicium par épitaxie par jets moléculaires en mode VLS

Khalid Naji

► **To cite this version:**

Khalid Naji. Croissance de NFs d'InP sur silicium par épitaxie par jets moléculaires en mode VLS. Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole Centrale de Lyon, 2010. Français. NNT : 2010ECDL0032 . tel-00568900

**HAL Id: tel-00568900**

**<https://theses.hal.science/tel-00568900>**

Submitted on 23 Feb 2011

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

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

**ECOLE CENTRALE DE LYON**

**THESE**

Présentée publiquement en vue de l'obtention du grade de

**DOCTEUR DE L'ECOLE CENTRALE DE LYON**

Ecole Doctorale : Matériaux  
Spécialité : Physique des Matériaux

**Khalid NAJI**

---

**Croissance de NFs d'InP sur silicium  
par épitaxie par jets moléculaires en mode VLS**

---

*Directeur de Thèse : Michel Gendry  
Co-Directeur de Thèse : Hervé Dumont*

*Soutenue le 18/11/2010 devant la Commission d'Examen*

Président	Stephen PURCELL	Directeur de Recherche CNRS
Rapporteurs :	Jean-Christophe HARMAND Bruno DAUDIN	Directeur de Recherche CNRS Docteur CEA
Examineurs: Invité	Thierry BARON Gilles PATRIARCHE	Directeur de Recherche CNRS Directeur de Recherche CNRS
Directeur de Thèse Co-Directeur de Thèse:	Michel GENDRY Hervé DUMONT	Directeur de recherche CNRS Maître de Conférences



**Liste des personnes Habilitées à Diriger des Recherches en poste à l'Ecole Centrale de Lyon**

Nom-Prénom	Corps grade	Laboratoire ou à défaut département ECL	Etablissement
AURIOL Philippe	professeur	AMPERE	ECL
BEROUAL Abderrahmane	professeur	AMPERE	ECL
BURET François	professeur	AMPERE	ECL
JAFFREZIC-RENAULT Nicole	directeur de recherche	AMPERE	CNRS/ECL
KRÄHENBÜHL Laurent	directeur de recherche	AMPERE	CNRS/ECL
MARTELET Claude	professeur	AMPERE	ECL
NICOLAS Alain	professeur	AMPERE	ECL
NICOLAS Laurent	directeur de recherche	AMPERE	CNRS/ECL
SCORLETTI Gérard	professeur	AMPERE	ECL
SIMONET Pascal	chargé de recherche	AMPERE	CNRS/ECL
THOMAS Gérard	professeur	AMPERE	ECL
VOLLAIRE Christian	professeur	AMPERE	ECL

**Nbre Ampère 12**

HELLOUIN Yves	maître de conférences	DER EEA	ECL
LE HELLEY Michel	professeur	DER EEA	ECL

**Nbre DER EEA 2**

GUIRALDENQ Pierre	professeur émérite	DER STMS	ECL
VINCENT Léo	professeur	DER STMS	ECL

**Nbre DER STMS 2**

LOHEAC Jean-Pierre	maître de conférences	ICJ	ECL
MAITRE Jean-François	professeur émérite	ICJ	ECL
MARION Martine	professeur	ICJ	ECL
MIRONESCU Elisabeth	professeur	ICJ	ECL
MOUSSAOUI Mohand	professeur	ICJ	ECL
MUSY François	maître de conférences	ICJ	ECL
ZINE Abdel-Malek	maître de conférences	ICJ	ECL

**Nbre ICJ 7**

DAVID Bertrand	professeur	ICTT	ECL
----------------	------------	------	-----

**Nbre ICTT 1**

CALLARD Anne-Ségolène	maître de conférences	INL	ECL
CLOAREC Jean-Pierre	maître de conférences	INL	ECL
GAFFIOT Frédéric	professeur	INL	ECL
GAGNAIRE Alain	maître de conférences	INL	ECL
GARRIGUES Michel	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
GENDRY Michel	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
GRENET Geneviève	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
HOLLINGER Guy	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
JOSEPH Jacques	professeur	INL	ECL

KRAWCZYK Stanislas	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
LETARTRE Xavier	chargé de recherche	INL	CNRS/ECL
MARTIN Jean-René	professeur émérite	INL	ECL
O'CONNOR Ian	professeur	INL	ECL
PHANER-GOUTORBE Magali	professeur	INL	ECL
ROBACH Yves	professeur	INL	ECL
SAINT-GIRONS Guillaume	chargé de recherche	INL	CNRS/ECL
SEASSAL Christian	chargé de recherche	INL	CNRS/ECL
SOUTEYRAND Eliane	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
TARDY Jacques	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
VIKTOROVITCH Pierre	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL

**Nbre INL 20**

CHEN Liming	professeur	LIRIS	ECL
-------------	------------	-------	-----

**Nbre LIRIS 1**

BAILLY Christophe	professeur	LMFA	ECL
BERTOGLIO Jean-Pierre	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
BLANC-BENON Philippe	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
BOGEY Christophe	chargé de recherche	LMFA	CNRS/ECL
CAMBON Claude	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
CARRIERE Philippe	chargé de recherche	LMFA	CNRS/ECL
CHAMPOUSSIN J-Claude	professeur émérite	LMFA	ECL
COMTE-BELLOT genevièvre	professeur émérite	LMFA	ECL
FERRAND Pascal	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
GALLAND Marie-Annick	professeur	LMFA	ECL
GODEFERD Fabien	chargé de recherche	LMFA	CNRS/ECL
GOROKHOVSKI Mikhail	professeur	LMFA	ECL
HENRY Daniel	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
JEANDEL Denis	professeur	LMFA	ECL
JUVE Daniel	professeur	LMFA	ECL
LE RIBAUT Catherine	chargée de recherche	LMFA	CNRS/ECL
LEBOEUF Francis	professeur	LMFA	ECL
PERKINS Richard	professeur	LMFA	ECL
ROGER Michel	professeur	LMFA	ECL
SCOTT Julian	professeur	LMFA	ECL
SHAO Liang	chargé de recherche	LMFA	CNRS/ECL
SIMOENS Serge	chargé de recherche	LMFA	CNRS/ECL
TREBINJAC Isabelle	maître de conférences	LMFA	ECL

**Nbre LMFA 23**

BENAYOUN Stéphane	professeur	LTDS	ECL
CAMBOU Bernard	professeur	LTDS	ECL
COQUILLET Bernard	maître de conférences	LTDS	ECL
DANESCU Alexandre	maître de conférences	LTDS	ECL
FOUVRY Siegfried	chargé de recherche	LTDS	CNRS/ECL
GEORGES Jean-Marie	professeur émérite	LTDS	ECL
GUERRET Chrystelle	chargé de recherche	LTDS	CNRS/ECL
HERTZ Dominique	past	LTDS	ECL
ICHCHOU Mohamed	professeur	LTDS	ECL
JEZEQUEL Louis	professeur	LTDS	ECL

JUVE Denyse	<i>ingénieur de recherche</i>	LTDS	ECL
KAPSA Philippe	<i>directeur de recherche</i>	LTDS	CNRS/ECL
LE BOT Alain	<i>chargé de recherche</i>	LTDS	CNRS/ECL
LOUBET Jean-Luc	<i>directeur de recherche</i>	LTDS	CNRS/ECL
MARTIN Jean-Michel	<i>professeur</i>	LTDS	ECL
MATHIA Thomas	<i>directeur de recherche</i>	LTDS	CNRS/ECL
MAZUYER Denis	<i>professeur</i>	LTDS	ECL
PERRET-LIAUDET Joël	<i>maître de conférences</i>	LTDS	ECL
SALVIA Michelle	<i>maître de conférences</i>	LTDS	ECL
SIDOROFF François	<i>professeur</i>	LTDS	ECL
SINOUE Jean-Jacques	<i>maître de conférences</i>	LTDS	ECL
STREMSDOERFER Guy	<i>professeur</i>	LTDS	ECL
THOUVEREZ Fabrice	<i>professeur</i>	LTDS	ECL
TREHEUX Daniel	<i>professeur</i>	LTDS	ECL
VANNES André-Bernard	<i>professeur émérite</i>	LTDS	ECL
VINCENS Eric	<i>maître de conférences</i>	LTDS	ECL

**Nbre LTDS 26**

Total HdR ECL

91



## Remerciements

L'écriture de ces remerciements signe la fin de trois ans de thèse qui se sont déroulés à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL). Trois ans de travail de recherche et de vie dans le laboratoire pendant lesquels j'ai accumulé de très bons souvenirs. J'aimerais donc remercier tous ceux et celles qui y'ont contribués.

Je tiens d'abord à remercier Monsieur Guy Hollinger, Directeur de l'INL, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

J'aimerais exprimer ma gratitude à mes deux directeurs de thèse, Michel Gendry et Hervé Dumont, pour leur encadrement de qualité, leur disponibilité permanente, leurs conseils et les nombreuses discussions utiles que nous avons eues ensemble. Je n'oublie pas non plus les agréables diners de conférence et les fameux matchs de Foot du vendredi.

Je remercie également Jean-Christophe Harmand, Bruno Daudin, Thierry Baron, Stephen Purcell et Gilles Patriarche pour avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse. Je remercie plus particulièrement Gilles pour les nombreuses caractérisations TEM des nanofils qu'il a réalisées ainsi que pour les discussions scientifiques très enrichissantes que nous avons eues ensemble.

Je tiens aussi à remercier tous les membres de l'Equipe « Hétéroépitaxie et Nanostructures » qui veillent à entretenir une bonne ambiance, ce qui facilite l'intégration et le travail des doctorants. Je remercie Guillaume Saint-Girons pour sa contribution à ce travail et pour les réponses aux différentes questions que je lui ai posées. Je remercie aussi Claude Botella, Jean-Baptiste Goure, Philippe Regreny, Aziz Benamrouche, Pierre Cremillieu et Radoslaw Mazurczyk pour avoir toujours veillé au bon fonctionnement des outils instruments que j'ai utilisés, ce qui est nécessaire à la réussite de tous les travaux expérimentaux.

Enfin, je remercie tous les doctorants avec qui j'ai partagé de bons moments : Mario, Loïc, Moïra, Jun, Sylvain, mon ami Gang, Ahiram, Hammadi, Helmi, Azza, Olésia, Jaouhar et Raissa.

Un grand merci à toute ma famille, mes parents et mes frères qui ont toujours été présents autour de moi et aussi à mes beaux parents qui ont tenu à être présents pour m'encourager le jour de ma soutenance.

Le mot de la fin revient à ma chère femme Jihane qui m'a soutenu, supporté et encouragé. Merci chérie.

## Sommaire

<b>Introduction</b> .....	13
<b>Chapitre I : Généralités et état de l'art sur la croissance des nanofils en mode VLS.</b> .....	17
I Introduction .....	19
II Généralités .....	19
II.1 Approche ascendante vs approche descendante .....	19
II.2 La croissance des NFs en mode VLS .....	21
II.2.1 Bref historique .....	21
II.2.2 Applications potentielles .....	25
III La croissance EJM en mode VLS .....	29
III.1 La croissance EJM .....	29
III.2 La croissance de NFs III-V par EJM en mode VLS .....	31
III.2.1 Résultats expérimentaux et modèles associés .....	31
III.2.2 Physique de la croissance EJM en mode VLS .....	34
III.2.2.1 La sursaturation de la goutte .....	36
III.2.2.2 Mécanismes mis en jeu sur les facettes des NFs .....	42
III.2.2.3 La nucléation et les propriétés structurales des NFs .....	45
a) Structure cristalline des NFs III-V .....	45
b) La nucléation à l'interface goutte liquide-NF : rôle de la sursaturation .....	47
c) Effet du diamètre du NF sur sa structure cristalline .....	50
IV La croissance des NFs III V sur Silicium - état de l'art .....	52
V Objectifs de la thèse .....	56
<b>Chapitre II : Croissance de NFs d'InP sur substrat de Silicium.</b> .....	65
I Introduction .....	67
II La croissance VLS des NFs d'InP/Si .....	67
II.1 Démouillage .....	67
II.1.1 Principe .....	68
II.1.2 Démouillage Au/Si(001) .....	69
II.1.3 Démouillage Au-In /Si(001) .....	71
II.1.4 Démouillage Au/Si(111) .....	73
II.1.5 Démouillage Au-In/Si(111) .....	74
II.1.6 Conclusion .....	74
II.2 Croissance des NFs d'InP/Si .....	75
II.2.1 Quelques spécificités .....	75
II.2.1.1 Influence de l'orientation du substrat sur les directions de croissance des NFs .....	75
II.2.1.2 Structure et axe de croissance .....	78
II.2.1.3 Diamètre critique $D_{CG}$ .....	79
II.2.1.4 Croissance d'une couche 2D/3D .....	81
II.2.2 Influence des paramètres de croissance .....	82
II.2.2.1 Influence de la température de croissance .....	82
a) Sur la densité des NFs .....	82
b) Sur la vitesse de croissance axiale .....	83
c) Sur la vitesse de croissance radiale .....	85
II.2.2.2 Influence de la PEF de phosphore .....	86
a) Sur la densité des NFs .....	86

b)	Sur la vitesse de croissance axiale.....	87
c)	Sur la vitesse de croissance radiale .....	88
II.2.2.3	Influence de la PEF d'indium.....	89
a)	Sur la densité des NFs .....	89
b)	Sur la vitesse de croissance axiale.....	91
II.2.2.4	Influence du temps de croissance.....	92
II.2.2.5	Conclusions .....	92
III	Propriétés structurales des NFs d'InP/Si.....	94
III.1	Direction de croissance et morphologie des NFs .....	94
III.1.1	Direction de croissance des NFs sur Si(001) .....	94
III.1.2	Sur l'origine des formes des NFs d'InP/Si.....	103
III.1.2.1	Sur Si(001).....	103
III.1.2.2	Sur Si(111).....	106
III.1.3	Sur la nature des facettes des NFs d'InP/Si.....	108
III.2	Influence du rapport V/III sur les propriétés structurales des NFs d'InP/Si(001).....	110
III.2.1	Influence du rapport V/III sur la qualité cristalline des NFs.....	110
III.2.1.1	Pour les NFs aiguille .....	110
III.2.1.2	Pour les NFs crayon.....	112
III.2.1.3	Sur l'origine des FE et SC.....	113
III.2.2	Influence du rapport V/III sur la nature des facettes des NFs.....	116
III.3	Influence du rapport V/III sur les propriétés structurales des NFs d'InP/Si(111).....	122
III.4	Conclusions sur les propriétés structurales .....	124
IV	Propriétés optiques des NFs d'InP/Si.....	126
IV.1	Photoluminescence.....	126
IV.2	Le confinement quantique dans les NFs d'InP.....	130
IV.3	Conclusion.....	132
V	Conclusion.....	132
	<b>Chapitre III : Verticalité des NFs d'InP sur Si(001).....</b>	<b>139</b>
I	Introduction .....	141
II	Origine des directions de croissance des nanofils.....	142
III	Composition du catalyseur .....	144
III.1	Rappel.....	144
III.2	Résultats expérimentaux .....	145
III.2.1	Sur Si(111) .....	146
III.2.2	Sur Si(001) .....	148
IV	Croissance VLS de NFs InP sur SrTiO <sub>3</sub> (STO) .....	149
IV.1	Introduction - Principe .....	149
IV.2	Croissance de NFs d'InP / STO .....	150
IV.2.1	Avec Au comme catalyseur.....	150
IV.2.1.1	Démouillage de Au sur STO .....	150
IV.2.1.2	Croissance de NFs d'InP sur Au/STO.....	152
a)	Influence de Tc.....	152
b)	Influence de la PEF de Phosphore.....	154
IV.2.2	Avec Au-In comme catalyseur.....	155
IV.2.2.1	Démouillage de Au-In sur STO .....	155
IV.2.2.2	Croissance de NFs d'InP sur Au-In/STO.....	156
IV.2.3	Avec Au-In comme catalyseur et démouillage sous flux d'indium.....	157
IV.2.3.1	Démouillage sous flux d'indium.....	157

IV.2.3.2	Croissance des NFs d'InP sur Au-In/STO démoillé sous un flux d'In .....	158
IV.3	Propriétés structurales des NFs d'InP / STO.....	159
IV.3.1	Figure de pôle et directions de croissance.....	159
IV.3.2	Discussion - Interprétation .....	162
IV.3.3	Propriétés structurales par microscopie TEM .....	163
IV.4	Conclusion.....	171
V	Conclusion.....	172
<b>Chapitre IV : Vers l'intégration des NFs d'InP sur Silicium.....</b>		<b>175</b>
I	Introduction .....	177
II	Insertion de segments d'InAs dans les NFs d'InP/Si .....	179
II.1	Gamme de température de croissance.....	179
II.2	Procédures de croissance des segments d'InAs .....	181
II.3	Etude sur le temps de croissance du segment d'InAs .....	185
II.3.1	Formation d'un puits quantique cylindrique d'InAs .....	187
II.4	L'interface InP/InAs.....	190
II.5	Propriétés optiques des segments d'InAs insérés dans les NFs d'InP .....	192
II.6	Conclusion.....	193
III	Dopage des NFs III-V/Si (001) .....	193
III.1	Introduction .....	193
III.2	NFs d'InP dopés Si.....	194
III.2.1	Caractérisations structurales.....	194
III.2.2	Sur la mesure du dopage .....	197
III.3	NFs d'InP dopés Be.....	199
III.3.1	Caractérisations structurales.....	199
III.4	Conclusion.....	201
III.5	Compléments.....	202
IV	Localisation .....	204
IV.1	Introduction .....	204
IV.2	Résultats expérimentaux .....	206
IV.2.1	Patterning .....	206
IV.2.2	Croissance des NFs sur substrats « patternés » .....	208
IV.3	Cage à photons .....	210
IV.4	Conclusions .....	213
V	Conclusion.....	213
<b>Conclusion générale.....</b>		<b>217</b>



## *Introduction*

L'intégration de fonctionnalités micro-optoélectroniques sur silicium (Si) est une thématique de recherche explorée depuis plusieurs dizaines d'années et qui suscite toujours beaucoup d'intérêt. En effet, de par son gap indirect qui ne lui permet pas d'émettre ou d'absorber efficacement la lumière, le silicium est limité dans le contexte des évolutions actuelles de la micro-électronique qui impliquent de plus en plus la photonique dans les systèmes, et notamment des fonctions d'émission et de détection de lumière.

C'est pour palier ces limitations qu'a été envisagée l'intégration de matériaux semiconducteurs III-V à gap direct sur un substrat de Si. Cependant, le fort désaccord paramétrique entre les matériaux III-V et le Si rend particulièrement difficile l'intégration monolithique par croissance épitaxiale directe.

Différentes solutions ont cependant été proposées pour dépasser cette limitation associée au désaccord paramétrique et réaliser l'intégration de ces semi-conducteurs désaccordés sur Si. La plupart de ces approches reposent sur la même idée, qui consiste à réduire le désaccord paramétrique effectif entre le substrat et la couche épitaxiée, et/ou à guérir les défauts formés, pendant l'épitaxie, par les processus de relaxation plastique. Ainsi, la croissance directe de couches bidimensionnelles de GaAs ou d'InP sur Si a été étudiée depuis plus de 20 ans et pratiquement abandonnée car conduisant toujours à de trop fortes densités de dislocations ( $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ) préjudiciables aux performances des dispositifs. On mentionnera que des voies d'intégration monolithique de matériaux III-V sur Si impliquant des couches buffer d'oxyde perovskite, sont actuellement à l'étude, en particulier à l'INL, mais les résultats actuels ne sont pas encore suffisamment avancés pour envisager une intégration efficace.

L'intégration de ces matériaux III-V a donc été essentiellement réalisée, jusqu'à maintenant, par des techniques de report dite d'intégration hétérogène. Cette approche permet d'obtenir des performances identiques à celles obtenues avec des matériaux massifs mais elle a comme inconvénients une relative complexité technologique qui engendre des coûts élevés et le fait qu'elle ne permet pas le traitement « pleine plaque » des substrats de Si.

Récemment, l'intérêt croissant des recherches pour la technologie « nanofils » et leur fabrication par croissance épitaxiale en mode VLS (pour Vapeur-Liquide-Solide) a permis de redynamiser cette thématique de recherche. En effet, les nanofils, de par leur géométrie unidimensionnelle de quelques dizaines nanomètres de diamètre et quelques microns de long,

ont été envisagés pour une intégration monolithique de matériaux III-V (ou autres). C'est ce grand rapport surface latérale/volume qui les caractérise qui permet un mode de relaxation efficace et « non destructif » des contraintes par l'intermédiaire de leurs facettes latérales. Ainsi, les nanofils de matériaux III-V épitaxiés sur Si peuvent relaxer élastiquement la contrainte par les facettes dès lors que leur diamètre est inférieur à un certain diamètre dit « critique ». Il est donc désormais possible d'envisager l'intégration monolithique de matériaux III-V sous forme de nanofils sur le substrat de Si.

Nous verrons aussi que la technologie nanofils par EJM-VLS, permet la réalisation d'hétérostructures aussi bien axiales que radiales qui ouvrent la voie à toute l'ingénierie de structures de bandes utilisée avec les hétérostructures 2D. D'une manière générale, ces nouveaux objets nanométriques suscitent donc un réel intérêt pour explorer, d'un point de vue fondamental, les effets de confinement unidimensionnel sur leurs propriétés physiques, ainsi que leur potentiel d'applications ultimes comme par exemple dans les sources de photons uniques ou bien les transistors à un électron.

Les recherches sur la technologie nanofils III-V/Si se situaient au début de ce travail dans la période de compréhension et d'optimisation des conditions de croissance épitaxiale en mode VLS permettant de bien contrôler les propriétés morphologiques et structurales de ces NFs afin d'en faire une réelle voie d'intégration potentielle.

C'est dans ce contexte qu'une nouvelle activité s'est développée sur cette thématique à l'INL à partir de 2007 et qu' a vu le jour ce travail de recherche porté sur l'étude de la croissance et de la caractérisation de NFs d'InP sur des substrats de silicium.

Nous allons présenter dans un premier chapitre quelques généralités sur la technologie nanofils et les applications potentielles envisagées. Puis nous ferons un état de l'art sur la croissance en mode VLS de nanofils III-V, en décrivant plus spécialement les mécanismes associés à la technique de croissance utilisée durant cette thèse, à savoir l'épitaxie par jets moléculaires en mode VLS. Pour cela, nous nous appuierons en particulier sur un modèle de V. Dubrovskii et al qui permet de bien appréhender les différents mécanismes impliqués dans cette croissance. Nous présenterons ensuite un bref état de l'art sur le savoir-faire et les résultats connus, sur la croissance des NFs III-V sur substrat de Si, au début et aussi au cours de ce travail.

Dans le deuxième chapitre, nous montrerons les résultats expérimentaux que nous avons obtenus sur la croissance des NFs d'InP sur les substrats de Si(001) et sur Si(111) en utilisant principalement l'or comme catalyseur. Nous étudierons l'effet des paramètres de

croissance, en particulier le rapport V/III, sur la direction de croissance, la forme, la nature des facettes et la qualité cristalline des NFs d'InP. Sur la base de ces propriétés structurales nous décrirons les propriétés optiques de ces NFs d'InP évaluées par photoluminescence par l'équipe « Spectroscopie et Nanomatériaux » de l'INL-site INSA.

Le troisième chapitre sera consacré au contrôle des directions de croissance des NFs d'InP sur Si(001) et Si(111) avec la présentation d'une solution originale, impliquant une couche tampon de SrTiO<sub>3</sub>, permettant l'obtention de NFs d'InP verticaux sur le substrat de Si(001).

Enfin, dans le quatrième et dernier chapitre, nous présenterons les études menées pour appréhender quelques uns des verrous à lever pour une intégration des NFs III-V sur le substrat de Silicium dans des dispositifs opto-électroniques ou photoniques comme par exemple : la croissance de segments d'InAs pour viser une émission dans la gamme des 1,5  $\mu\text{m}$ , les dopage n et p des NFs pour viser la fabrication de jonctions p-n, ou bien encore la localisation spatiale des NFs d'InP sur une surface de Si.



# Chapitre I : Généralités et état de l'art sur la croissance des nanofils en mode VLS.

## Sommaire

---

I	Introduction .....	19
II	Généralités.....	19
II.1	Approche ascendante vs approche descendante.....	19
II.2	La croissance des NFs en mode VLS.....	21
II.2.1	Bref historique.....	21
II.2.2	Applications potentielles .....	25
III	La croissance EJM en mode VLS .....	29
III.1	La croissance EJM .....	29
III.2	La croissance de NFs III-V par EJM en mode VLS.....	31
III.2.1	Résultats expérimentaux et modèles associés .....	31
III.2.2	Physique de la croissance EJM en mode VLS .....	34
III.2.2.1	La sursaturation de la goutte .....	36
III.2.2.2	Mécanismes mis en jeu sur les facettes des NFs .....	42
III.2.2.3	La nucléation et les propriétés structurales des NFs.....	45
a)	Structure cristalline des NFs III-V .....	45
b)	La nucléation à l'interface goutte liquide-NF : rôle de la sursaturation.....	47
c)	Effet du diamètre du NF sur sa structure cristalline.....	50
IV	La croissance des NFs III V sur Silicium - état de l'art .....	52
V	Objectifs de la thèse .....	56



## **I Introduction**

L'intérêt croissant concernant les nanofils (NFs) semiconducteurs par croissance épitaxiale en mode VLS (Vapeur-Liquide-Solide) a conduit à une multiplication des études menées concernant à la fois l'élaboration, la caractérisation et l'exploitation de ces nanostructures. Dans ce premier chapitre, nous allons présenter quelques généralités ainsi qu'un bref historique des avancées concernant la croissance des NFs par cette méthode. Nous présenterons aussi quelques exemples d'applications potentielles des NFs dans les différents domaines où ils sont envisagés. Nous nous intéresserons ensuite aux mécanismes de croissance en mode VLS en décrivant quelques modèles théoriques permettant d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus dans le domaine et sur lesquels nous nous appuierons pour interpréter nos propres résultats. Nous décrirons plus particulièrement les mécanismes de croissance et les propriétés des NFs de matériaux III-V. Nous dresserons enfin un rapide état de l'art de la croissance des NFs III-V sur un substrat de silicium, qui constitue l'objectif général de ce travail de thèse.

## **II Généralités**

### **II.1 Approche ascendante vs approche descendante**

Comme nous l'avons mentionné précédemment, les nanofils (ou nanocolonnes) sont des structures unidimensionnelles pour lesquelles deux technologies sont développées pour leur élaboration. La première approche, dite descendante ou « top-down », consiste à graver les nanofils (NFs) à travers un masque déposé sur le matériau désiré (Figure 1). Elle fait appel à des techniques de lithographie et de gravure. Si ces techniques sont maintenant suffisamment développées pour atteindre les dimensions visées (dans la gamme de la dizaine de nanomètres), elles présentent un certain nombre d'inconvénients. Par exemple, la formation de défauts à la surface des NFs générés par l'étape de gravure. Plus spécifiquement lié à l'objectif de l'intégration de NFs III-V sur un substrat de Si, cette approche se heurte à la nécessité de la croissance préalable d'une hétérostructure III-V/Si dont on sait qu'elle ne sera pas exempt de défauts structuraux et donc que les NFs produits posséderont de médiocres qualités structurales.

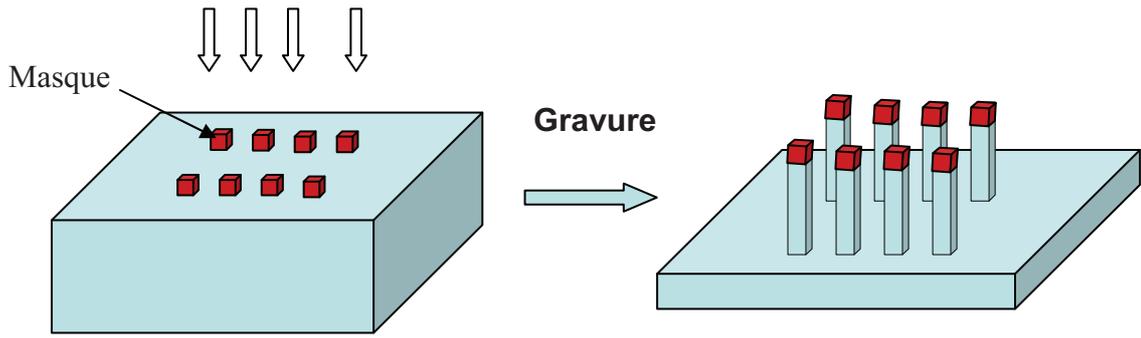


Figure 1 : Représentation schématique de l'approche « top-down » pour la fabrication de nanocolonnes par gravure.

La deuxième approche, dite ascendante ou « bottom-up », consiste à apporter les éléments constituant le NF par des techniques de croissance épitaxiale classiques (MOCVD, EJM, ...) et à catalyser la croissance à l'endroit de particules de taille nanométriques qui vont conduire à l'émergence des nanofils (Figure 2). On parle alors de croissance épitaxiale assistée par le mode VLS pour Vapeur-Liquide-Solide.

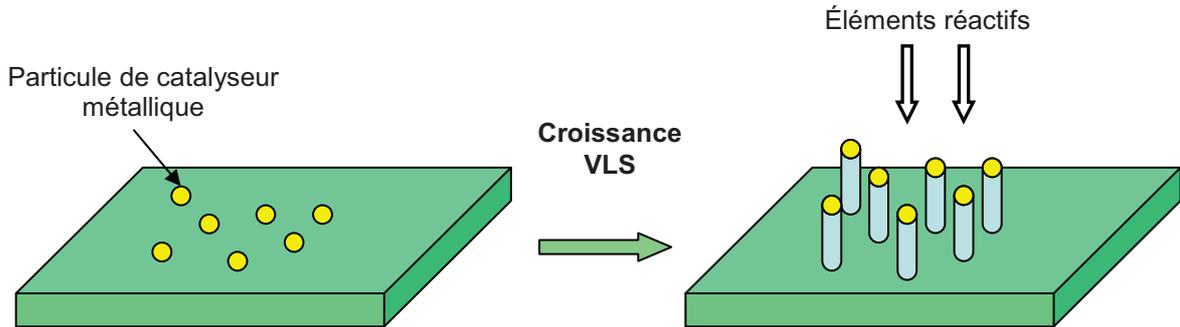


Figure 2 : Représentation schématique de l'approche « bottom-up » pour la croissance épitaxiale de NFs en mode VLS.

Cette approche permet de produire des nanofils ou nanocolonnes de très grande qualité structurale aussi bien en volume qu'en surface. De par l'accommodation des désaccords paramétriques permise par structure unidimensionnelle des NFs, cette approche est particulièrement bien adaptée à la réalisation de NFs dans un matériau différent du substrat sur lequel on veut l'intégrer. Elle est ainsi particulièrement bien adaptée pour les objectifs visant à intégrer des matériaux semiconducteurs III-V sur un substrat de Si.

C'est donc cette approche qui a été développée dans ce travail et nous allons maintenant présenter un état de l'art et quelques généralités relatives à cette technique de croissance de NFs par le mode VLS que nous avons utilisée dans ce travail de thèse.

## II.2 La croissance des NFs en mode VLS

### II.2.1 Bref historique

La croissance de nanocolonnes en mode VLS a vu le jour dans les années 1960 dans le Laboratoire BELL Téléphone au New-Jersey. Wagner et Ellis<sup>1</sup> ont synthétisé par cette méthode des nano-colonnes de Si sur un substrat de Si (Figure 3-a). La croissance était catalysée par des gouttes d'or déposées sur le substrat de Si et les nanocolonnes avaient un diamètre de 100 à 200  $\mu\text{m}$ .

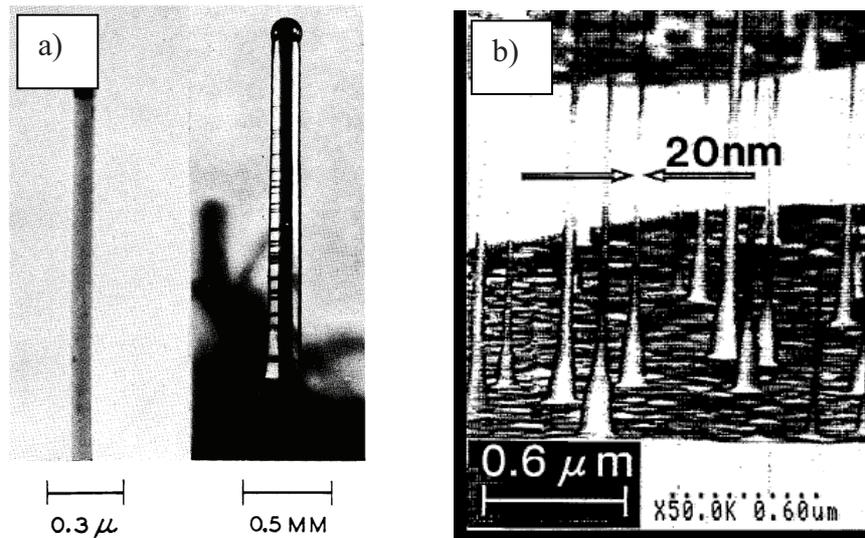


Figure 3 : Images MEB : a) des premiers nanofils (ou nanocolonnes) de Si sur un substrat de Si<sup>1</sup> et b) de NFs (ou nanowiskers) d'InAs sur substrat de GaAs<sup>2</sup>, obtenus par croissance épitaxiale en mode VLS.

Il a fallu ensuite attendre les années 1990 pour voir réellement la croissance épitaxiale en mode VLS se développer et permettre la réalisation de véritables NFs de Si et de NFs III-V. En 1991, M. Yazawa et al<sup>2</sup> furent parmi les premiers à croître des NFs d'InAs sur un substrat de GaAs(111) (Figure 3-b), là aussi en utilisant l'or comme catalyseur. Les diamètres de ces NFs étaient dans la gamme 10-100 nm. Depuis, le nombre de travaux et de publications concernant les NFs n'a cessé d'augmenter de façon exponentielle jusqu'à nos jours (Figure 4), démontrant ainsi le vif intérêt suscité par ces nanostructures.

La croissance VLS des NFs a donc touché tous les semiconducteurs, le Si et le Ge<sup>3,4,5,6,7,8,9,10</sup>, les semiconducteurs II-VI<sup>11,12,13</sup>, les semiconducteurs III-V<sup>14,15,16,17,18,19,20</sup>, les oxydes<sup>21,22,23,24,25,26</sup> ainsi que les III-V nitrures<sup>27,28</sup>. Pour ces derniers, il faut remarquer que la présence d'un catalyseur n'est cependant pas indispensable et que les NFs sont souvent produits sans catalyseur (catalyst free)<sup>29,30,31,32,33</sup>.

Les travaux les plus avancés sur la croissance VLS des NFs ont été menés par C Leiberg<sup>34</sup> à l'Université de Harvard, P. Yang<sup>35</sup> à l'Université de Berkley et L. Samuelson<sup>36</sup> à l'Université de Lund. En France, citons les travaux du groupe de J.C. Harmand et G. Patriarche (LPN) sur les NFs III-V<sup>14,15</sup> et les NFs III-V nitrures<sup>32</sup>, du groupe de B. Daudin et J. Eymérie (INAC-CEA-LETI) sur les NFs III-V nitrures<sup>33,37</sup>, des groupes de T. Baron (LTM) et de P. Gentile (INAC-CEA-LETI) sur les NFs Si<sup>6,7,8</sup> et du groupe de P. Ferret et G. Feuillet (DOPT-CEA-LETI) sur les NFs ZnO.

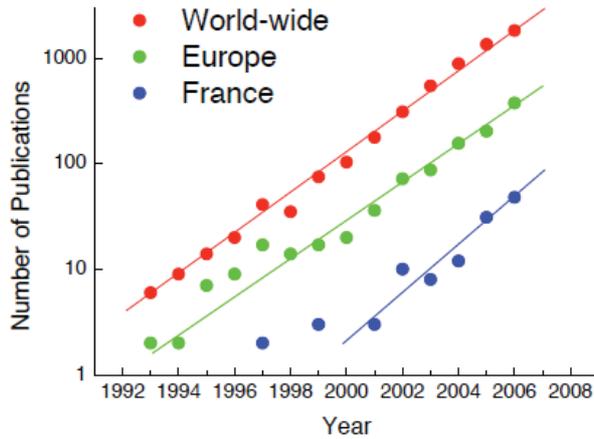


Figure 4 : Evolution du nombre de publications relatives aux NFs avec les années.

A partir de 2004, de nombreux travaux ont démontré l'intérêt de cette technologie NFs pour la croissance de matériaux désaccordés en maille, en particulier pour la croissance de matériaux semiconducteurs III-V sur un substrat de Si<sup>38,39</sup>.

De nombreux résultats ont ensuite été obtenus sur la croissance des NFs III-V sur substrat de Si<sup>40,41,42,43,44</sup>. Parmi ceux-ci, citons les travaux de A. L. Roest et al<sup>44</sup> qui ont démontré la croissance MOVPE-VLS de NFs d'InP, d'InAs et de GaP sur substrat de Si(111) (Figure 5).

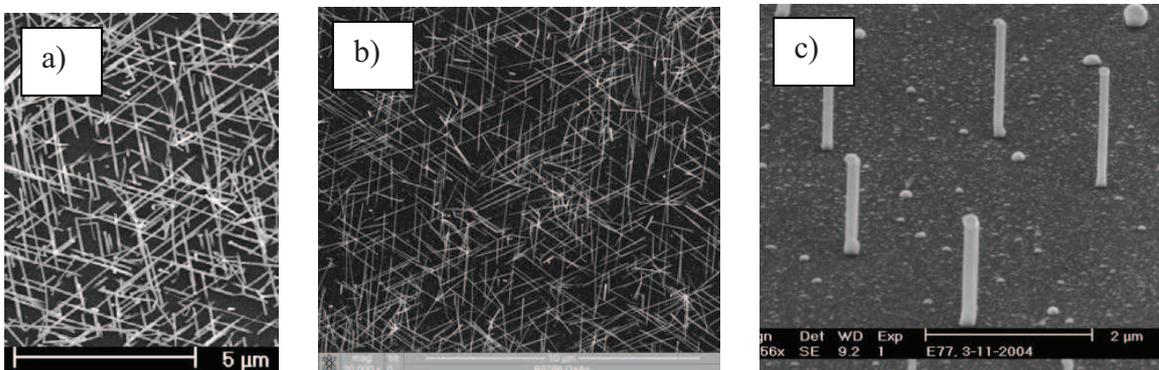


Figure 5: Images MEB de NFs : (a) d'InP, (b) d'InAs et (c) de GaP sur Si(111)<sup>44</sup>.

Les facettes libres des NFs permettent en effet une relaxation élastique efficace des contraintes engendrées par un désaccord de maille. E. Ertekin et al<sup>45</sup> montrent cependant, à partir d'un modèle analytique à l'équilibre du type de celui de Matthews pour les couches 2D<sup>46</sup>, qu'il existe un diamètre critique  $D_{CDis}$  ( $CD_{MDF}$  sur la Figure 6) pour que des NFs contraints croissent de façon cohérente et qu'ils ne relaxent donc pas plastiquement par des dislocations de désaccord. En 2007, L.C. Chuang et al<sup>42</sup> confirment expérimentalement ce résultat théorique en montrant que la croissance de NFs « épitaxiés ou cohérents » n'est possible que si le diamètre des NFs, et donc des gouttes de catalyseur, est inférieur à un diamètre critique  $D_{CEpi}$  ( $CD$  sur la Figure 6), qui est fonction du désaccord de maille (Figure 6).

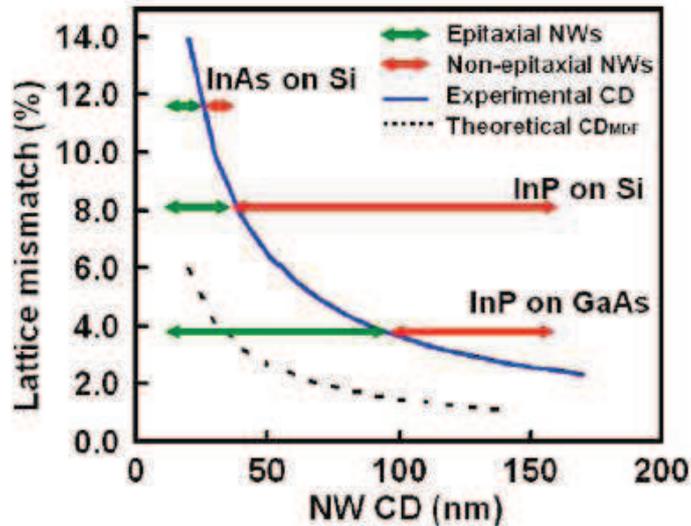


Figure 6: Courbe montrant l'évolution du diamètre critique  $D_{CEpi}$  ( $CD$ ) en fonction du désaccord paramétrique. La courbe théorique du diamètre critique  $D_{CDIs}$  ( $CD_{MDF}$ ) déduite du modèle de E. Ertekin y est rappelée<sup>42</sup>.

Dans le cas des systèmes InAs/Si ( $\epsilon=11,6\%$ ) et InP/Si ( $\epsilon=8,1\%$ ), la croissance de NFs « cohérents » en mode VLS n'est donc possible sur un substrat de Si que pour des diamètres inférieurs à environ 25 nm pour les NFs d'InAs et à environ 36 nm pour les NFs d'InP. Pour ces derniers, le diamètre de 36 nm est à comparer avec le diamètre critique de 15 nm déduit du modèle à l'équilibre thermodynamique de E. Ertekin<sup>45</sup>.

Les propriétés liées à la relaxation élastique permise par les facettes des NFs ont aussi conduit à réaliser des hétérostructures dans des NFs, axiales et radiales, telles que schématisées sur la Figure 7.

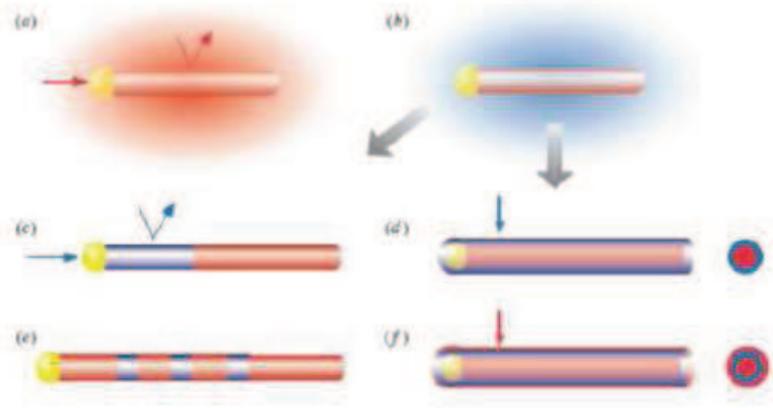


Figure 7: Représentation schématique de NFs à hétérostructures axiale et radiale, par croissance en mode VLS. (L. J. Lauhon<sup>47</sup>).

De telles hétérostructures<sup>48</sup> ont pu être réalisées (Figure 8-a) et ainsi démontré le potentiel de cette technologie.

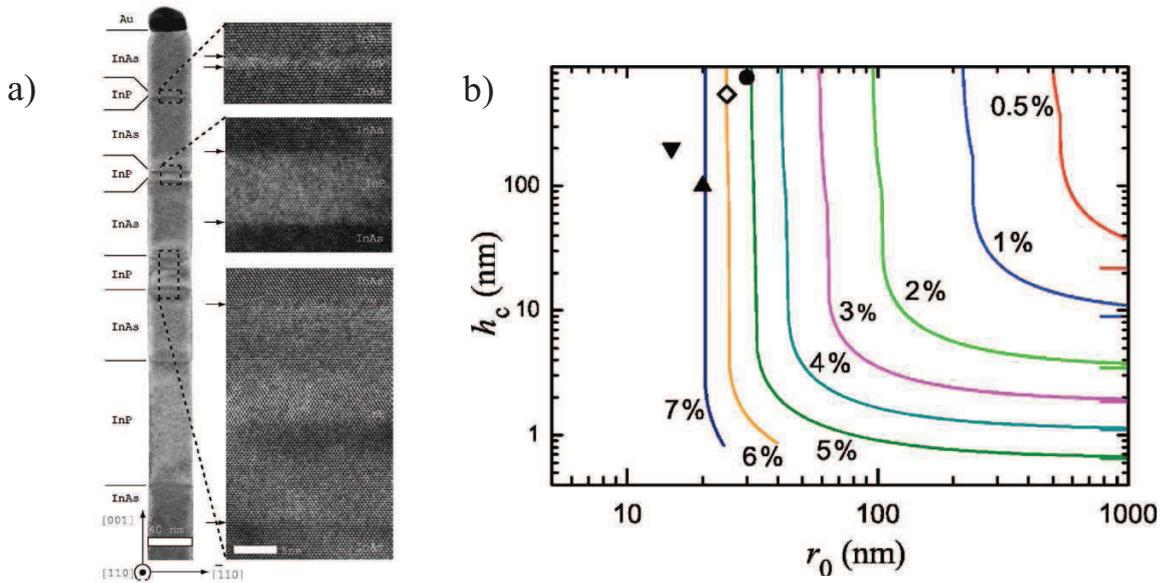


Figure 8: a) Exemple de NF avec une hétérostructure axiale InAs/InP, b) Epaisseur critique à la relaxation plastique de segments insérés en fonction du désaccord de maille et du diamètre du NF<sup>49</sup>.

Dans le même temps, F. Glas et al<sup>49</sup> proposaient un modèle analytique sur les contraintes emmagasinées dans de telles hétérostructures axiales cylindriques. Il a ainsi calculé l'épaisseur critique à la relaxation plastique de segments insérés pour une hétérostructure cylindrique en fonction du désaccord paramétrique du système considéré et du diamètre du NF (Figure 8-b). Il montrait ainsi que, en dessous d'un certain diamètre

dépendant du désaccord paramétrique, l'épaisseur d'un segment n'est plus un facteur limitant l'empilement de matériaux différents dans un NF.

## II.2.2 Applications potentielles

Cette souplesse dans la fabrication des hétérostructures à base de NFs a permis d'envisager des applications dans différents domaines comme l'électronique, l'optoélectronique, la photonique, le photovoltaïque ainsi qu'en détection biologique et chimique. Nous allons donner, à titre d'exemple, quelques résultats et applications potentielles des NFs dans ces domaines. En fonction de l'application visée, les composants seront fabriqués sur la base d'un NF unique ou d'une population de NFs.

En microélectronique<sup>50</sup>, les applications visées concernent principalement les transistors à un électron (SET pour single electron transistor), les diodes tunnel résonnantes ou les transistors à effet de champ (NWFET pour nanowire field effect transistor). L. Samuelson et al<sup>36</sup> ont montré que la croissance d'hétérostructures axiales d'InAs/InP dans un NF pouvait permettre la réalisation de transistors à un électron ou de diodes à effet tunnel résonante (Figure 9).

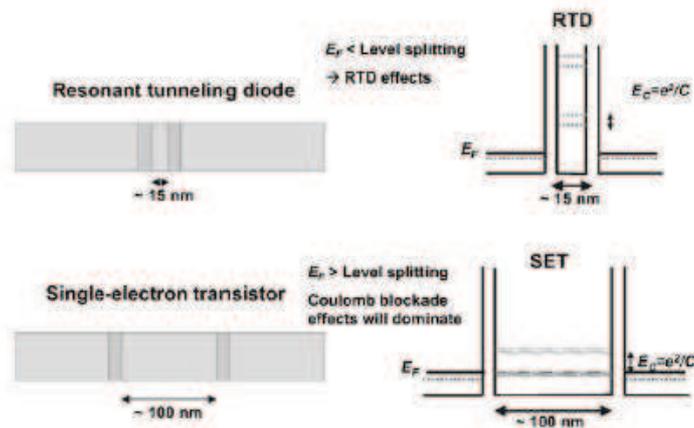


Figure 9 : Schéma du principe d'une diode à effet tunnel résonante et d'un transistor à un électron à base d'hétérostructures axiales d'InP/InAs en NFs<sup>36</sup>.

C. Thelander et al<sup>51</sup> ont proposé de nouvelles architectures à base de NF unique pour des transistors à effet de champ de type NWFET horizontal ou vertical (Figure 10).

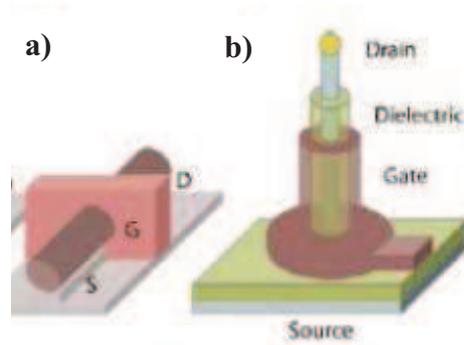


Figure 10: Exemples de nouvelles architectures pour les transistors à effet de champs à base de NF unique : (a) NWFET horizontal et (b) NWFET vertical à grille enrobante<sup>51</sup>.

Les applications potentielles de ce type de transistor NWFET concernent la détection biologique et chimique en raison du fort rapport surface/volume des NFs. La Figure 11 est une illustration d'un composant pour la détection multiplexée de protéines utilisant des NWFETs Si. La fonctionnalisation de la surface des NFs utilisés comme transistor permet la détection de groupements terminaux spécifiques. Zheng et al<sup>52</sup> ont ainsi étudié trois types de marqueurs présents en même temps sur trois NFs avec des récepteurs différents et spécifiques à chaque marqueur. La conductance de chaque NF varie uniquement à l'introduction de son marqueur spécifique et la détection peut se faire jusqu'à des concentrations très faibles.

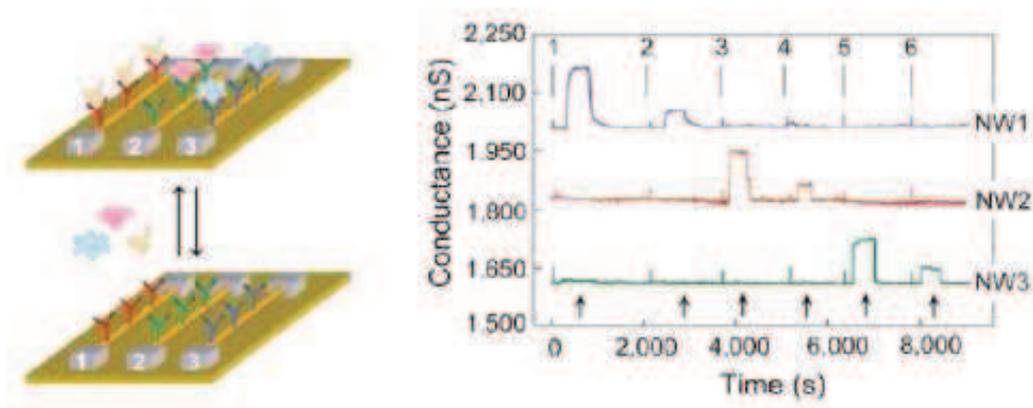


Figure 11: Représentation schématique d'un capteur biologique à 3 NWFETs présentant des récepteurs spécifiques à 3 marqueurs et mesure de la conductance des trois NWFETs en fonction du temps<sup>52</sup>.

En optoélectronique<sup>53</sup>, les NFs semiconducteurs à gap direct (III-V, II-VI, ZnO) sont particulièrement étudiés en raison de leur capacité à émettre ou absorber efficacement de la lumière. Les principaux composants visés sont d'une part, les diodes électroluminescentes (DEL), les lasers et plus récemment les sources de photon unique. D'autre part, sont visés les applications photovoltaïques de la 3<sup>ème</sup> génération à base de NFs Si, III-V pour élargir la bande d'absorption des cellules PV.

Les composants sont basés sur des hétérostructures axiales ou radiales. Dès 1992, K. Haraguchi et al<sup>54</sup> ont fabriqué une DEL à jonction p-n à base de NFs de GaAs et obtenu une énergie d'émission inférieure à celle des composants conventionnels. E. D. Minot et al<sup>55</sup> ont réalisé une DEL sur la base d'un NF à hétérostructure axiale InP-InAsP-InP (Figure 12).

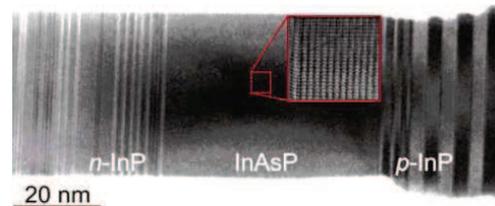


Figure 12: Image TEM d'un NF à hétérostructure axiale InP/InAsP/InP pour la fabrication d'une DEL<sup>55</sup>.

K. Tomioka et al<sup>56</sup> ont fabriqué en 2010 une DEL à base de NFs III-V parfaitement ordonnés sur Si(111) et à structure cœur-coquille GaAs/GaAlAs/GaAs (Figure 13).

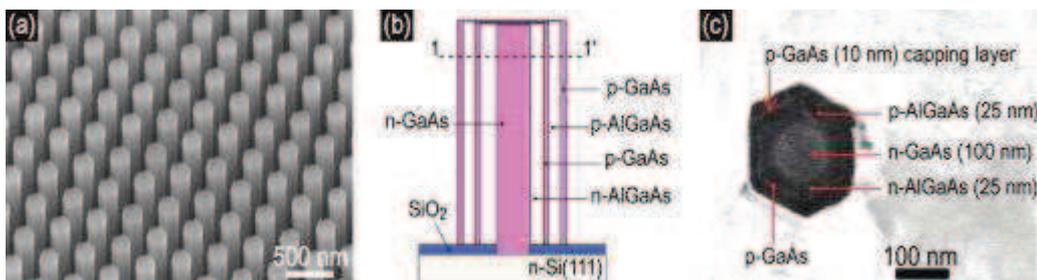


Figure 13: Réseau de NFs III-V à hétérostructure cœur-coquille GaAs/GaAlAs/GaAs pour la réalisation d'une DEL<sup>56</sup>.

R. Könenkamp et al<sup>57</sup> ont fabriqué et caractérisé une DEL à base de NFs de ZnO (Figure 14).

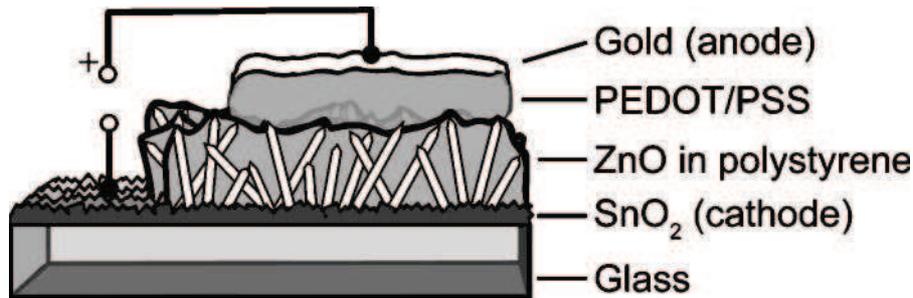


Figure 14: Schéma de la structure de la DEL fabriquée par R. Könenkamp et al<sup>57</sup> à base de NFs de ZnO.

Cette approche est basée sur l'intégration d'une population de NFs et nécessite donc des étapes d'encapsulation, de planarisation et de prises de contact des NFs. Cette même approche a été utilisée par Wei Wei et al<sup>58</sup>, pour réaliser une cellule photovoltaïque avec une population de NFs d'InAs cru directement sur un substrat de Si(111) (Figure 15).

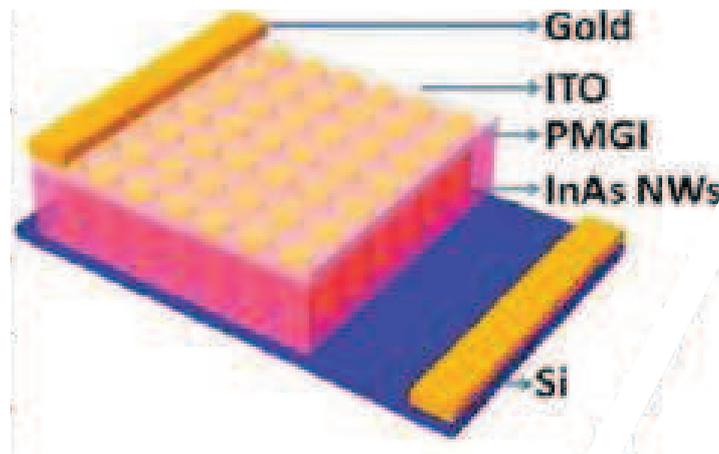


Figure 15: Schéma d'une cellule PV à base de NFs d'InAs<sup>58</sup>.

En photonique<sup>35</sup>, les résultats sont moins avancés en raison de l'inaptitude des NFs à confiner les modes optiques en leur sein en raison d'un diamètre souvent trop petit par rapport aux longueurs d'onde considérées<sup>59</sup>. L'élargissement du diamètre des NFs par croissance radiale sont des voies qui sont cependant exploités pour parvenir à ce confinement. De nouveaux concepts pour le couplage optique de de NFs avec un guide d'onde ou bien pour des « cages à photons » à base de NFs (voir chapitre 4) sont aussi étudiés pour viser des applications purement photoniques.

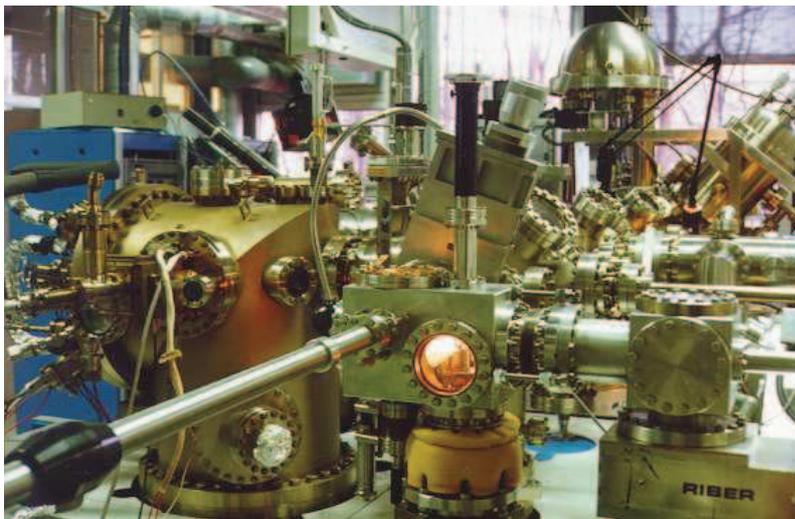
Ces différents exemples d'application montrent tout le potentiel de la technologie « nanofil » et expliquent certainement pourquoi les recherches se sont multipliées de façon très importante au cours de la dernière décennie. Nous allons maintenant décrire les

principaux mécanismes de la croissance épitaxiale (principalement la croissance EJM) en mode VLS qui permettent la fabrication de ces NFs.

### **III La croissance EJM en mode VLS**

#### **III.1 La croissance EJM**

L'épitaxie par jets moléculaires (EJM) est une technique de croissance qui a été développée dans les années 70 dans les laboratoires Bell<sup>60,61</sup>. Elle a été initialement développée pour la croissance épitaxiale des semiconducteurs III-V dans un environnement contrôlé : le réacteur d'épitaxie (Figure 16). La croissance se déroule sous ultra-vide (vide de base de l'enceinte de quelques  $10^{-10}$  torr) d'une part, pour permettre les mécanismes élémentaires de diffusion de surface des adatoms d'être mis en œuvre et d'autre part, pour limiter la pollution des matériaux épitaxiés. En général, la croissance EJM consiste à mettre en présence un flux atomique ou moléculaire d'éléments constituant le matériau à épitaxier avec un substrat monocristallin. Le contrôle précis des flux conduit à un contrôle précis de la composition du matériau déposé et de son épaisseur à la monocouche près, permettant de former une interface particulièrement abrupte entre deux matériaux différents d'une hétérostructure.



*Figure 16 : Réacteur d'épitaxie par jets moléculaires connecté à un ensemble ultra-vide (INL).*

En EJM de matériaux III-V, la température de croissance  $T_C$  respecte la règle dite des 3 températures :  $T_V < T_C < T_{III}$ , c'est-à-dire que la température du substrat est supérieure à la température d'évaporation de l'élément V ( $T_V$ ) et inférieure à celle de l'élément III ( $T_{III}$ ). Tous les atomes venant du flux d'éléments III vont se condenser sur la surface du substrat alors que ceux de l'élément V ne se condenseront que par formation d'une liaison chimique avec les adatoms d'éléments III présents en surface. La stœchiométrie III-V est ainsi toujours respectée (dans les conditions standards de croissance) et c'est la valeur du flux des éléments III qui régira la vitesse de croissance

D'une manière générale, les atomes issus du flux vont s'adsorber sur la surface du substrat. Dans un premier temps, l'adsorption se fait par des liaisons de type Van der Waals avec les atomes de surface de la couche en croissance : c'est l'étape de physisorption. Ces liaisons faibles permettent aux atomes adsorbés (d'où le nom d'adatoms) de diffuser en surface sous l'effet de l'activation thermique. Quand ces adatoms rencontrent, si leur longueur de diffusion  $\lambda = \sqrt{2Dt}$  (avec D le coefficient de diffusion et t le temps de diffusion) est suffisante, des sites d'incorporation préférentiels de moindre coût énergétique comme des bords de marches, des coins de marches, ..., ils vont se lier plus fortement avec la surface et vont former de véritables liaisons chimiques avec les atomes de surface : c'est l'étape de chimisorption ou d'incorporation. Ces adatoms peuvent aussi être, le cas échéant désorbés avant l'incorporation si l'énergie thermique est supérieure à l'énergie d'adsorption.

Les mécanismes mis en jeu au cours de la croissance sont donc (Figure 17) :

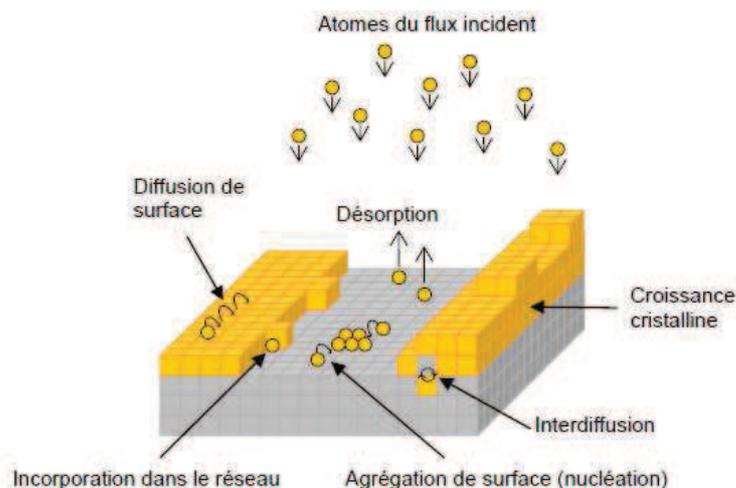


Figure 17: Description schématique des mécanismes de croissance mis en jeu en EJM.

- L'adsorption des atomes (ou des molécules) sur la surface du substrat.

- La diffusion des adatoms sur la surface du substrat.
- L'incorporation des atomes dans le réseau cristallin de la couche en formation
- La désorption des adatoms non incorporées dans le réseau cristallin

Ces sont ces mécanismes élémentaires et leur interaction avec la présence d'une goutte de catalyseur à la surface d'un substrat, qu'il faudra prendre en compte pour comprendre ensuite la croissance EJM en mode VLS que nous allons détailler maintenant.

## **III.2 La croissance de NFs III-V par EJM en mode VLS**

### **III.2.1 Résultats expérimentaux et modèles associés**

En 1973, Givargizov et Chernov<sup>62</sup> proposent un premier modèle empirique pour décrire la croissance épitaxiale en mode VLS. Ce modèle a ensuite été utilisé pour expliquer la croissance en mode VLS de NFs de différents semi-conducteurs<sup>16,63,64</sup>. Ce premier modèle était établi sur la base d'une adsorption directe des éléments constitutifs sur la goutte du catalyseur<sup>62,3</sup>. Le mécanisme de la croissance était décrit de la manière suivante (Figure 18): des billes métalliques déposées sur la surface du substrat et chauffées à une température suffisante pour former des particules, généralement à l'état liquide, qui agissent comme des catalyseurs de la croissance. Quand la surface du substrat sur laquelle repose ces gouttes est mise en contact avec la phase vapeur du matériau à déposer, les atomes s'adsorbent sur la surface des particules (qui vont alors fondre par effet d'alliage eutectique par exemple) ou des gouttes (si la fusion avait déjà eu lieu), puis s'incorporent dans les gouttes qui deviennent sursaturées en l'élément considéré. Ces atomes diffusent ensuite à travers le volume des gouttes jusqu'à l'interface avec le solide. Cette interface solide-liquide va « piéger » les atomes pour conduire à leur incorporation sur les sites disponibles de la surface du solide. C'est ce mécanisme qui va induire la croissance montante de structures filaires avec les gouttes du catalyseur qui restent au sommet de ces fils.

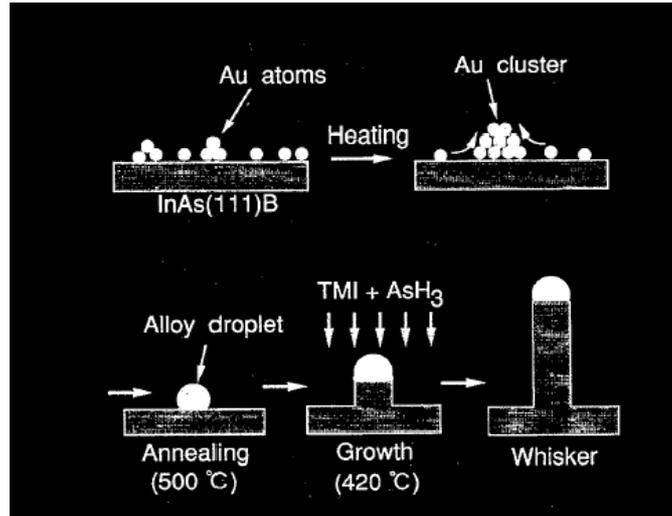


Figure 18: Représentation schématique des mécanismes élémentaires de la croissance épitaxiale en mode VLS tels que décrits par Hiruma et al<sup>16</sup>.

Ce modèle, qui ne prend en compte que l'incorporation directe des atomes en phase vapeur dans la goutte, n'explique pas certains résultats expérimentaux, notamment l'évolution du diamètre des NFs en fonction de leur longueur, de la dépendance de la vitesse croissance des NFs avec la température de croissance, avec notamment l'existence d'un maximum.

J.C. Harmand et al<sup>14</sup> ont par exemple montré que la fenêtre de la température de croissance des NFs de GaAs en VLS-EJM, avec l'or comme catalyseur, s'étend de 400°C à 620°C. La morphologie des NFs change elle aussi avec  $T_c$  (Figure 19). A 400°C, les NFs sont courts et ont une forme conique avec un diamètre à la base d'une centaine de nanomètres alors qu'à 580°C, les NFs sont plus longs avec un diamètre à la base équivalent et ils prennent donc la forme d'une aiguille ou d'une seringue.

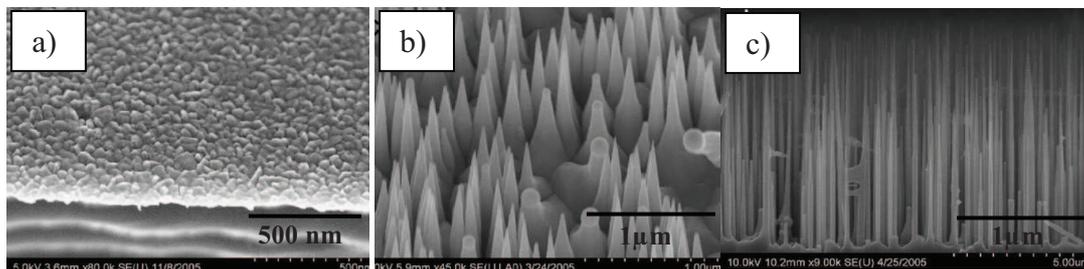


Figure 19: Illustration de la dépendance en température de la croissance de NFs de GaAs par VLS-EJM : (a)  $T_c=300^\circ\text{C}$ , (b)  $T_c=400^\circ\text{C}$  et (c)  $T_c=580^\circ\text{C}$ <sup>14</sup>.

Le même groupe a montré que la fenêtre de croissance VLS-EJM des NFs d'InAs était elle aussi limitée entre 380 et 430°C<sup>15</sup>. Le rapport longueur sur diamètre des NFs d'InAs, qui détermine leur morphologie, change aussi avec la température de croissance (Figure 20).

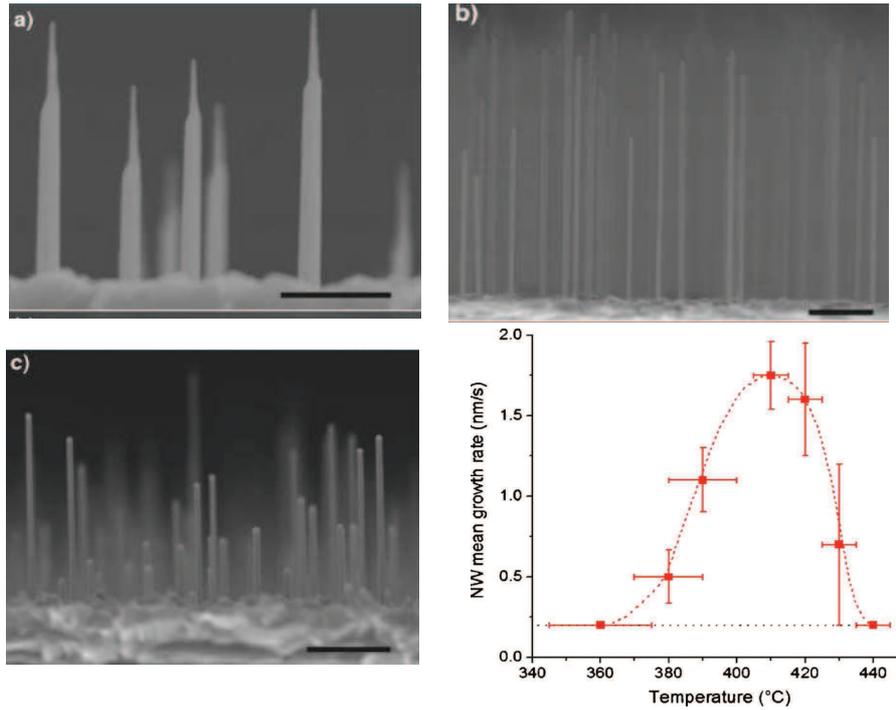


Figure 20: Illustration de la dépendance en température de la croissance de NFs d'InAs par VLS-EJM :  $T_c= 390\text{ °C}$ , (b)  $T_c= 410\text{ °C}$  et (c)  $T_c= 430\text{ °C}$ . d) Evolution de la vitesse de croissance axiale en fonction de la température<sup>15</sup>. Les barres d'échelle correspondent à  $0.5\ \mu\text{m}$ .

La compréhension de ces limitations nécessitait une analyse plus détaillée des effets thermodynamiques et cinétiques qui agissaient sur la croissance, parmi lesquels la nucléation et la diffusion de surface.

Des modèles plus élaborés ont donc été proposés dans lesquels la diffusion des adatoms sur la surface du substrat ainsi que leur diffusion le long des facettes du NF a été prise en compte<sup>65,66</sup>. Ces deux modèles ont été utilisés pour décrire la croissance de NFs de GaAs<sup>67</sup> et ont aussi permis de décrire la dépendance de la vitesse de croissance des NFs avec la température de croissance, notamment l'existence d'un maximum.

Plus récemment, un premier modèle de V. Dubrovskii et al<sup>68</sup>, plus adapté aux mécanismes mis en jeu par la technique EJM, a permis de mieux rendre compte des observations expérimentales relatives à la croissance EJM-VLS de différents types de NFs. Par exemple, il rend compte que la croissance en mode VLS n'est possible que dans des domaines de températures restreints et que leurs morphologies sont aussi très dépendantes de celle-ci. Sur la base de résultats obtenus sur la croissance de NFs sur des surfaces (111) (NFs Si sur Si(111) et NFs GaAs sur GaAs(111))<sup>14</sup>, V. Dubrovskii et al ont proposé, encore plus récemment, un modèle<sup>69</sup> très exhaustif prenant en compte d'une part, les effets de diffusion de

surface et l'effet Gibbs-Thomson pour rendre compte de la sursaturation de la goutte et d'autre part, la nucléation et la croissance du NF à l'interface entre la goutte liquide et le NF. C'est sur la base de ce modèle que nous allons décrire les mécanismes de la croissance EJM en mode VLS. Il nous semble en effet rassembler les principaux ingrédients nécessaires à la compréhension de la croissance VLS-EJM, même si il est limité aux cas de l'« homoépitaxie » de NFs. Sur la base de ce modèle, nous détaillerons d'abord les mécanismes qui conduisent à la sursaturation de la goutte. On complètera la description par d'autres résultats et modèles associés relatifs aux mécanismes mis en jeu sur les facettes des NFs, en particulier de la croissance radiale. On traitera enfin du mécanisme de nucléation à l'interface goutte-NF et des propriétés structurales des NFs qui peuvent en découler. Pour cet aspect nous nous baserons sur un modèle élaboré par F. Glas et al <sup>70</sup>.

### **III.2.2 Physique de la croissance EJM en mode VLS**

La croissance EJM en mode VLS de NFs est conditionnée par la sursaturation de la goutte du catalyseur, par les atomes constituant le matériau à faire croître. Les mécanismes qui vont être à l'origine de la croissance VLS peuvent donc être classés en deux catégories :

1- Les mécanismes qui vont permettre l'alimentation de la goutte par les atomes considérés pour atteindre et entretenir cette sursaturation. Ce sont principalement les mécanismes de diffusion des adatoms vers la goutte, des mécanismes d'adsorption des atomes venant du flux moléculaire directement sur la surface de la goutte et des mécanismes d'incorporation de ces atomes dans la goutte. On notera ici, qu'aux températures utilisées en VLS-EJM de NFs III-V, les atomes d'éléments III sont tous incorporés et que ce mécanisme n'est donc pas une étape limitante du procédé. Bien que moins bien appréhendé, il semble que le mécanisme d'incorporation de l'élément V soit plus délicat mais qu'il n'est cependant pas évoqué comme étant une étape limitante du procédé. Cette étape du procédé ne sera donc pas traitée dans ce qui suit ;

2- Les mécanismes de nucléation et de croissance du NF à l'interface entre le liquide (goutte) et le solide (substrat puis NF), qui prennent place en raison de cette sursaturation. Ces mécanismes et les grandeurs physiques pris en compte dans le modèle de V. Dubrovskii et al<sup>68</sup> pour analyser la croissance EJM en mode VLS sont illustrés sur la Figure 21.

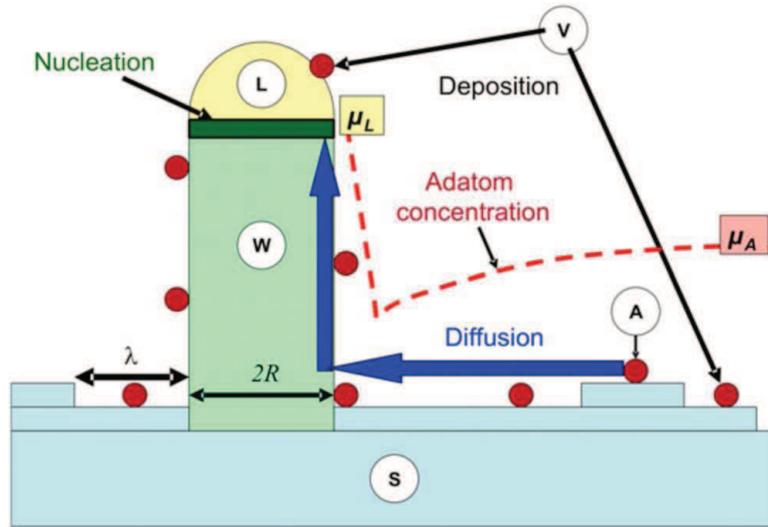


Figure 21: Illustration des mécanismes de croissance d'un NF en mode VLS et des grandeurs physiques prises en compte dans le modèle V. Dubrovskii et al<sup>68</sup>.

Les effets pris en compte dans le modèle sont : i) l'effet Gibbs-Thomson (G-T), qui rend compte de l'augmentation du potentiel chimique dans la goutte (et aussi dans le NF) quand son diamètre diminue, et qui s'écrit sous la forme  $\mu_L = \mu_L^\infty + 2\Omega_L \gamma_{LV} / R_L$  avec  $\gamma_{LV}$  l'énergie de surface liquide-vapeur,  $\Omega_L$  le volume élémentaire de la phase liquide et  $R_L = R / \sin \beta$  le rayon de la goutte<sup>71,72</sup>, ii) la diffusion des adatoms de la surface du substrat jusqu'à la goutte, iii) la nucléation d'une phase cristalline à partir d'un alliage sursaturé dans la goutte, et iv) le basculement possible, d'une phase cubique à une phase hexagonale, de la structure cristalline du NW.

Dans le modèle proposé, la croissance de NFs est analysée à l'état stationnaire et ceux ci adoptent une forme prismatique ou cylindrique avec un diamètre constant R. Ce diamètre est approximativement égal à celui de la goutte  $R_L$ . De ce fait, l'angle de contact  $\beta$  est proche de 90°.

Pour traiter l'ensemble de la croissance VLS-EJM, cinq phases du matériau doivent être considérées :

- La phase vapeur (V) avec un potentiel chimique  $\mu_V$
- Les adatoms (A) avec un potentiel chimique  $\mu_A$
- Le liquide (L) avec un potentiel chimique  $\mu_L$
- Le NF (W) avec un potentiel chimique  $\mu_W$
- Le substrat (S) avec un potentiel chimique  $\mu_S$

Sur la base de ce modèle, nous allons d'abord traiter les points i) et ii) qui vont contrôler la sursaturation de la goutte, à savoir la diffusion des adatoms de la surface du substrat jusqu'à la goutte et leur incorporation dans celle-ci.

### III.2.2.1 La sursaturation de la goutte

Le modèle traite d'abord l'adsorption et la diffusion des adatoms sur la surface du substrat (cas de l'épitaxie standard), puis détermine les conditions de diffusion en présence d'une goutte en tenant compte de l'effet G-T.

D'une manière générale, la force motrice thermodynamique à la croissance épitaxiale est la différence de potentiel chimique entre la phase vapeur et le substrat,  $\Delta\mu_{vs} = \mu_v - \mu_s$ . Cette différence est déterminée principalement par la température du substrat T et par la vitesse de croissance V (nm/s) et s'exprime selon l'équation:

$$\Delta\mu_{vs} = k_B T \ln(V / V_0^s) \quad (1)$$

avec :

$V_0^s$  : La vitesse de croissance à la pression d'équilibre à une température donnée.

$k_B$  : La constante de Boltzmann

Le potentiel chimique des adatoms (considérés très éloignés de NF),  $\mu_a^\infty$ , est considéré plus faible que  $\mu_v$  suite à de l'adsorption de surface. La différence de potentiel chimique entre les adatoms et le substrat est donnée égale à :

$$\Delta\mu_{as} = \mu_a^\infty - \mu_s = \Delta\mu_{vs} - 2k_B T \ln(\lambda_0 / \lambda) \quad (2)$$

où  $\lambda_0$  est la longueur de diffusion des adatoms dans les conditions d'équilibre entre le substrat nu et la phase vapeur,  $\lambda$  est la longueur de diffusion effective pendant la croissance, ce qui implique  $\lambda \leq \lambda_0$ .

La Figure 22 montre l'évolution typique de  $\Delta\mu_{vs}$  et de  $\Delta\mu_{as}$  en fonction de la température, lorsque la vitesse de croissance V est fixée.

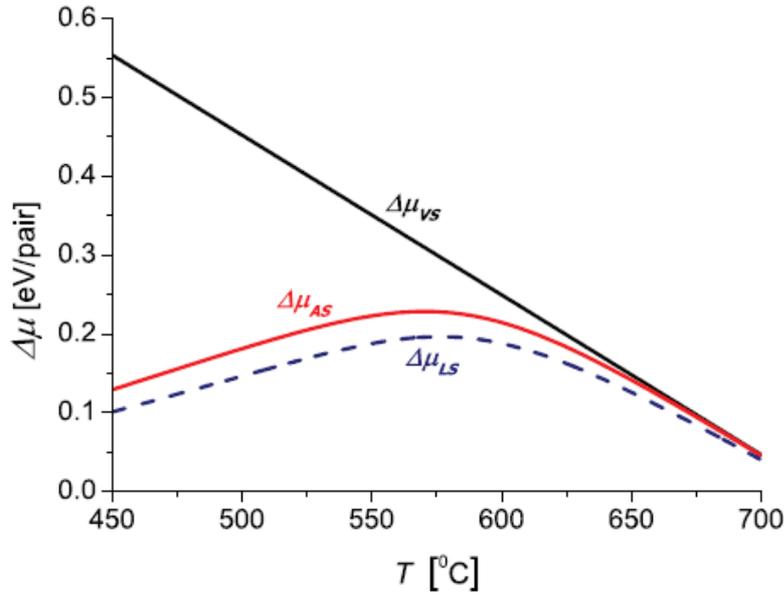


Figure 22: Evolution de  $\Delta\mu_{VS}$  et de  $\Delta\mu_{AS}$  en fonction de la température (à vitesse de croissance fixée à  $V=0.6$  MC/s et avec les grandeurs EJM caractéristiques de GaAs). La ligne pointillée représente la différence de potentiel chimique entre la phase liquide et la phase solide<sup>68</sup>.

Comme indiqué par l'équation (1), la différence de potentiel  $\Delta\mu_{VS}$  décroît linéairement avec T. Le comportement de  $\Delta\mu_{AS}$  à faible sursaturation de vapeur (T élevée et V faible) tend vers celui de  $\Delta\mu_{VS}$  parce que la vitesse de croissance à la surface tend vers zéro et que les adatoms peuvent être considérés comme étant au potentiel chimique de la vapeur. A sursaturation de vapeur élevée (T faible et V élevée),  $\Delta\mu_{AS}$  est plus faible que  $\Delta\mu_{VS}$  et décroitra même avec T parce que la longueur de diffusion  $\lambda$  est limitée par la nucléation de surface (d'autant plus forte que T diminue). On observe donc une dépendance non monotone de  $\Delta\mu_{AS}$  avec la température. Il passe ainsi par un maximum à une certaine température, par exemple de 570°C pour la croissance EJM standard de GaAs.

Le modèle introduit ensuite la présence de la goutte liquide sur le substrat et détermine les conditions nécessaires à la croissance des NFs en prenant en compte la diffusion de surface vers la goutte et l'effet G-T. La condition pour que la diffusion des adatoms soit dirigée de la surface du substrat vers le sommet des NFs et induire leur croissance, il faut que le potentiel chimique des adatoms loin des NFs,  $\mu_A^\infty$ , soit supérieur au potentiel chimique de la goutte  $\mu_L$ , c'est à dire que :

$$\mu_A^\infty > \mu_L$$

Le potentiel chimique de la goutte, en tenant compte de sa modification par l'effet G-T décrit plus haut, s'exprime par :  $\mu_L = \mu_L^\infty + 2\Omega_L \gamma_{LV} / R_L$ ,

La condition pour que la diffusion induise la croissance des NFs peut être alors exprimée par rapport au potentiel chimique du liquide  $\mu_L^\infty$ , c'est-à-dire pour  $R_L \longrightarrow \infty$ , et donc par rapport à  $\Delta\mu_{LS}^\infty = \mu_L^\infty - \mu_S$ , selon la forme :

$$\Delta\mu_{LS}^\infty < \Delta\mu_{VS} - 2k_B T \ln(\lambda_0 / \lambda) - \frac{2\Omega_L \gamma_{LV} \sin \beta}{R} \equiv \Delta\mu_{\max} \quad (3)$$

Cette inégalité détermine la limite supérieure de la sursaturation du liquide correspondant à une diffusion positive du flux vers le sommet des NFs. Cette inégalité tient compte de la nucléation en surface du substrat ainsi que du rayon de la goutte de catalyseur (effet G-T).

En se basant sur cette condition et en exprimant le flux des adatoms qui peuvent arriver jusqu'à la goutte en considérant que tous les adatoms qui arrivent au pied du NF sont transférés au sommet du NF, la contribution induite par la diffusion de surface dans la vitesse de croissance du NF s'exprime selon l'équation:

$$\left( \frac{dL}{dt} \right)_{diff} = V \left[ 1 - \exp \left( \frac{\Delta\mu_{LS}^\infty - \Delta\mu_{AS}}{k_B T} + \frac{R_{GT}}{R} \right) \right] \frac{2\lambda}{R} \frac{K_1(R/\lambda)}{K_0(R/\lambda)} \quad (4)$$

où  $R_{GT} = \frac{2\gamma_{LV}\Omega_L \sin \beta}{k_B T}$  est le rayon caractéristique décrivant l'effet G-T pour la goutte.  $K_0$  et

$K_1$  sont des fonctions de Bessel modifiées.

Le modèle considère ensuite la contribution du mécanisme d'adsorption/désorption, associé à l'interaction directe des atomes du flux avec la surface de la goutte, dans la vitesse de croissance du NF. En EJM, cette contribution s'exprime selon l'équation:

$$\left( \frac{dL}{dt} \right)_{A-D} = \frac{V}{\sin \beta^2} \left[ 1 - \exp \left( \frac{\Delta\mu_{LS}^\infty - \Delta\mu_{VS}}{k_B T} + \frac{R_{GT}}{R} \right) \right] \quad (5)$$

La vitesse de croissance axiale du NF est donc la somme de ces deux contributions à laquelle il faut soustraire la vitesse de croissance sur le substrat  $V_S$  qui est égale à  $1 - V(\lambda/\lambda_0)^2$ .

En prenant en compte toutes ces contributions et en utilisant l'équation (2), l'expression de la vitesse de croissance du NW prend la forme :

$$\frac{1}{V} \left( \frac{dL}{dt} \right) = \left[ 1 - \exp \left( \frac{\Delta\mu_{LS}^\infty - \Delta\mu_{AS}}{k_B T} + \frac{R_{GT}}{R} \right) \right] \times \left[ \frac{1}{\sin^2 \beta} \exp \left( \frac{\Delta\mu_{AS} - \Delta\mu_{VS}}{k_B T} \right) + \frac{2\lambda}{R} \frac{K_1(R/\lambda)}{K_0(R/\lambda)} \right] \quad (6)$$

Bien que cette équation ne tienne pas compte de la cinétique des adatoms sur les flancs du NF et que la valeur de la sursaturation du liquide  $\Delta\mu_{LS}^\infty$  reste inconnue, elle a cependant permis à V. Dubrovskii et al de déduire plusieurs tendances concernant la vitesse de croissance des NFs, en particulier de sa dépendance au diamètre (ou au rayon) du NF et à la température de croissance.

Concernant, l'influence du rayon du NF (ou de la goutte) sur sa vitesse de croissance axiale (Figure 23), il ressort que celle-ci présente un maximum, comme étant la conséquence de la compétition entre l'effet G-T et la diffusion de surface des adatoms. La position et la valeur de ce maximum dépendent de la température de croissance.

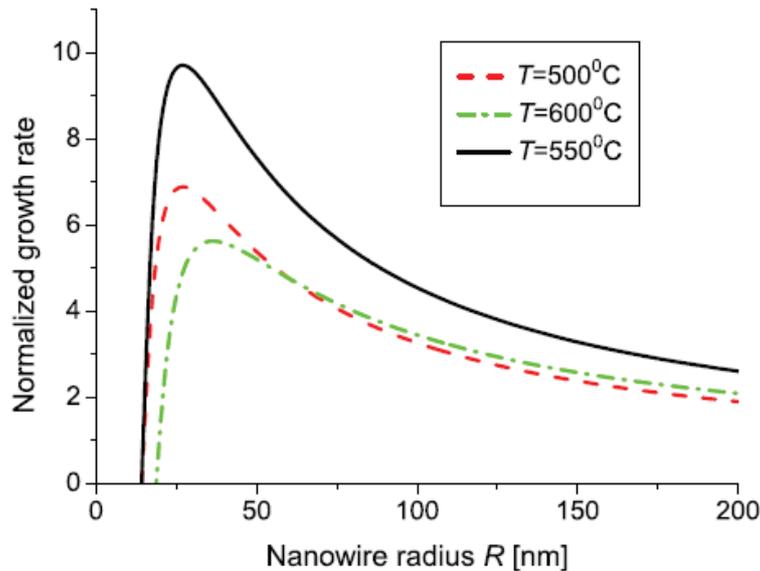


Figure 23 : Evolution théorique de la vitesse de croissance de NFs en fonction de leur rayon. Cas de NFs de GaAs/GaAs(111), pour trois températures différentes<sup>68</sup>.

En deçà de ce maximum, la croissance est donc principalement contrôlée par l'effet G-T, à savoir que  $dL/dt$  augmente avec l'augmentation du rayon  $R$  du NF (voir équation (6)). En effet, le potentiel chimique du liquide diminuant avec l'augmentation du rayon, la différence de potentiel chimique  $\Delta\mu_{AL}$  (différence entre le potentiel chimique des adatoms et le potentiel chimique du liquide), qui est la force motrice à la croissance du NF, va donc augmenter et la vitesse de croissance avec. Au contraire, la diminution du rayon du NF et de la goutte engendre une augmentation du potentiel chimique du liquide qui peut aller jusqu'à devenir égal (voire supérieur) à  $\mu_A$  (voir schéma explicatif relatif aux potentiels chimiques sur la Figure 24), ce qui conduit à la diminution voire à l'annulation de l'alimentation et donc de la sursaturation dans cette dernière. Le modèle prévoit ainsi que la vitesse de croissance soit nulle en deçà d'un rayon minimum  $R_{\min} = (2\gamma_{LV}\Omega_L \sin \beta) / (\Delta\mu_{AS} - \Delta\mu_{LS}^\infty)$  de la goutte.

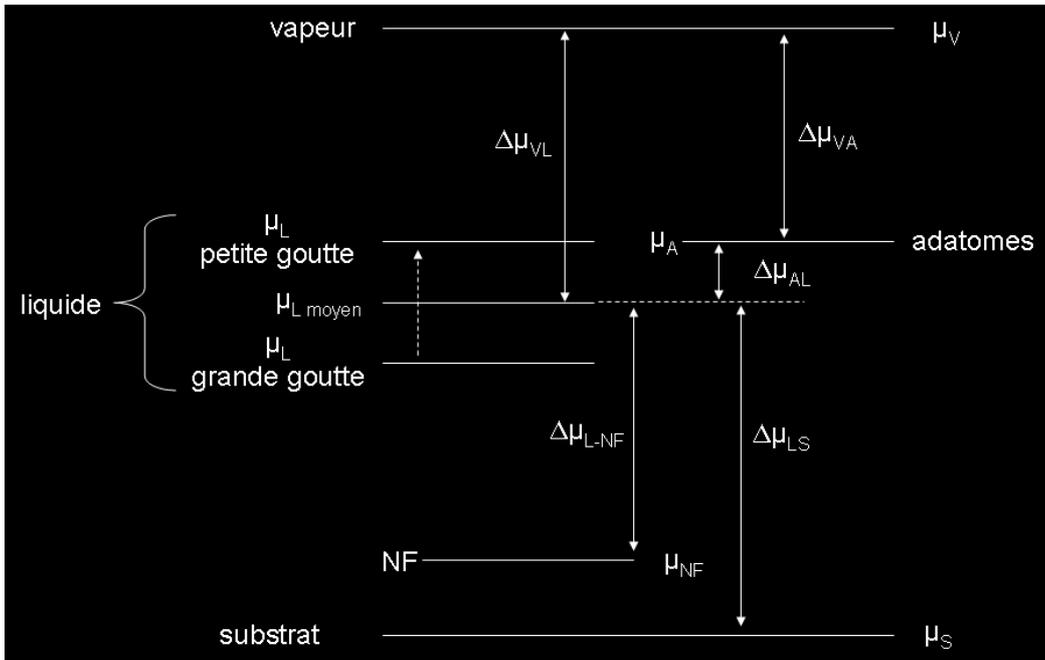


Figure 24 : Potentiels chimiques pris en considération dans la croissance VLS-EJM.

Au delà de ce maximum, et même si la force motrice  $\Delta\mu_{AL}$  augmente avec  $R$ , la vitesse de croissance va cependant diminuer quand le rayon du NF (et donc de la goutte) augmentera. En effet, même si la diffusion des adatoms vers la goutte augmentera en raison de l'augmentation de  $\Delta\mu_{AL}$  (avec l'augmentation du rayon de la goutte), elle deviendra cependant de moins en moins suffisante pour assurer la sursaturation de la goutte dont le volume augmente aussi avec  $R$ . En d'autres termes, c'est ici la limitation du nombre d'adatoms

pouvant atteindre la goutte qui va conduire à la diminution de la sursaturation de la goutte et donc à la diminution de la vitesse de croissance axiale du NF.

C'est cette partie décroissante de cette courbe qui est régulièrement observée expérimentalement dans des conditions de forte sursaturation<sup>73</sup>. Dans de telles conditions, notamment comme celles de l'EJM, l'effet G-T devient en effet négligeable et la partie décroissante de la vitesse de croissance pour les faibles rayons de goutte n'est généralement pas observée expérimentalement (Figure 25). Nous verrons cependant que certains de nos résultats expérimentaux obtenus sur les NFs d'InP/Si (voir chapitre 2) pourraient s'expliquer par cette évolution non monotone que décrit ce modèle de Dubrovskii et al.

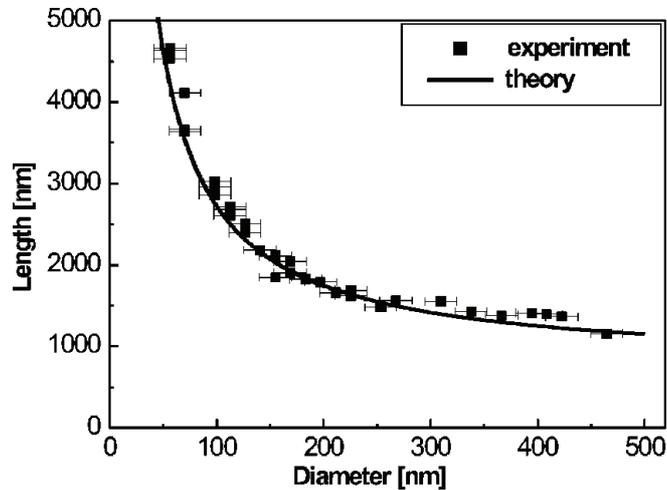


Figure 25: Evolution de la longueur de NFs de GaAs en fonction de leur diamètre<sup>73</sup>.

Concernant maintenant la dépendance de la vitesse de croissance des NFs avec la température de croissance, le modèle prédit une dépendance non monotone de celle-ci (Figure 26). Cette dépendance s'explique très simplement par la dépendance non monotone de  $\Delta\mu_{AS}$  avec la température (Figure 22).

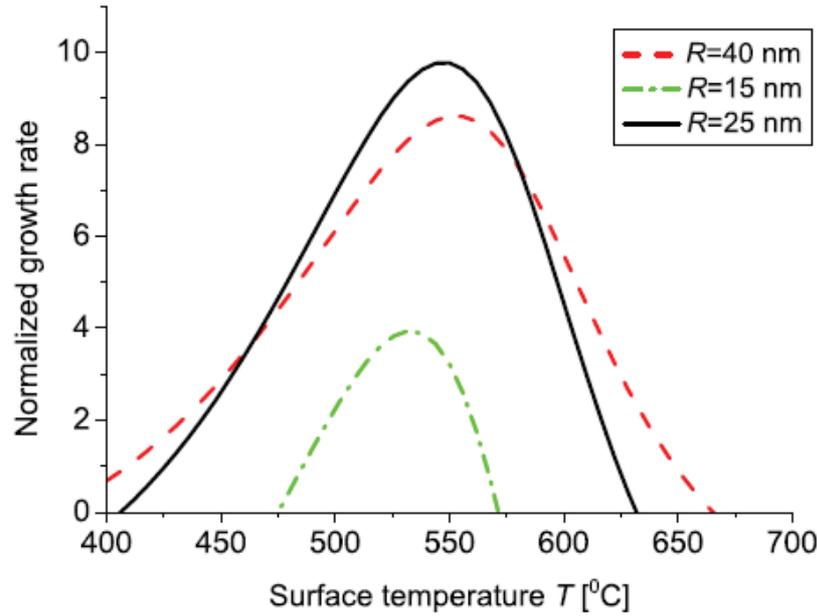


Figure 26: Evolution théorique de la vitesse de croissance de NFs en fonction de la température de croissance. Cas de NFs de GaAs/GaAs(111), pour trois rayons de NF différents<sup>68</sup>.

Cette dépendance est souvent observée expérimentalement<sup>74,75,14,15</sup>. Le domaine de température de croissance conduisant à  $dL/dt > 0$  est ainsi limité à une fenêtre allant de 400°C à 620°C pour les NFs de GaAs.

### III.2.2.2 Mécanismes mis en jeu sur les facettes des NFs

Bien que ce modèle explique bon nombre de résultats expérimentaux concernant la croissance des NF en mode VLS, il est cependant loin d'être complet. En effet, il considère que la goutte est alimentée essentiellement à partir de la diffusion sur le substrat et que les adatoms qui arrivent au pied du NF remontent systématiquement le long de celui-ci jusqu'à la goutte. Des résultats expérimentaux ont démontré que la cinétique des adatoms sur les facettes des NFs jouait aussi un rôle non négligeable dans la compréhension complète de la croissance des NFs en mode VLS.

J. C. Harmand et al<sup>76</sup> ont ainsi montré que, à partir d'une certaine longueur, la goutte est essentiellement alimenté par les adatoms collectés directement par les facettes du NF et que la vitesse de croissance est donc fonction de la longueur de celui et donc du temps de croissance. La croissance radiale n'est aussi pas prise en compte dans ce modèle. Ce sont ces effets et leur influence sur la croissance de NFs en mode VLS que nous allons maintenant présenter.

Nous avons vu dans les Figure 19 et Figure 20 que la morphologie des NFs est très conditionnée par la température de croissance. À basse température, les NFs ont une forme conique avec un diamètre de NFs plus large à la base qu'au sommet. Il apparait donc que la croissance ne se fasse pas uniquement de façon axiale mais aussi de façon radiale. Peu d'études ont d'abord décrit la croissance radiale des NFs. La première étude sur ce point a été publiée par Chen et al<sup>77</sup> en 2001. Les équations obtenues par ce groupe suggéraient l'existence d'un diamètre critique au-delà duquel la croissance radiale commençait. Plus récemment, V. Dubrovskii et al<sup>78</sup> ont pris en compte la nucléation sur les facettes des NFs, qui les ont conduits à développer une relation entre la longueur et le diamètre des NFs. Ils montrent alors que la morphologie des NFs dépend directement de la diffusion des adatoms le long des facettes. Ils expliquent que dans le cas de grande longueur de diffusion, les NFs auront une forme cylindrique et que, la diffusion diminuant, la nucléation sur les facettes des NFs augmentera. L'effet se traduit par une augmentation de la croissance radiale et les NFs auront donc tendance à adopter une forme en aiguille (Figure 19-c) ou bien une forme conique (Figure 19-b).

Ce modèle n'explique cependant pas les changements abrupts de diamètre observés expérimentalement dans certains cas<sup>79,80,15</sup> comme le montre la Figure 27 pour des NFs d'InAs<sup>15</sup>.

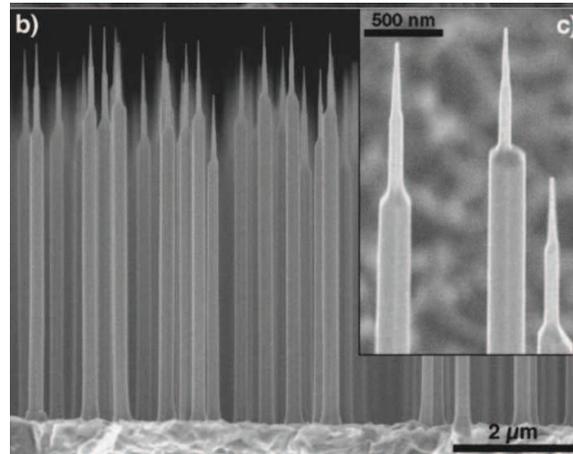


Figure 27 : Observation expérimentale de changement brusque de diamètre de NFs d'InAs<sup>15</sup>.

Pour expliquer ce comportement, M. Tchernycheva et al<sup>15</sup> ont étudié les vitesses de croissance axiale et radiale de ces NFs d'InAs en fonction du temps de croissance et développé un modèle analytique pour rendre compte des résultats obtenus. Ils ont ainsi mis en évidence l'existence de deux régimes de croissance. Un premier régime où n'existe que la

croissance axiale et un deuxième régime où coexistent les croissances axiale et radiale. Ce deuxième régime commence à partir d'un certain temps de croissance et donc d'une certaine longueur des NFs, qui correspond approximativement à la longueur de diffusion des adatoms sur les facettes des NFs.

Dans le premier régime tout les adatoms qui arrivent du substrat et sur les facettes des NFs contribuent à la croissance axiale des NFs. La vitesse de croissance radiale est donc nulle et la vitesse de croissance axiale augmente avec le temps. Dans le deuxième régime, une partie des adatoms qui arrivent sur les facettes des NFs ou qui viennent du substrat ne contribuent plus à la croissance axiale, la longueur du NF devenant plus grande que la longueur de diffusion des adatoms.

M. C. Plante et al<sup>81</sup> ont obtenu les mêmes types de résultats sur des NFs de GaAs. Pour expliquer la variation brusque de diamètre qui est observée, ils évoquent l'existence d'une barrière de Ehrlich-Schwoebel E-S (Figure 28), plus classiquement évoquée dans les mécanismes de croissance épitaxiale bidimensionnelle Il en résulte donc un changement brusque du diamètre entre la zone où n'existe que la croissance axiale et la zone où la croissance radiale se déroule couche par couche.

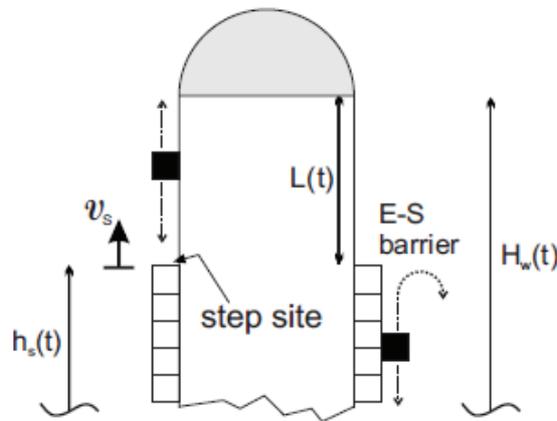


Figure 28 : Illustration schématique de l'origine du changement brusque de diamètre induit par une barrière de E- S<sup>81</sup>.

M.C. Plant et al<sup>81</sup> ont aussi développé un modèle analytique pour rendre compte des résultats expérimentaux qu'ils avaient obtenus sur l'évolution des longueurs et diamètres de NFs de GaAs en fonction du temps de croissance (Figure 29-a). Ce modèle a été finalement reconsidéré par J.C. Harmand et al<sup>76</sup> pour rendre compte de leurs propres résultats expérimentaux obtenus pour des NFs d'InAsP (Figure 29-b).

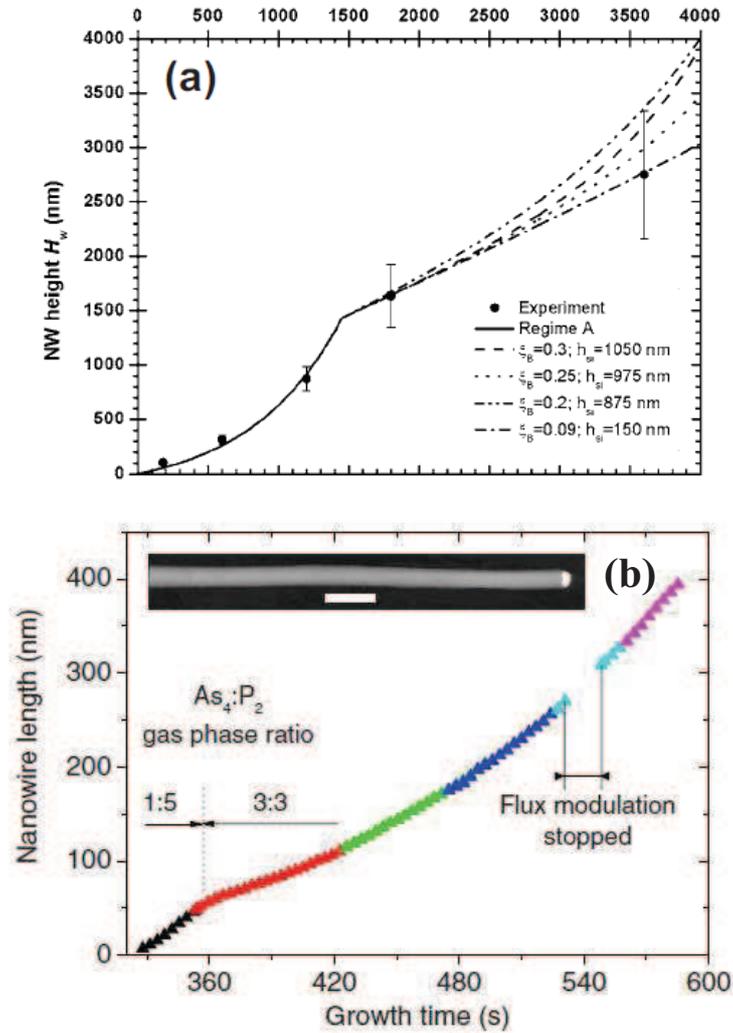


Figure 29: (a) Evolution de la longueur des NFs de GaAs en fonction du temps de croissance. Résultats expérimentaux et courbes théoriques tirés du modèle de M.C. Plant et al<sup>81</sup>.  
 (b) Résultat expérimentaux de l'évolution de la longueur des NFs d'InAsP en fonction du temps de croissance<sup>76</sup>.

On retiendra des résultats de M.C. Plant et al<sup>81</sup> et de J.C. Harmand et al<sup>76</sup> que : 1- dans le premier régime correspondant aux temps de croissance courts, la longueur des NFs augmente de façon exponentielle avec le temps de croissance et que dans le même temps le diamètre reste constant et 2- dans le deuxième régime correspondant aux temps de croissance plus longs, la longueur des NFs augmente linéairement avec le temps de croissance.

### III.2.2.3 La nucléation et les propriétés structurales des NFs

#### a) Structure cristalline des NFs III-V

Une propriété particulière des NFs de matériaux III-V est leur structure cristalline qui peut être différente de celle adoptée pour les matériaux identiques cristallisant en couche

minces. Hormis quelques cas comme les nitrures III-V et alliages associés (AlN, GaN) qui cristallisent préférentiellement selon la structure Wz, les semi-conducteurs III-V adoptent généralement la structure ZB lorsqu'ils cristallisent en couches minces. Des études ont montré que sous forme de NFs, les matériaux III-V peuvent adopter une structure hexagonale de type Wz.<sup>70,67,82</sup>

Du point de vue structural, la structure ZB et la structure Wz sont constituées du même type de plan dense d'atomes (plan (111) de la structure ZB) mais empilé selon deux séquences différentes. Un empilement ABAB pour la structure Wz et un empilement ABCABC pour la structure ZB comme montré sur la Figure 30.

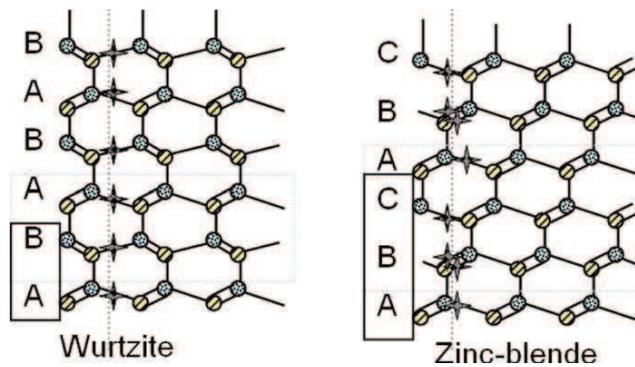


Figure 30: Illustration schématique des empilements ABAB et ABCABC de plans (111) dans les structures Wz et ZB.

Ces empilements distincts vont induire une légère différence d'énergie de liaison et d'énergie de cohésion du cristal. La structure ZB possède ainsi une plus grande énergie de cohésion de la structure Wz. Il est donc à priori surprenant que les NFs III-V puissent cristalliser selon la phase Wz. La principale raison invoquée pour expliquer ce fait est que les facettes pouvant se former avec des NFs Wz sont de moindre coût énergétique que celles formées avec NFs ZB. La différence entre les enthalpies de formation des structures Wz et ZB (10.6 meV/paire pour l'InAs et 6.8 meV/paire pour l'InP, par exemple) est en effet relativement faible et, dans le cas de la croissance des NFs III-V, la structure pourra basculer de l'une à l'autre au regard de cette faible différence d'énergie et de l'énergie thermique apportée pendant la croissance. Cette instabilité peut alors provoquer un changement spontané de phase cristalline ou bien seulement conduire l'apparition de défauts structuraux comme des fautes d'empilement ou des micromacles<sup>18</sup>. La maîtrise de la qualité structurale des NFs ainsi que leur direction de croissance des NFs est donc actuellement considéré comme l'un des principaux challenges pour la croissance des NFs en mode VLS.

Deux effets sont avancés pour être à l'origine ou bien influencer la stabilité de la structure ZB ou Wz des NFs. Le premier concerne l'étape de nucléation du NF à l'interface goutte liquide – NF et du degré de sursaturation de celle-ci. Le deuxième est relatif à la très forte contribution de l'énergie des facettes des NFs dans son énergie totale en raison du très grand rapport surface-volume qui les caractérise. Nous allons maintenant détailler ces deux effets.

**b) *La nucléation à l'interface goutte liquide-NF : rôle de la sursaturation***

Nous allons voir maintenant, en traitant l'étape de nucléation et croissance du NF à l'interface goutte-NF, que la sursaturation de la goutte est un paramètre déterminant pour définir la structure cristalline Wz ou ZB selon laquelle il va nucléer et croître. Pour décrire ces mécanismes, nous allons résumer un modèle développé par F. Glas et al<sup>70</sup> pour interpréter un certain nombre de leurs résultats expérimentaux. Il s'agissait en particulier d'observations TEM de NFs de GaAs qui montraient qu'ils étaient de structure Wz sauf à leur pied et sous la goutte où la structure était alors ZB.

Il est donc relevé que ces deux situations où les séquences de ZB apparaissent sont des phases de transition où la sursaturation en Ga et probablement celle de l'arsenic dans le liquide sont inférieures à celle atteinte durant la croissance. Il est donc avancé que la structure ZB est donc systématiquement formée quand la sursaturation est réduite et devient inférieure à une certaine valeur critique et qu'au contraire la formation de la structure Wz nécessite une sursaturation dans le liquide supérieure à cette valeur critique. Comme la taille critique d'un germe de nucléation est inversement proportionnel à la valeur de la sursaturation, il en est déduit que la structure Wz est donc préférentiellement développée quand la taille du germe est petite. C'est pour rendre compte de cette conclusion que F. Glas et al<sup>70</sup> ont développé un modèle analytique pour comparer la probabilité de formation de différents germes en comparant leurs énergies de formation.

Le modèle traite de la formation d'un germe 2D d'une hauteur  $h$  (1 monocouche de paire III-V), de surface supérieure  $A$  et de périmètre  $P$ , à l'interface entre la goutte liquide et le NF, en faisant l'hypothèse que les facettes latérales et la facette supérieure sont entièrement recouvertes de liquide (Figure 31).

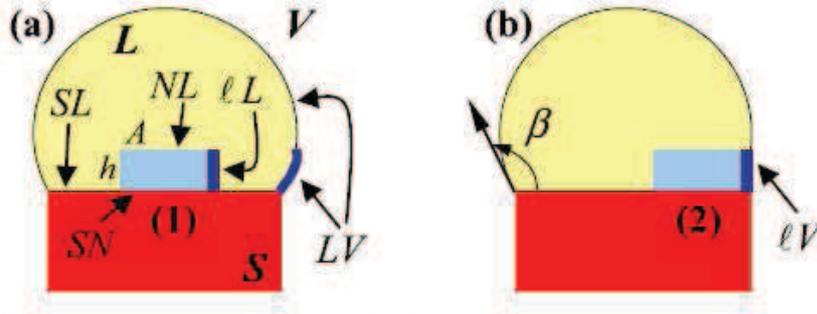


Figure 31: Schéma montrant les deux positions possibles du germe : a) centre de goutte et b) bord de goutte dite à la ligne de phase triple, et les différentes grandeurs évoquées dans le modèle de F. Glas et al<sup>70</sup>.

La variation d'enthalpie libre engendrée par la formation de ce germe peut s'exprimer selon l'équation :

$$\Delta G = -Ah\Delta\mu + Ph\gamma_{\ell L} + A(\gamma_{NL} - \gamma_{SL} + \gamma_{SN}) \quad (7)$$

Où  $\Delta\mu > 0$  est la différence des potentiels chimiques des paires III-V entre les phases liquide et solide par unité de volume du germe,  $\gamma_{\ell L}$  est l'énergie par unité de surface des interfaces latérales entre le germe et le liquide,  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{SN}$  et  $\gamma_{NL}$  sont les énergies par unité de surface des interfaces respectivement entre le substrat et le liquide, entre le substrat et le germe et entre la face supérieure du germe avec le liquide.

En développant cette équation pour les cas d'un germe en position ZB ou Wz, les enthalpies de formation de ces germes s'expriment selon :

$$\Delta G^{ZB,WZ} = -Ah\Delta\mu + Ph\gamma_{\ell L} + A\gamma_{SN}^{ZB,WZ} \quad (8)$$

Comme  $\Delta G^{WZ} - \Delta G^{ZB} = \gamma_F > 0$ , il en est déduit que la nucléation d'un germe au centre de la bille conduirait à une « position ZB » du germe.

Il est ensuite comparé ces variations des enthalpies de formation en fonction de la position du germe, soit au centre de la goutte, soit au bord de goutte, c'est-à-dire où coexistent les trois phases solide, liquide et vapeur (appelé ligne de phase triple) (Figure 31.b). On distingue les énergies spécifiques des interfaces latérales germe-liquide et germe-vapeur. Le point clé est que le changement de la position du germe avec un volume du liquide constant à un effet majeur : une partie de l'interface liquide-vapeur est éliminée et est remplacée par une interface germe-vapeur. On a donc la formation d'une aire  $s$  de l'interface germe-vapeur et une suppression d'une aire  $\tau s$  de l'interface liquide-vapeur d'une énergie  $\gamma_{LV}$ . Si  $\alpha$  est la fraction du périmètre du germe en contact avec la phase vapeur, l'enthalpie de formation du germe est :

$$\Delta G(\alpha) = -Ah\Delta\mu + Ph[(1-\alpha)\gamma_{\ell L} + \alpha(\gamma_{\ell V} - \tau\gamma_{LV})] + A\gamma_{SN} \quad (9)$$

Où comme précédemment,  $\gamma_{SN}$  est égal à 0 ou à  $\gamma_F$ , respectivement pour un germe ZB ou Wz. Pour un germe donné, la différence d'enthalpie de formation entre la position centrale et la position en bord de goutte (ligne de phase triple) est :

$$\Delta G(\alpha) - \Delta G(0) = \alpha Ph(\gamma_{\ell V} - \gamma_{\ell L} - \tau\gamma_{LV}) \quad (10)$$

Le facteur  $\tau$  ne peut être calculé exactement, il est estimé en considérant un germe asymétrique. Ceci nous permet d'écrire  $\tau = \sin \beta$  avec  $\beta$  l'angle de contact entre la goutte et le NF. Pour que la nucléation se fasse à la ligne de phase triple il faut que l'inéquation :  $\gamma_{\ell V} < \gamma_{\ell L} + \gamma_{LV} \sin \beta$  soit vérifiée. Il est suggéré que cette inégalité est satisfaite pour les matériaux III-V et donc admis que la nucléation se fera préférentiellement à la ligne de phase triple.

Dans cette position de nucléation, il est ensuite estimé dans quelles conditions les structures ZB ou Wz seront favorisées. Pour cela, il faut considérer la configuration atomique de la facette supérieure du NF et de celle du germe. Il faut aussi prendre en compte que pour la structure Wz, les facettes verticales sont de type  $\{10-10\}$  et que pour la structure ZB, c'est une succession de plans  $\{111\}$  avec des facettes inclinées qu'il faut considérer.

Pour un germe donné, formé à la ligne de phase triple, l'énergie de surface effective de la portion de surface latérale en contact avec la phase vapeur  $\gamma_j^{\square}$  dépend de la position j pour deux raisons. D'une part, les facettes développées par le germe sont différentes et d'autre part, les facettes développées avec la structure ZB ont deux positions possibles (j=A et j=B). De par ces considérations géométriques simples, on obtient :

$$\gamma_j^{\square} = \gamma_j / \cos \theta_j + (\gamma_{LS} + \gamma_{LV} \cos \beta) \sin \theta_j \quad (11)$$

Avec  $\gamma_j$ , l'énergie d'interface entre les facettes latérales et la vapeur et  $\theta_j$ , l'angle avec l'axe vertical. L'équation (9) dépend donc de la position j et devient :

$$\Delta G_j = -Ah\Delta\mu + Ph\Gamma_j + A\gamma_{SN} \quad (12)$$

Avec  $\Gamma_j = (1-\alpha)\gamma_{\ell L} + \alpha(\gamma_j^{\square} - \gamma_{LV} \sin \beta)$  .

En considérant un germe triangulaire, les barrières d'énergie à la formation d'un

germe Wz ou ZB sont : 
$$\Delta G_W = \frac{3\sqrt{3}}{2} \frac{h\Gamma_W^2}{\Delta\mu - \frac{\gamma_F}{2}} \quad \text{et} \quad \Delta G_j = \frac{3\sqrt{3}}{2} \frac{h\Gamma_j^2}{\Delta\mu} \quad \text{si } j = A, B$$

La nucléation de la structure Wz sera donc dominante si  $\Delta G_W < \Delta G_j$  pour  $j = A, B$ .

Ceci nécessite deux conditions. La première est  $\tilde{\gamma}_W < \tilde{\gamma}_j$  pour  $j = A, B$ . Cette condition est dépendante seulement du matériau. La deuxième condition dépend des conditions de croissance, en particulier pour qu'elles conduisent à une sursaturation supérieure à une valeur

critique  $\Delta\mu > \left( \frac{\Gamma_{ZB}}{\Gamma_{ZB}^2 - \Gamma_W^2} \right) \frac{\gamma_F}{h}$  pour ne pas avoir de fautes d'empilement.

En résumé, ce modèle montre que la nucléation aura préférentiellement lieu à la ligne de phase de triple en bord de goutte et que des conditions de sursaturation élevée (supérieure à une valeur critique) conduiront à la croissance d'un NF de structure Wz. Notons que ce modèle a été récemment précisé dans le cadre du modèle plus général de V. Dubrovskii et al présenté plus haut<sup>68</sup>, en considérant la variation  $\Delta S_L$  de la surface de la goutte qui accompagne la formation d'un germe.

### c) *Effet du diamètre du NF sur sa structure cristalline*

La prédominance de la structure Wz dans les NFs est due à la grande contribution des facettes latérales<sup>83</sup> ou des arêtes entre les facettes<sup>84</sup> dans l'énergie totale des NFs. En effet, un simple calcul du nombre de liaisons pendantes présentes sur des facettes verticales dans les structures Wz et ZB présentées dans la Figure 30, indique qu'il est de 1 par monocouche de III-V pour la structure Wz alors qu'il est de 4/3 pour la structure ZB. De cette estimation initiale. Moewe et al<sup>85</sup> ont déduit que la formation de la phase Wz permet une réduction d'environ de 25% de l'énergie de surface. Ils ont aussi montré que la structure cristalline adoptée par le NF dépendait du diamètre. Il a été observé que la structure Wz est dominante pour les NFs de faible diamètre et qu'il existe un diamètre critique au delà duquel la transition Wz vers ZB est favorable. Les valeurs de ce diamètre critique pour l'InP et l'InAs sont présentées dans le Tableau 1.

Material system	$E_0$ (%)	$D_c$ (nm)	$\Omega$ (nm <sup>3</sup> )	$\gamma_{ZB}^{(110)}$ (J/m <sup>2</sup> )	$\psi$ (meV/pair)	$D_c$ (nm)
InAs/Si	11.6	26	0.0567	1.0	10.6	34
InP/Si	8.1	36	0.0506	1.3	6.8	60
InP/GaAs	4.1	96	0.0506	1.3	6.8	60

Tableau 1: Diamètre critique à la transition Wz-ZB pour l'InP et l'InAs<sup>85</sup>.

H. Shtrikman et al<sup>86</sup> ont confirmé l'effet du diamètre des NFs sur la stabilité de la phase Wz en obtenant des NFs d'InAs de diamètre inférieur à 10 nm sans fautes d'empilement ou bien exempts de segments cubiques. La Figure 32 montre la variation théorique de l'énergie libre des structures Wz et ZB en fonction du diamètre pour des NFs d'InAs et GaAs<sup>86</sup>. Elle confirme que la structure Wz est stabilisée pour les faibles diamètres de NFs.

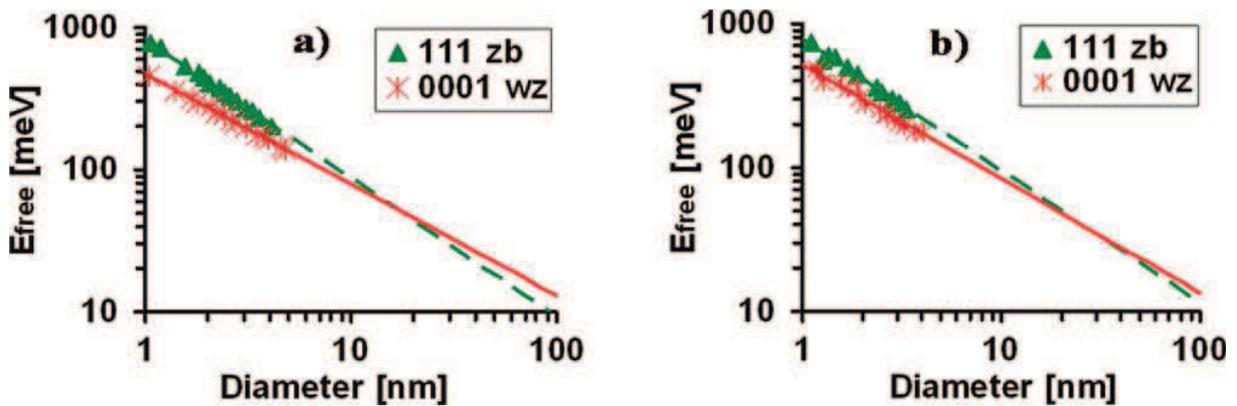


Figure 32: Energie libre par paire atomique, calculée (symboles) et extrapolée (lignes) pour : a) des NFs d'InAs et b) des NFs de GaAs en fonction de leur diamètre<sup>86</sup>.

Akiyama et al<sup>84</sup> ont comparé les énergies de surface des facettes  $\{1-100\}$  et  $\{110\}$  respectivement de la Wz et de la ZB. Ils ont montré que l'énergie des facettes  $\{1-100\}$  est inférieure à celle des facettes  $\{110\}$  et que les énergies de surface deviennent prédominantes quand les diamètres des NFs décroît. S. Cahangirov al<sup>87</sup> ont calculé les énergies de cohésion des NFs de GaAs de structure ZB avec des facettes  $\{-110\}$  et  $\{11-2\}$  et pour des NFs de structure Wz avec des facettes  $\{1-100\}$  et  $\{11-20\}$ . Ils en déduisent que l'énergie de cohésion de la structure Wz pour des NFs de très faible diamètre est plus élevée et ce plus spécialement avec les facette  $\{1-100\}$ . Plus récemment, T. Yamashita et al<sup>88</sup> ont calculé les énergies de

surface des NFs d'InP, de GaP et de GaAs de structure Wz avec des facettes {1-100} et {11-20}. Il apparaît que les valeurs de ces énergies de surface sont légèrement plus élevées pour les facettes {11-20} que pour les facettes {1-100} (Tableau 2).

		{111}	{111} <sub>re</sub>	{1 $\bar{1}$ 00}	{1 $\bar{1}$ 0}	{11 $\bar{2}$ 0}
InP	$\gamma_{\text{atom}}$ (eV/atom)	1.276	0.785	0.550	0.537	0.485
	$\gamma_{\text{area}}$ (eV/Å <sup>2</sup> )	0.082	0.050	0.037	0.042	0.038
GaP	$\gamma_{\text{atom}}$ (eV/atom)	1.313	0.554	0.531	0.543	0.479
	$\gamma_{\text{area}}$ (eV/Å <sup>2</sup> )	0.099	0.042	0.042	0.050	0.044
GaAs	$\gamma_{\text{atom}}$ (eV/atom)	1.151	0.610	0.431	0.458	0.399
	$\gamma_{\text{area}}$ (eV/Å <sup>2</sup> )	0.080	0.042	0.032	0.039	0.034

Tableau 2: Energies de surface d'un certain nombre de facettes pour InP, GaP et GaAs<sup>88</sup>.

Il ressort donc que de tous ces résultats expérimentaux ou théoriques que les énergies de surface des facettes vont plutôt favoriser la stabilisation de la structure Wz des NFs.

## IV La croissance des NFs III V sur Silicium - état de l'art

La croissance de NFs III-V sur un substrat de silicium est principalement confrontée au désaccord paramétrique important entre les matériaux III-V et le silicium. T. Martenson et al<sup>89</sup> ainsi que E. Ertekin et al<sup>45</sup> ont cependant montré que les NFs III-V pouvaient croître sans dislocations sur un substrat de silicium en dessous d'un certain diamètre critique. En fonction du matériau III-V considéré, le désaccord paramétrique varie de 0,4% pour GaP/Si jusqu'à 11% pour InAs/Si. Sachant que le diamètre critique diminue quand le désaccord paramétrique augmente, il diminue drastiquement d'environ 100 nm pour les NFs de GaP/Si jusqu'à environ 35 nm pour les NFs d'InP et à environ 25 nm pour les NFs d'InAs sur Si.

Les premiers résultats concernant la croissance des NFs III-V sur Si ont été publiés au cours de la période 2005-2006 et ont été essentiellement obtenus sur Si (111)<sup>40,44,90,91,92</sup>.

Au niveau international, deux groupes importants au travaillent au USA sur la croissance des NFs III-V sur Si et les deux utilisent la technique MOCVD. Le premier est supporté par le programme DARPA (L.C Chuang à l'Université de Berkeley) pour

l'intégration des NFs d'InP sur Si(111) et le deuxième est le groupe by R. F. Hicks à l'UCLA. Concernant les NFs III-V sur Si obtenus par EJM, le groupe coréen du centre de recherche KAIST travaille sur les NFS de GaAs sur Si(001) et Si(111). Enfin nous pouvons mentionner que Hewlett-Packard a commencé un important programme dédié à la croissance des NFs et plus spécialement à l'intégration verticale et latérale des NFs d'InP sur Si.

Concernant la structure et l'orientation des NFs crus par VLS sur différents substrats, les directions de croissance majoritairement observées sont les directions  $\langle 111 \rangle$ <sup>93,44</sup> avec une structure Wz, et ceci indépendamment de l'orientation du substrat. L'origine de ces directions de croissance dans le cas de la croissance VLS, avec l'or comme catalyseur, a été interprétée par U. Krishnamachari<sup>93</sup>. Il explique que les NFs vont croître suivant les directions  $\langle 111 \rangle$  du substrat, dont les plans (111) perpendiculaires sont en général révélés par une réaction de dissolution/eutectique entre l'or et le substrat (Figure 33).

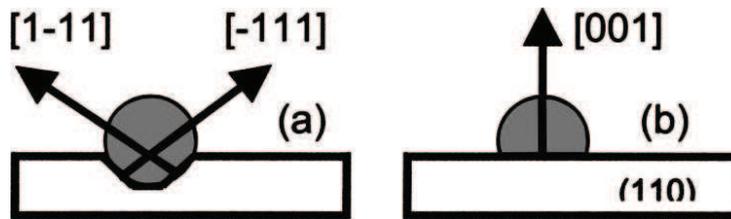


Figure 33 : Explication schématique de l'origine des directions de croissance des NFs suivant les directions  $\langle 111 \rangle$  du substrat par révélation des plans  $\{111\}$ <sup>93</sup>.

Cette explication a été reprise par A. L. Roest et al<sup>44</sup> et extrapolée pour les NFs III-V sur Si. Les directions de croissance  $\{111\}$  adoptées changent évidemment avec l'orientation initiale du substrat.

La compréhension de l'origine des directions de croissance a permis de les contrôler sur les substrats orientés (111) en favorisant l'orientation verticale. S. T. Boles et al<sup>94</sup> ont pu, en évitant la réaction entre le catalyseur et le substrat, obtenir une majorité de NFs d'InP verticaux sur le substrat de Si(111), comme montré sur la Figure 34. Ce résultat est obtenu en changeant les conditions de formation du catalyseur et les conditions de début de croissance.

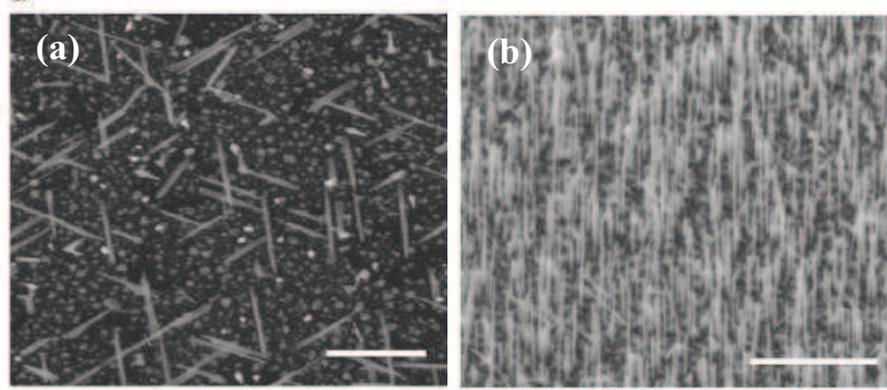


Figure 34 : Images MEB de NFs d'InP sur Si(111) : (a) avec la réaction Au-Si et (b) sans la réaction Au-Si. Les barres d'échelle correspondent à  $1\mu\text{m}$ <sup>94</sup>.

Des NFs d'InP verticaux sur Si(111) ont aussi pu être obtenus par L. Gao et al<sup>95</sup> par MOCVD en utilisant des gouttes d'indium comme catalyseur (Figure 35). Ils montrent qu'il est possible d'obtenir une majorité de NFs verticaux sur ce substrat. Bien que l'utilisation de gouttes d'élément III permette de faire croître des NFs III-V, il est cependant difficile d'obtenir des NFs avec une bonne qualité cristalline. Les NFs crus avec ces catalyseurs adoptent généralement une structure majoritairement ZB avec beaucoup de fautes d'empilement et d'alternances de séquences ZB et Wz, et ceci contrairement à ce qui peut être observé en utilisant l'or comme catalyseur ou il est possible d'obtenir des NFs pure Wz ou pure ZB<sup>96</sup>.

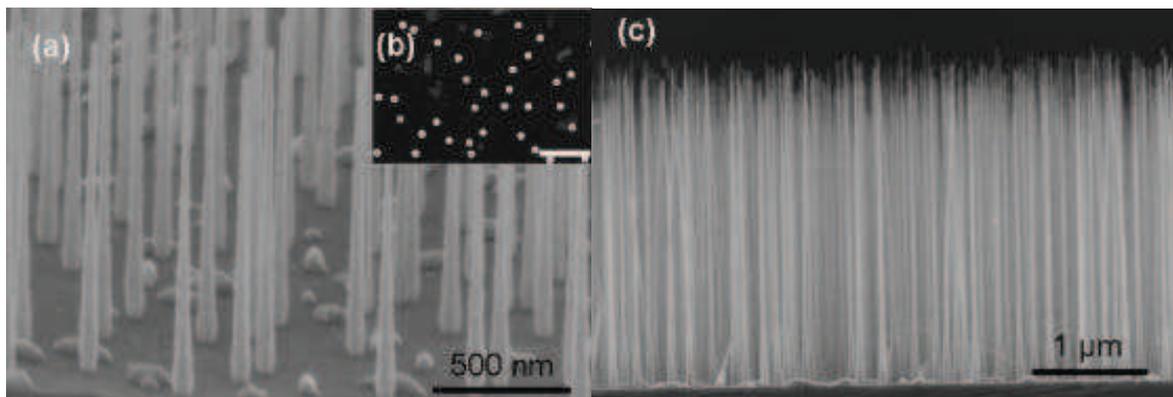


Figure 35 : Images MEB de NFs d'InP sur Si(111) réalisés avec des gouttes d'indium comme catalyseur<sup>95</sup>.

K. Tomioka et al<sup>97</sup> ont pu enfin obtenir des NFs de GaAs verticaux et ordonnés sur Si(111) en utilisant la croissance sélective en MOCVD (Figure 36)

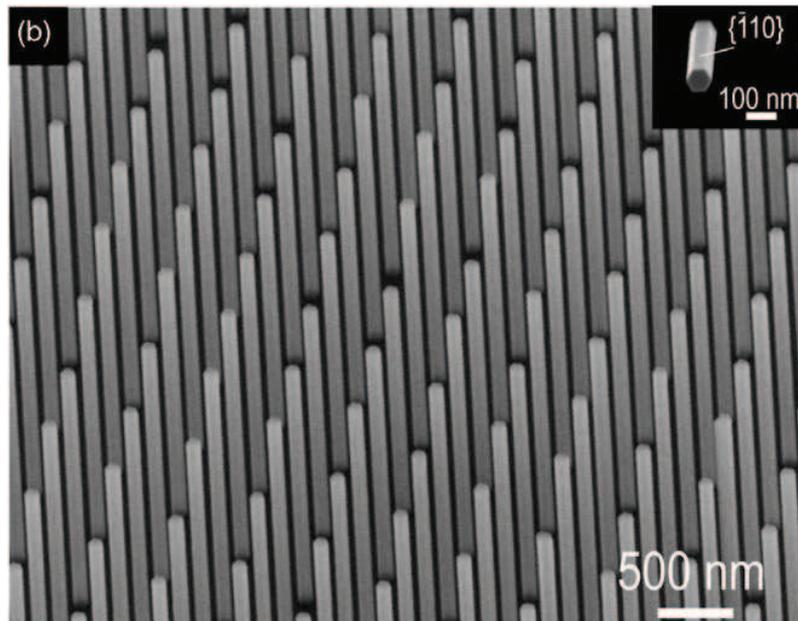


Figure 36: Réseau de NFs verticaux de GaAs sur Si(111) obtenu par croissance sélective MOCVD<sup>97</sup>.

Concernant les directions de croissance des NFs sur les substrats orientés (001), il faut noter qu'il est possible de faire croître des NFs d'InP verticaux sur InP(001) en utilisant l'or comme catalyseur<sup>93</sup>. Pour ce qui est de la croissance de NFs III-V sur Si(001), il a été observé que les NFs croissent généralement suivant les directions  $\langle 111 \rangle$  du substrat. Par conséquent, les NFs ne peuvent être obtenus verticalement sur la surface de ce substrat. Cette configuration engendre des complications dans les étapes technologiques comme la planarisation ou dans le contact électrique des NFs. Il est ainsi avancé que la production de NFs verticaux sur la surface de Si(001) reste à faire<sup>39</sup>.

Indépendamment de la question de l'orientation, des études de photoluminescence<sup>98</sup> et de photoluminescence résolue en temps<sup>99</sup> ont démontré les bonnes propriétés optiques des NFs d'InP crus sur Si (001) par MOCVD, ce qui constitue un bon pré-requis pour la réalisation d'émetteurs optiques. Il est aussi intéressant de noter la dépendance de l'énergie de confinement avec le diamètre des NFs. L'énergie de confinement passe de 10 à 56 meV pour des NFs dont le diamètre varie respectivement de 50 à 15 nm. En s'appuyant sur ces résultats, on peut prédire qu'une énergie de confinement de 60-70 meV pour de plus petits diamètres de 5 à 15 nm.

Concernant la nature du catalyseur métallique, la majorité des NFs III-V sont élaborés avec l'or. Ce métal n'étant cependant pas compatible avec l'industrie silicium<sup>100</sup> (l'or conduit à des défauts profonds dans le Si), il apparaît important de trouver un catalyseur alternatif pour la croissance des NFs (III-V et autres) sur Si. La piste la plus prometteuse est celle d'utiliser

des gouttes d'éléments III pour catalyser la croissance des NFs III V<sup>101</sup>. Clint J. Novotny et al<sup>102</sup> et M. Mattila et al<sup>103</sup> montrent ainsi qu'il est possible de faire croître par MOCVD des NFs d'InP en utilisant des gouttes d'indium et A. Fontcuberta et al<sup>104</sup> ont fait croître par EJM des NFs de GaAs sur un substrat de GaAs en utilisant des gouttes de Gallium (Figure 37).

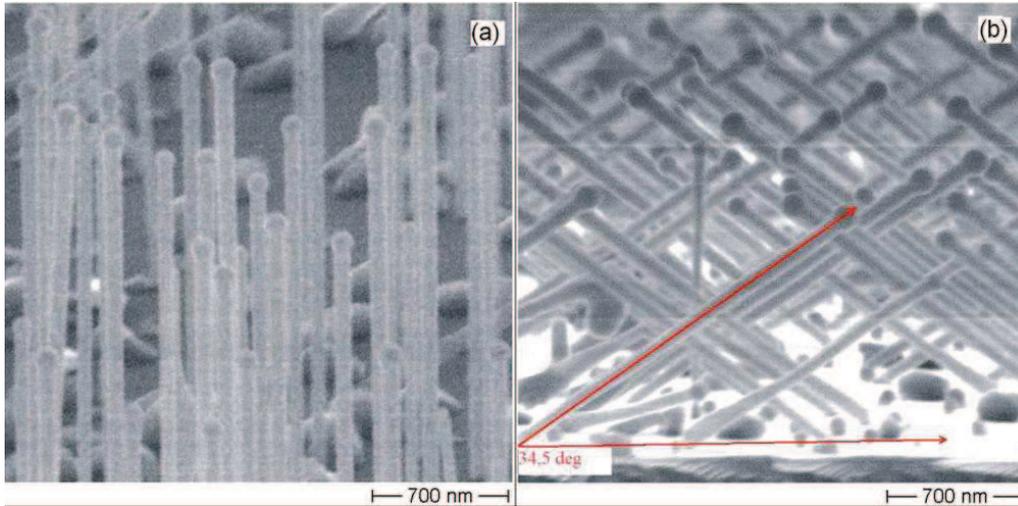


Figure 37 : Images MEB de NFs de GaAs crus avec des gouttes de Ga sur un substrat de : (a) GaAs (111) et (b) GaAs (001)<sup>104</sup>.

Enfin, T Baron et al<sup>6</sup> ont montré qu'il était aussi possible d'utiliser le Platine (Pt) comme catalyseur pour la croissance de NFs de Si sur un substrat de Si. Dans ce cas la croissance des NFs se fait en mode VSS (vapeur-Solide-Solide) et non pas en mode VLS.

## V Objectifs de la thèse

Cette thèse s'inscrit dans l'une des thématiques de recherche de l'équipe Hétéroépitaxie et Nanostructures de l'INL, à savoir l'intégration de matériaux III-V sur un substrat de silicium. Cette thèse est la première dans ce laboratoire à être consacrée à la technologie « nanofil » pour atteindre cet objectif. Elle a donc eu pour premier objectif l'étude de la croissance de NFs d'InP sur des substrats de Si en mode VLS avec des gouttelettes d'or comme catalyseur afin de s'initier à cette technique et de tenter de se placer à l'état de l'art. Cette étude devait nous permettre d'acquérir l'expérience nécessaire au développement de cette méthode de croissance et à la compréhension de l'influence des conditions de croissance sur les propriétés morphologiques et structurales des NFs d'InP/Si. Dans le but de produire des NFs émettant dans la gamme des longueurs d'onde 1,3-1,5  $\mu\text{m}$ , nous avons aussi abordé le problème de l'insertion de segments d'InAs dans des NFs d'InP.

Les substrats de silicium dans l'industrie de la microélectronique étant orientés (001), nous avons pensé qu'il était souhaitable de proposer des solutions pour intégrer des NFs d'InP verticaux sur Si(001). L'inclinaison des NFs classiquement observée sur Si(001) induit quelques inconvénients majeurs comme une croissance latérale inhomogène ou une difficulté à les encapsuler et à les contacter. Notre deuxième objectif a donc été de faire croître des NFs d'InP verticaux sur les substrats de Si(001). Sur la base de résultats expérimentaux relatifs à la croissance de matériaux III-V sur des oxydes perovskites tels que SrTiO<sub>3</sub>, nous avons développé une étude propre sur la croissance en mode VLS de NFs d'InP sur des substrats de SrTiO<sub>3</sub>.

Enfin, en parallèle à ces travaux, nous avons abordé quelques études nécessaires à la réalisation de composants optoélectroniques (LED, cellules PV) à base de NFs d'InP, comme l'étude des dopages n et p du dopage des NFs III-V ou bien l'étude de leur localisation contrôlée sur un substrat de silicium.

- <sup>1</sup> R. S. Wagner and W. C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.*, 4, 89 (1964).
- <sup>2</sup> M. Yazawa, M. Koguchi and K. Hiruma, *Appl. Phys. Lett.*, 58, 1080 (1991).
- <sup>3</sup> E.I. Givargizov, *J. Cryst. Growth*, 31, 20 (1975).
- <sup>4</sup> G. A. Bootsma, H. J. Gassen, *J. Cryst. Growth*, 10, 223 (1971).
- <sup>5</sup> H. Adhikari, A. F. Marshall, C. E. D. Chidsey and P. C. McIntyre, *Nano Lett.*, 6, 318, (2006).
- <sup>6</sup> T. Baron, M. Gordon, F. Dhalluin, C. TERNON, P. Ferret and P. Gentile, *Appl. Phys. Lett.*, 89, 233111 (2006).
- <sup>7</sup> F. Oehler, P. Gentile, T. Baron and P. Ferret, *Nanotechnology*, 20, 475307 (2009).
- <sup>8</sup> F. Oehler, P. Gentile, T. Baron, M. D. Hertog, J. Rouvière and P. Ferret, *Nanotechnology*, 20, 245602 (2009).
- <sup>9</sup> Y. Wu, P. Yang, *Chem. Mater.*, 12, 605 (2000).
- <sup>10</sup> Y.W.Wang, V. Schmidt, S. Senz, U. Gösele, *Nat. Nanotechnology*, 1, 186 (2006).
- <sup>11</sup> M. Lopez-Lopez, A. Guillen-Cervantes, Z. Rivera-Alearez, I. Hernandez-Calderon, *J. Cryst. Growth*, 193, 528 (1998).
- <sup>12</sup> Y.Wang, G. Meng, L. Zhang, C. Liang, J. Zhang, *Chem. Mater.*, 14, 1773 (2002).
- <sup>13</sup> Y. Wang, L. Zhang, C. Liang, G. Wang, X. Peng, *Chem. Phys. Lett.*, 357, 314 (2002).
- <sup>14</sup> J. C. Harmand, M. Tchernycheva, G. Patriarche, L. Travers, F. Glas and G. Cirlin, *J. Cryst. Growth*, 301-302, 853 (2007).
- <sup>15</sup> M. Tchernycheva, L. Travers, G. Patriarche, J. C. Harmand, G.E. Cirlin, *J. Appl. Phys.*, 102, 094313 (2007).
- <sup>16</sup> K. Hiruma, M. Yazawa, T. Katsuyama, K. Ogawa, K. Haraguchi, M. Koguchi, H. Kakibayashi, *J. Appl. Phys.*, 77, 447 (1995).
- <sup>17</sup> S.T. Lee, N. Wang, Y.F. Zhang, Y.H. Tang, *MRS Bull.*, 24, 36 (1999).
- <sup>18</sup> K.A. Dick, K. Deppert, T. Martensson, B. Mandl, L. Samuelson, W. Seifert, *Nano Lett.*, 5, 761 (2005).
- <sup>19</sup> M. Yazawa, M. Koguchi, A. Muto, K. Hiruma, *Adv. Mater.*, 5, 577 (1993).
- <sup>20</sup> Z. Zhou, F. Qian, D. Wang, C.M. Lieber, *Nano Lett.*, 3, 343 (2003).

- <sup>21</sup> P. Yang, C.M. Lieber, *Science*, 271, 1836 (1996).
- <sup>22</sup> M. H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, P. Yang, *Adv. Mater.*, 13, 113 (2001).
- <sup>23</sup> X.C. Wu, W.H. Song, B. Zhao, Y.P. Sun, J.J. Du, *Chem. Phys. Lett.*, 349, 210 (2001).
- <sup>24</sup> X.S. Peng, G.W. Meng, X.F. Wang, Y.W. Wang, J. Zhang, X. Liu, L.D. Zhang, *Chem. Mater.*, 14, 4490 (2002).
- <sup>25</sup> X. Liu, C. Li, S. Han, J. Han, C. Zhou, *Appl. Phys. Lett.*, 82, 1950 (2003).
- <sup>26</sup> P. Nguyen, H.T. Ng, J. Kong, A.M. Cassel, R. Quinn, J. Li, J. Han, M. McNeil, M. Meyyappa, *Nano Lett.*, 3, 925 (2003).
- <sup>27</sup> Z. Zhong, F. Qian, D. Wang and C. M. Lieber, *Nano Lett.*, 3, 343 (2003).
- <sup>28</sup> S. Gradecak, F. Qian, Y. Li, H-G. Park and C. M. Lieber, *Appl. Phys. Lett.*, 87, 173111 (2005).
- <sup>29</sup> R. Meijers, T. Richter, R. Calarco, T. Stoica, H-P. Bochem, M. Marso and H. Luth, *J. Cryst. Growth*, 289, 381 (2006).
- <sup>30</sup> Y. S. Park, S-H. Lee, J-E. Ob, C-M. Park and T-W. Kang, *J. Cryst. Growth*, 282, 313 (2005).
- <sup>31</sup> C. L. Hsiao, L. W. Tu, T. W. Chi, H. W. Seo, Q. Y. Chen and W. K. Chu, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 24, 845 (2006).
- <sup>32</sup> M. Tchernycheva, C. Sartel, G. Cirlin, L. Travers, G. Patriarche, J-C. Harmand, Le Si Dang, J. Renard, B. Gayral, L. Nevou and F. Julien, *Nanotechnology*, 18, 385306 (2007).
- <sup>33</sup> C. Bougerol, R. Songmuang, D. Camacho, Y.M. Niquet, R. Mata, A. Cros, B. Daudin, *Nanotechnology*, 20, 295706 (2009).
- <sup>34</sup> X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang, C. M. Lieber, *Nature*, 409, 66 (2001).
- <sup>35</sup> P.J. Pauzauskie, P. Yang, *Mater. Today*, 9, 36 (2006).
- <sup>36</sup> L. Samuelson, M. T. Björk, K. Deppert, M. Larsson, B. J. Ohlsson, N. Panev, A. I. Persson, N. Sköld, C. Thelander, L. R. Wallenberg, *Physica E*, 21, 560 (2004).
- <sup>37</sup> C. Bougerol, R. Songmuang, D. Camacho, Y.M. Niquet, B. Daudin, *Journal of Physics: Conference Series* 209, 012010 (2010).
- <sup>38</sup> T. Martensson C. Patrik, T. Svensson, B. A. Wacaser, M. W. Larsson, W. Seifert, K. Deppert, A. Gustafsson, L. R. Wallenberg and L. Samuelson, *Nano Lett.*, 4, 1987 (2004).
- <sup>39</sup> P. A. M. Bakkers, J. A. Van Dam, S. De Franceschi, L. P. Kouwenhoven, M. Kaiser, M. Verheijen, H. Wondergem, P. V. der Sluis, *Nat. Mater.*, 3, 769 (2004).

- <sup>40</sup> K. A. Dick, K. Deppert, L. S. Karlsson, L. R. Wallenberg, L. Samuelson and W. Seifert, *Adv. Funct. Mater.*, 15, 1603 (2005).
- <sup>41</sup> S. G. Ihn, J. I. Song, Y. H. Kim and J. Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 89, 053106 (2006).
- <sup>42</sup> L. C. Chuang, M. Moewe, C. Chase, N. P. Kobayashi, C. Chang-Hasnain and S. Crankshaw, *Appl. Phys. Lett.*, 90, 043115 (2007).
- <sup>43</sup> G. Zhang, K. Tateno, T. Sogawa, and H. Nakano, *J. Appl. Phys.*, 103, 014301 (2008).
- <sup>44</sup> A. L. Roest, M. A. Verheijen, O. Wunnicke, S. Serafin, H. Wondergem and E. Bakkers, *Nanotechnology*, 17, S271 (2006).
- <sup>45</sup> E. Ertekin, P. A. Greaney, D. C. Chrzan and T. D. Sands, *J. Appl. Phys.*, 97, 114325 (2005).
- <sup>46</sup> J. W. Matthews and A.E. Blakeslee, *J. Cryst. Growth*, 27, 118 (1974).
- <sup>47</sup> L. J. Lauhon, M. S. Gudixsen, and C. M. Lieber, *Royal Society A*, 362, 1247 (2004).
- <sup>48</sup> M. T. Björk, B. J. Ohlsson, T. Sass, A. I. Persson, C. Thelander, M. H. Magnusson, K. Deppert, L. R. Wallenberg and L. Samuelson, *Appl. Phys. Lett.*, 80, 6 (2002).
- <sup>49</sup> F. Glas, *Physical Review B*, 74, 121302 R (2006).
- <sup>50</sup> L. Samuelson, *Materials Today*, Octobre 2003.
- <sup>51</sup> C. Thelander, P. Agarwal, S. Brongersma, J. Eymery, L. F. Feiner, A. Forchel, M. Scheffler, B. J. Ohlsson, W. Riess, U. Gösele and L. Samuelson, *Nanowire-based onedimensional electronics in Materials Today*, Octobre 2006.
- <sup>52</sup> G. Zheng, F. Patolsky, Y. Cui, W.U. Wang and C. M. Lieber, *Nature Biotechnology*, 23, 1294 (2005).
- <sup>53</sup> Yat Li, F. Qian, J. Xiang and C. M. Lieber, *Materials Today*, Octobre 2006.
- <sup>54</sup> K. Haraguchi, T. Katsuyama, K. Hiruma, and K. Ogawa, *Appl. Phys. Lett.*, 60, 6 (1992).
- <sup>55</sup> E. D. Minot, F. Kelkensberg, M. Kouwen, J. A. van Dam, L. P. Kouwenhoven, V. Zwiller, M. T. Borgström, O. Wunnicke, M. A. Verheijen and E. A. M. Bakkers *Nano Lett.*, 7, 367 (2007).
- <sup>56</sup> K. Tomioka, J. Motohisa, S. Hara, K. Hiruma and T. Fukui, *Nano Letters*, 10, 1639 (2010).
- <sup>57</sup> R. Könenkamp, R. C. Word and C. Schlegel, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 6004 (2004).
- <sup>58</sup> Wei Wei, X-Y. Bao, C. Soci, Y. Ding, Z-L. Wang and D. Wang., *Nano Lett.*, 9, 2926 (2009).

- <sup>59</sup> P. Lalanne, Summer school on semiconductor nanowires, 15-20 Juin 2008, Roscoff, France.
- <sup>60</sup> A. Cho, *J. Vac. Sci. Tech.*, 8, S31 (1971).
- <sup>61</sup> A. Cho and J. Arthur, *Prog. Solid-State Chem.*, 10, 157 (1975).
- <sup>62</sup> E. I. Givargizov and A. A. Chernov, *Kristallografiya*, 18, 147 (1973).
- <sup>63</sup> X. Duan and C. M. Lieber, *Adv. Mater.*, 12, 298 (2000).
- <sup>64</sup> D. N. McIlroy and M. G. Norton, *J. Phys.: Condens. Matter*, 16, R415 (2004).
- <sup>65</sup> J. M. Blakely and K. A. Jackson, *J. Chem. Phys.*, 37, 428 (1962).
- <sup>66</sup> V. Ruth and J. R. Hirth, *J. Chem. Phys.*, 41, 31 (1964).
- <sup>67</sup> A. I. Persson, M. W. Larsson, S. Stengstrom, B. J. Ohlsson, L. Samuelson and L. R. Wallenberg, *Nature Mater.*, 3, 678 (2004).
- <sup>68</sup> V. G. Dubrovskii, N. V. Sibirev, J. C. Harmand and F. Glas, *Phys Rev B*, 78 , 235301 (2008).
- <sup>69</sup> V. G. Dubrovskii and N. V. Sibirev, *Phys. Rev. B*, 77, 035414 (2008)
- <sup>70</sup> F. Glas, J. C. Harmand and G. Patriarche, *Phys. Rev Letters*, 99, 146101 (2007).
- <sup>71</sup> V. G. Dubrovskii and N. V. Sibirev, *Phys. Rev. E*, 70, 031604 (2004).
- <sup>72</sup> L. E. Fröberg, W. Seifert and J. Johansson, *Phys. Rev. B*, 76, 153401 (2007).
- <sup>73</sup> V. G. Dubrovskii, G. E. Cirlin, I. P. Soshnikov, A. A. Tonkikh, N. V. Sibirev, Yu. B. Samsonenko and V. M. Ustinov, *Phys. Rev. B*, 71, 205325 (2005).
- <sup>74</sup> V. G. Dubrovskii, N. V. Sibirev, R. A. Suris, G. E. Cirlin, J. C. Harmand and V. M. Ustinov, *Surf. Sci.*, 601, 4395 (2007).
- <sup>75</sup> A. I. Persson L. E. Froberg, S. Jeppesen, M. T. Bjork and L. Samuelson., *J. Appl. Phys.*, 101, 034313 (2007).
- <sup>76</sup> J. C. Harmand, F. Glas and G. Patriarche, *Phys. Rev. B*, 81, 235436 (2010).
- <sup>77</sup> X. L. Chen, Y. C. Lan, J. Y. Li, Y. G. Cao, *J. Cryst. Growth*, 222, 586 (2001).
- <sup>78</sup> V. G. Dubrovskii, N. V. Sibirev, G. E. Cirlin, M. Tchernycheva, J. C. Harmand and V. M. Ustinov, *Phys. Rev. E*, 77, 031606 (2008).
- <sup>79</sup> M. C. Plante and R. R. LaPierre, *J. Cryst. Growth*, 286, 394 (2006).

- <sup>80</sup> M. C. Plante and R. R. LaPierre, *J. Cryst. Growth*, 310, 356 (2008).
- <sup>81</sup> M. C. Plante and R. R. LaPierre, *J. Appl. Phys.*, 105, 114304 (2009).
- <sup>82</sup> A. Fontcuberta i Morral, J. Arbiol, J. D. Prades, A. Cirera and J. R. Morante, *Adv. Mater.*, 19, 1347 (2007).
- <sup>83</sup> R. Leitsmann and F. Bechstedt, *J. Appl. Phys.*, 102, 063528 (2007).
- <sup>84</sup> T. Akiyama, K. Sano, K. Nakamura and T. Ito, *Jpn. J. of Appl. Phys.*, 45, L275 (2006).
- <sup>85</sup> M. Moewe, L. C. Chuang, V. G. Dubrovskii and C. C-Hasnain, *J Appl. Phys.*, 104, 044313 (2008).
- <sup>86</sup> H. Shtrikman, R. Popovitz-Biro, A. Kretinin, L. Houben, M. Heiblum, M. Bukala, M. Galicka, R. Buczko and P. Kacman, *Nano Lett.*, 9, 1506 (2009).
- <sup>87</sup> S. Cahangirov and S. Ciraci, *Phys. Rev B*, 79, 165118 (2009).
- <sup>88</sup> T. Yamashita, T. Akiyama, K. Nakamura and T. Ito, *Jpn. J. of Appl. Phys.*, 49, 055003 (2010).
- <sup>89</sup> Martensson, M. Borgström, W. Seifert, B. J. Ohlsson, and L. Samuelson, *Nanotechnology*, 14, 1255 (2003)
- <sup>90</sup> S.G. Ihn, J.-I. Song, Y.-H. Kim and J. Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 89, 053106 (2006).
- <sup>91</sup> L. C. Chuang, M. Moewe, C. Chase, N. P. Kobayashi, C. Chang-Hasnain, and S. Crankshaw, *Appl. Phys. Lett.*, 90, 043115 (2007).
- <sup>92</sup> G. Zang, K. Tateno, T. Sogawa and H. Nakano, *J. Appl. Phys.*, 103, 014301 (2008).
- <sup>93</sup> U. Krishnamachari, M. Borgstrom, B. J. Ohlsson, N. Panev, L. Samuelson, W. Seifert, M. W. Larsson and L. R. Wallenberg, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 11, (2004).
- <sup>94</sup> S. T. Boles, C.V. Thompson, E.A. Fitzgerald, *J. of Cryst. Growth*, 311, 1446 (2009).
- <sup>95</sup> L. Gao, R. L. Woo, B. Liang, M. Pozuelo, S. Prikhodko, M. Jackson, N. Goel, M. K. Hudait, D. L. Huffaker, M. S. Goorsky, S. Kodambaka and R. F. Hicks, *Nano Lett.*, 9, 2223 (2009).
- <sup>96</sup> H. J. Joyce, J. Wong-Leung, Q. Gao, H. H. Tan and C. Ati Jagadish, *Nano Lett.*, 10, 908 (2010).
- <sup>97</sup> K. Tomioka, Y. Kobayashi, J. Motohisa, S. Hara and T. Fukui, *Nanotechnology*, 20, 145302 (2009).
- <sup>98</sup> S. Reitzenstein, S. Münch, C. Hofmann, A. Forchel, S. Crankshaw, L. C. Chuang, M. Moewe and C. Chang-Hasnain, *Appl. Phys. Lett.*, 91, 091103 (2007).

<sup>99</sup> S. Crankshaw, S. Reitzenstein, L. C. Chuang, M. Moewe, S. Münch, C. Böckler, A. Forchel and C. Chang-Hasnain, *Phys.Rev.B*, 77, 235409 (2008).

<sup>100</sup> K. A. Dick., K. Deppert, L.S. Karlsson, L.R. Wallenberg, L. Samuelson and W. Seifert, *Adv. Funct. Mater.*, 15, 1603 (2005).

<sup>101</sup> H. Park and S. M. Prokes, *Appl. Phys. Lett.*, 90, 203104 (2007).

<sup>102</sup> C.J. Novotny and Paul K. L. Yu, *Appl. Phys. Lett.*, 87, 203111 (2005).

<sup>103</sup> M. Mattila, T. Hakkarainen, H. Lipsanen, H. Jiang and E. I. Kauppinen, *Appl. Phys. Lett.*, 89, 063119 (2006).

<sup>104</sup> A. Fontcuberta, C. Colombo, G. Abstreiter, J. Arbiol and J. R. Morante, *Appl. Phys. Lett.*, 92, 063112 (2008).



## Chapitre II : Croissance de NFs d'InP sur substrat de Silicium.

### Sommaire

---

---

I	Introduction .....	67
II	La croissance VLS des NFs d'InP/Si .....	67
II.1	Démouillage .....	67
II.1.1	Principe.....	68
II.1.2	Démouillage Au/Si(001) .....	69
II.1.3	Démouillage Au-In /Si(001).....	71
II.1.4	Démouillage Au/Si(111) .....	73
II.1.5	Démouillage Au-In/Si(111).....	74
II.1.6	Conclusion.....	74
II.2	Croissance des NFs d'InP/Si .....	75
II.2.1	Quelques spécificités.....	75
II.2.1.1	Influence de l'orientation du substrat sur les directions de croissance des NFs.....	75
II.2.1.2	Structure et axe de croissance .....	78
II.2.1.3	Diamètre critique $D_{CG}$ .....	79
II.2.1.4	Croissance d'une couche 2D/3D.....	81
II.2.2	Influence des paramètres de croissance .....	82
II.2.2.1	Influence de la température de croissance .....	82
a)	Sur la densité des NFs .....	82
b)	Sur la vitesse de croissance axiale.....	83
c)	Sur la vitesse de croissance radiale .....	85
II.2.2.2	Influence de la PEF de phosphore .....	86
a)	Sur la densité des NFs .....	86
b)	Sur la vitesse de croissance axiale.....	87
c)	Sur la vitesse de croissance radiale .....	88
II.2.2.3	Influence de la PEF d'indium.....	89
a)	Sur la densité des NFs .....	89
b)	Sur la vitesse de croissance axiale.....	91
II.2.2.4	Influence du temps de croissance.....	92
II.2.2.5	Conclusions .....	92
III	Propriétés structurales des NFs d'InP/Si.....	94
III.1	Direction de croissance et morphologie des NFs .....	94
III.1.1	Direction de croissance des NFs sur Si(001) .....	94
III.1.2	Sur l'origine des formes des NFs d'InP/Si.....	103

III.1.2.1	Sur Si(001).....	103
III.1.2.2	Sur Si(111).....	106
III.1.3	Sur la nature des facettes des NFs d'InP/Si.....	108
III.2	Influence du rapport V/III sur les propriétés structurales des NFs d'InP/Si(001)	110
III.2.1	Influence du rapport V/III sur la qualité cristalline des NFs.....	110
III.2.1.1	Pour les NFs aiguille .....	110
III.2.1.2	Pour les NFs crayon.....	112
III.2.1.3	Sur l'origine des FE et SC.....	113
III.2.2	Influence du rapport V/III sur la nature des facettes des NFs.....	116
III.3	Influence du rapport V/III sur les propriétés structurales des NFs d'InP/Si(111)	122
III.4	Conclusions sur les propriétés structurales .....	124
IV	Propriétés optiques des NFs d'InP/Si.....	126
IV.1	Photoluminescence.....	126
IV.2	Le confinement quantique dans les NFs d'InP.....	130
IV.3	Conclusion.....	132
V	Conclusion.....	132

## **I Introduction**

Dans ce chapitre, nous allons présenter et discuter les résultats expérimentaux que nous avons obtenus sur la croissance des NFs d'InP sur le substrat de silicium. Nous allons commencer par présenter les études concernant le démouillage de l'or sur Si et de la préparation du substrat avant la croissance des NFs. Nous allons ensuite présenter quelques spécificités de la croissance sur le substrat de Silicium en comparaison avec les substrats d'InP. Nous allons aussi détailler l'influence de certains paramètres de croissance sur la cinétique de croissance des NFs d'InP. Nous allons enfin nous intéresser à la forme, à l'orientation, à la structure cristalline et à la nature des facettes de ces NFs. Les propriétés des NFs d'InP seront évaluées par photoluminescence.

## **II La croissance VLS des NFs d'InP/Si**

### **II.1 Démouillage**

La croissance VLS des NFs nécessite l'utilisation de particules nanométriques de catalyseur métallique déposées sur le substrat. Les catalyseurs utilisés durant ce travail pour la croissance des NFs d'InP seront soit des gouttes d'or, soit des gouttes d'un alliage Au-In, soit enfin des gouttes d'indium. Il est aussi possible de former un alliage Au-Si suite à une réaction entre l'or et le substrat de Si<sup>2</sup>. Les diagrammes de phases des alliages Au-In et Au-Si montrent la présence d'un eutectique à une température respectivement de 425°C<sup>1</sup> et de 369°C<sup>2</sup> permettant l'obtention des gouttes de catalyseur à l'état liquide à la température de croissance.

Les densités et les diamètres des gouttes du catalyseur constituent des paramètres importants qui influencent directement les densités et les diamètres des NFs. On s'intéressera dans un premier temps à l'étude et au contrôle de ces paramètres. Il existe deux principales voies pour former les gouttes de catalyseur tel que l'or : le démouillage d'un film d'or et l'utilisation de colloïdes d'or. Dans ce qui suit, il ne sera présenté et discuté que la formation des gouttes de catalyseur par démouillage.

### II.1.1 Principe

Le démouillage consiste à former des particules (généralement liquide) du catalyseur métallique (or en général), nécessaire à la croissance VLS, à partir d'un film mince déposé sur la surface du substrat. Cette transformation nécessite un apport extérieur d'énergie sous forme de recuit thermique. La composition des gouttes obtenues peut être un alliage formé du métal déposé et d'un élément provenant du substrat (Au-In, Au-Ga et Au-Si respectivement avec des substrats d'InP, GaAs et Si).

Dans notre cas, on s'intéressera aux gouttes de catalyseur Au-Si formées après démouillage d'un film d'or sur le substrat de Si. L'or réagit avec le substrat de Si pour former les gouttes liquides<sup>2</sup>. Le diagramme de phases du système Au-Si (Figure 38) montre un point eutectique à une température  $\sim 370^\circ\text{C}$  et une composition de 18% atomique en Si.

La limite de solubilité mutuelle entre l'or et le silicium en phase solide est faible. Par contre, la composition du liquide peut évoluer, sous l'effet de la température, de la composition eutectique du liquide vers des compositions plus riches en Si<sup>2</sup>. A  $800^\circ\text{C}$  la composition atteint, par exemple, 38% atomique en Si.

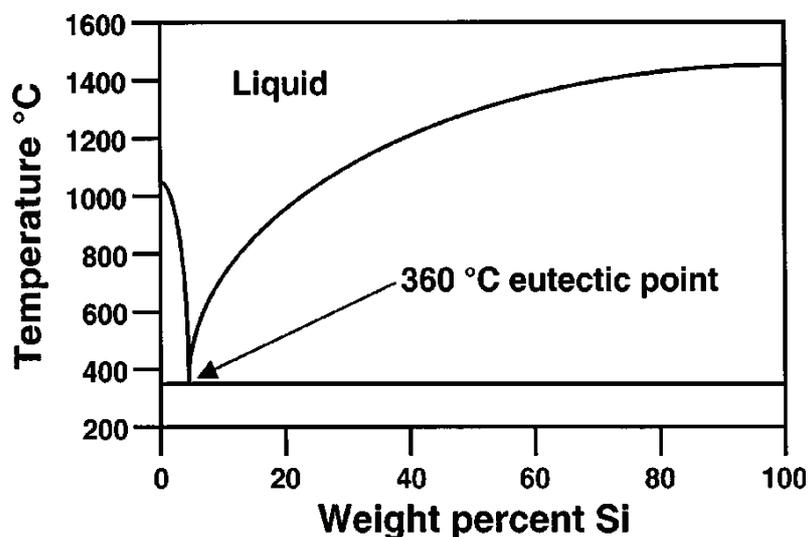


Figure 38 : Diagramme de phases du système Au-Si<sup>2</sup>.

Le mécanisme du démouillage de ce système (Au-Si) a été étudié dans la thèse T. Goislard de Monsabert<sup>3</sup> et dans les travaux de Srolovitz<sup>4,5</sup> et Mullins<sup>6</sup>. Le modèle établi, prend en compte les tensions de surface du film mince et du substrat et de l'interface, ainsi que les effets thermodynamiques consécutifs à la formation de la goutte liquide de l'alliage Au-Si.

Comme expliqué précédemment, la taille et la densité des gouttes sont les paramètres que l'on cherche à contrôler. Les leviers expérimentaux dont on dispose sont :

- l'état de la surface du substrat de Silicium
- l'épaisseur de la couche d'or déposée
- la température du démouillage
- le temps du démouillage.

### II.1.2 Démouillage Au/Si(001)

Les surfaces des substrats de Silicium sont systématiquement traitées avec une solution d'acide fluoridrique diluée à 5% avant le dépôt du film d'or. Le dépôt s'effectue dans une chambre "LEYBOLD" de dépôts métalliques, équipée d'une balance à quartz pour contrôler les épaisseurs déposées. Pour un démouillage, on vise typiquement une épaisseur de 1 nm. Les mesures données par la balance à quartz sont cependant très approximatives.

L'étape du démouillage s'effectue sous vide dans la chambre d'épitaxie par jets moléculaires "Riber 32". Elle consiste à chauffer le substrat de Si pendant un temps donné. La Figure 39 illustre schématiquement le principe du démouillage de l'or sur une surface de Si et de la formation de gouttes de Au-Si.

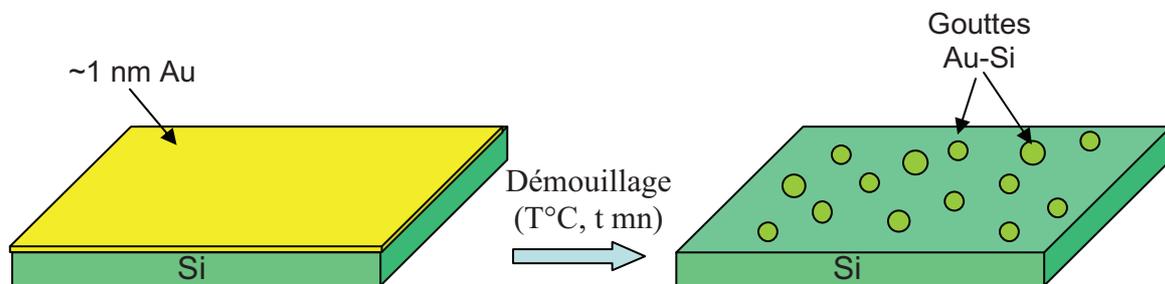


Figure 39 : Représentation schématique du démouillage d'un film d'or sur une surface de Si.

Nous avons étudié l'évolution de la densité et du diamètre des gouttes d'Au-Si en fonction de la température et du temps du démouillage.

Pour évaluer l'influence de la température sur la densité et le diamètre des gouttes, nous avons réalisé une première étude en fonction de la température du démouillage : Les démouillages de 1 nm d'or Si (001) réalisés respectivement à 600, 700, 750 et 850°C, pendant 15 mn sont présentés sur la Figure 40.

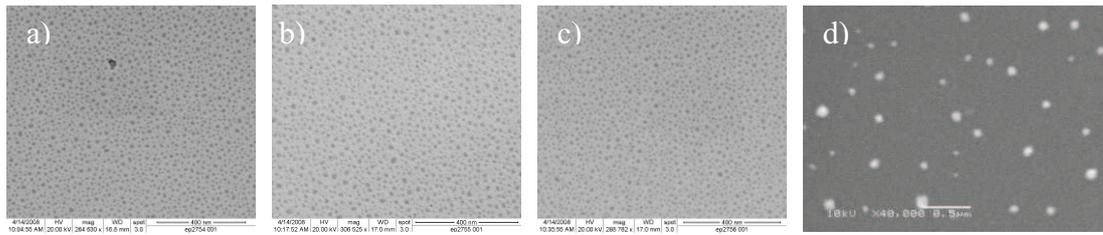


Figure 40 : Images MEB des démouillages de Au sur Si(001) effectués à : (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 750°C et (d) 850°C.

Les gouttes de Au-Si semblent être sphériques et relativement homogènes en taille jusqu'à 750°C. Leur densité diminue de  $2 \times 10^{11}/\text{cm}^2$  à 600°C à  $1,5 \times 10^{11}/\text{cm}^2$  à 750°C. Elle diminue ensuite d'une manière beaucoup plus prononcée jusqu'à quelques  $10^6/\text{cm}^2$  à 850°C (Figure 41). Cette forte diminution est attribuée à une coalescence des gouttes au-delà de 750°C. Malgré cette tendance générale, le contrôle de la densité des gouttes avec la température du démouillage reste difficile.

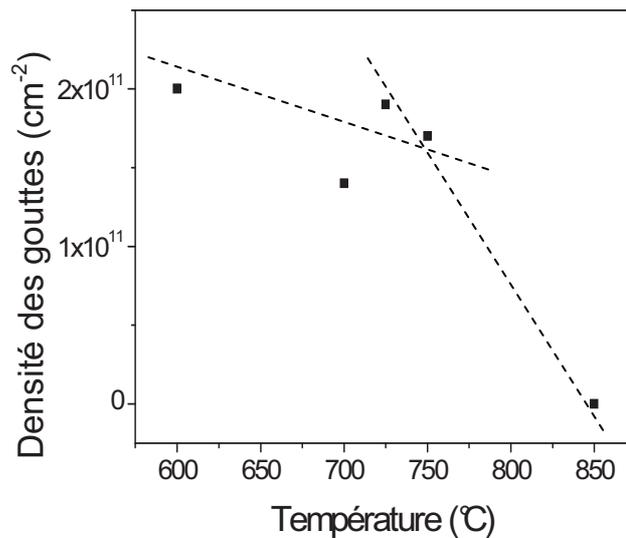


Figure 41 : Evolution de la densité des gouttes d' Au-Si en fonction de la température de démouillage ( $t=15$  mn).

Dans le même temps, le diamètre moyen des gouttes augmente avec la température de démouillage, principalement au dessus de 750°C (Figure 42.a).

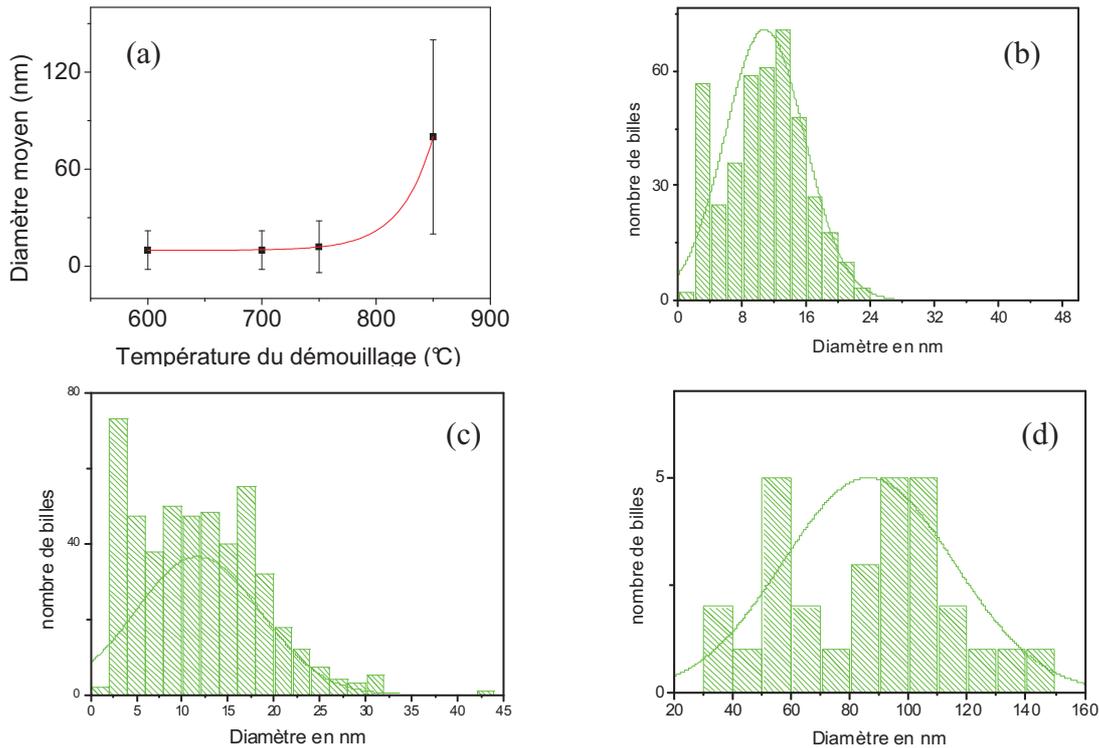


Figure 42 : (a) Evolution du diamètre des gouttes d'Au-Si avec la température de démouillage ( $t=15$  mn), et histogrammes correspondants à : (b) 700°C, (c) 750°C et (d) 850°C.

Le diamètre passe ainsi de 10-12 nm pour un démouillage dans la gamme 700-750 °C à 80 nm à 850°C. La distribution en taille du diamètre devient beaucoup plus grande à 850 °C. Il est donc difficile d'obtenir des diamètres homogènes et bien contrôlés en taille à des températures de démouillage pour lesquelles le mécanisme de coalescence est initié.

Les croissances des NFs sur substrat de silicium qui vont être présentées par la suite ont donc été effectuées après un démouillage à la température de 700°C pendant 15 mn. Ces conditions permettent d'obtenir une densité de gouttes de  $1,5$  à  $2 \times 10^{11} / \text{cm}^2$  avec un diamètre moyen de  $10 \pm 6$  nm.

### II.1.3 Démouillage Au-In /Si(001)

Pour différentes raisons liées, soit aux directions de croissance des NFs, soit aux densités des NFs, et qui vont être précisées par la suite, nous nous sommes intéressés à la formation d'un catalyseur d'alliage Au-In sur le substrat de Si. Nous avons vu que l'alliage Au-In est formé naturellement sur le substrat d'InP après démouillage d'un film d'or. Pour

essayer de reproduire le même effet sur le substrat de Si, nous avons introduit une couche de 1 nm d'indium entre l'or et le Si, comme illustré sur la Figure 43.

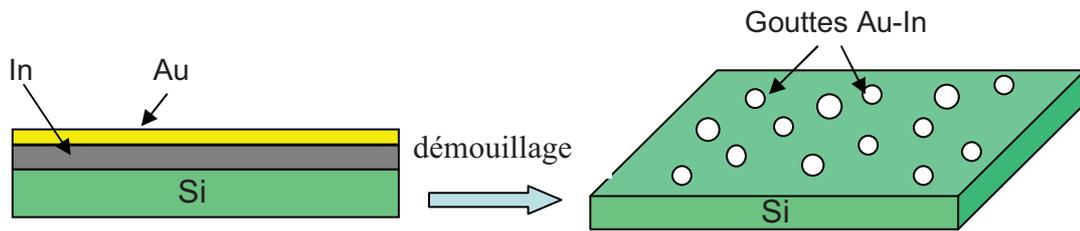


Figure 43 : Représentation schématique du démouillage d'une double couche Au-In.

L'objectif de ce démouillage est de limiter la formation de l'alliage Au-Si consécutif à la réaction de l'or avec le substrat de Si et donc de favoriser la formation de l'alliage Au-In. Comme la température de fusion de l'eutectique Au-Si est à  $369^{\circ}\text{C}^2$  et que celle de l'eutectique Au-In est à plus haute température ( $425^{\circ}\text{C}$ ), nous pensons que la formation de l'alliage Au-Si est inévitable. C'est donc sans doute un alliage Au-In-Si dont la composition exacte nous est inconnue qui se forme après le démouillage de cette double couche. Sur la Figure 44 est montré le résultat du démouillage de la double couche Au-In à  $700^{\circ}\text{C}$  pendant 15 mn.

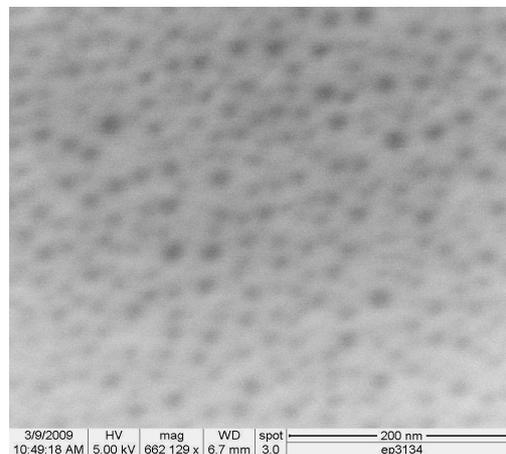


Figure 44 : Image MEB du démouillage de Au/In sur Si(001) à  $700^{\circ}\text{C}$  ( $t=15$  mn).

La densité des gouttes de  $1,7 \times 10^{11} / \text{cm}^2$  ainsi que leur diamètre moyen d'environ 10 nm sont similaires à ceux obtenus pour le démouillage de l'or seul dans les mêmes conditions. On en déduit que, sur Si(001), le démouillage de l'or avec la couche intermédiaire d'indium n'a pas d'effet sur la densité et le diamètre moyen des gouttes.

### II.1.4 Démouillage Au/Si(111)

Nous avons réalisé les mêmes études de démouillage sur Si(111). Il en ressort les mêmes conclusions concernant l'évolution de la densité et de la taille des gouttes en fonction de la température. Par contre, la forme des gouttes et leur homogénéité en taille sont différentes. La Figure 45 montre le résultat du démouillage de 1 nm d'or sur Si(111) à 700°C pendant 15 mn et une comparaison avec le résultat obtenu sur Si(001).

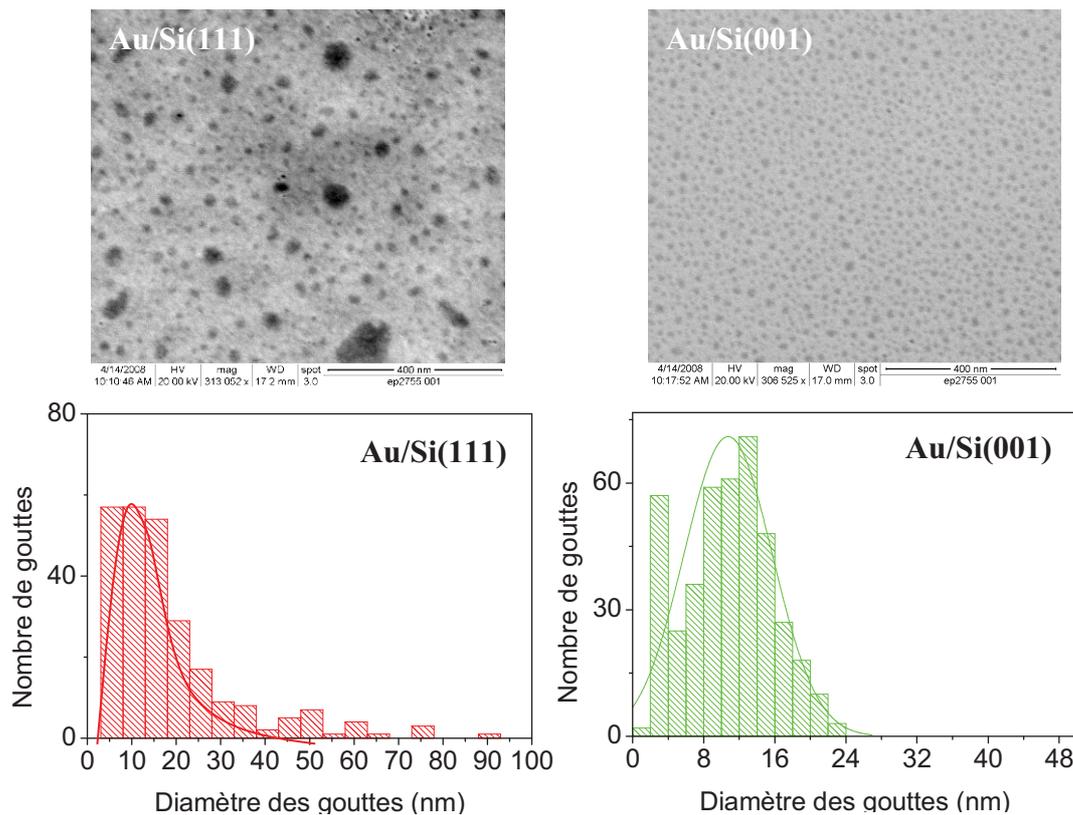


Figure 45 : Images MEB des démouillages à 700°C ( $t=15$  min) de Au sur Si(111) et Si(001) et les histogrammes correspondants.

La distribution en taille des gouttes sur Si(111) est beaucoup plus grande que sur Si(001). A 700°C, on observe sur Si(111) des gouttes dont le diamètre est supérieur à 30 nm alors que sur Si(001) les gouttes ont un diamètre maximum de 24 nm, et ceci malgré un diamètre moyen d'environ 10 nm sur les deux substrats. Les gouttes sur Si(111) ont de plus une forme irrégulière. La mobilité de l'or sur Si doit être supérieure sur la surface (111) que sur la surface (001) ce qui expliquerait une coalescence plus rapide des gouttes d'or. La densité des gouttes est elle aussi affectée par la coalescence. Pour les mêmes conditions de

démouillage, la densité des gouttes sur Si(111) de l'ordre de  $7 \times 10^{10}/\text{cm}^2$  est inférieure à celle obtenue sur Si(001) ( $1 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ ).

Le contrôle de la densité et du diamètre des gouttes sur Si(111) est donc plus difficile que sur Si(001). Il en résulte une plus grande dispersion en taille et une densité plus faible par rapport à ce qui est obtenu sur Si(001).

### II.1.5 Démouillage Au-In/Si(111)

Le résultat du démouillage de Au-In /Si(111) à la température de  $700^\circ\text{C}$  pendant 15 mn est montré sur la Figure 46.

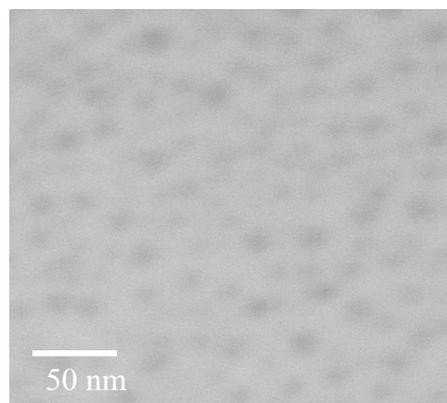


Figure 46 : Image MEB du démouillage de Au-In /Si(111) à  $700^\circ\text{C}$  pendant 15 mn.

Comme sur Si(001), le démouillage Au-In sur Si(111) est similaire au démouillage de l'or seul dans les mêmes conditions. La couche d'indium ne semble avoir aucun effet sur la densité et la distribution en diamètre des gouttes formées par démouillage. Nous verrons par la suite que cette couche aura cependant un rôle important sur l'orientation des NFs par rapport au substrat de Si(111). Cet effet est traité et détaillé dans le chapitre 3.

### II.1.6 Conclusion

Malgré les désavantages du démouillage, cette méthode reste la plus simple à mettre en œuvre pour démarrer une étude sur la croissance VLS de NFs. Elle a donc été utilisée pour la plupart des études menées au cours de cette thèse. Les incertitudes sur les épaisseurs du catalyseur déposé ainsi que la non-reproductibilité de la cinétique du démouillage font que le diamètre et la densité des gouttes du catalyseur ne sont cependant pas parfaitement maîtrisés. Pour palier à ce problème, nous avons souvent préparé des substrats de taille suffisante pour

être ensuite découpés afin de réaliser, pour une étude donnée, les croissances de NFs sur le même substrat.

## II.2 Croissance des NFs d'InP/Si

Nous allons présenter dans ce paragraphe, l'influence des paramètres de croissance VLS-EJM sur les caractéristiques de la croissance des NFs d'InP (densité, vitesses de croissance axiale et radiale) sur un substrat de Silicium. D'une manière générale nous avons mené cette étude sur des substrats de Si(001) et de Si(111). Nous présenterons principalement les résultats obtenus sur Si(001), en comparant le cas échéant avec ceux obtenus sur Si(111). Avant de donner ces résultats, nous allons décrire quelques spécificités de la croissance des NFs III-V sur Si.

### II.2.1 Quelques spécificités

#### II.2.1.1 Influence de l'orientation du substrat sur les directions de croissance des NFs

La direction de croissance des NFs d'InP sur Si est différente selon l'orientation du substrat. Nous avons vu dans le premier chapitre que sur les substrats cubiques (001) et (111), les NFs croissent suivant les 4 directions  $\langle 111 \rangle$  du substrat<sup>7,8</sup> (Figure 47).

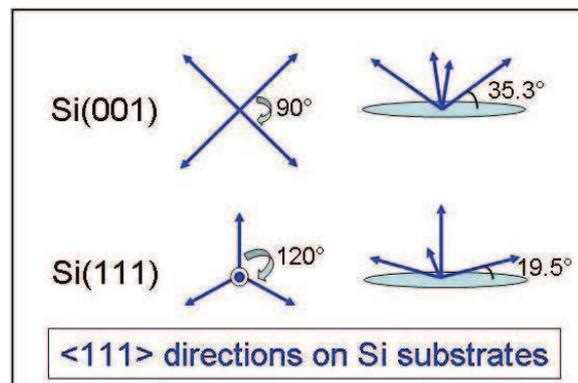


Figure 47 : Directions  $\langle 111 \rangle$  pour les substrats orientés (001) et (111).

Sur les substrats Si(001) et Si(111), il en résulte donc 4 directions de croissance privilégiées. La Figure 48 montre les images MEB de la croissance de NFs d'InP sur Si(001) (a et b) et sur Si(111) (c et d) illustrant ce point (flèches jaunes).

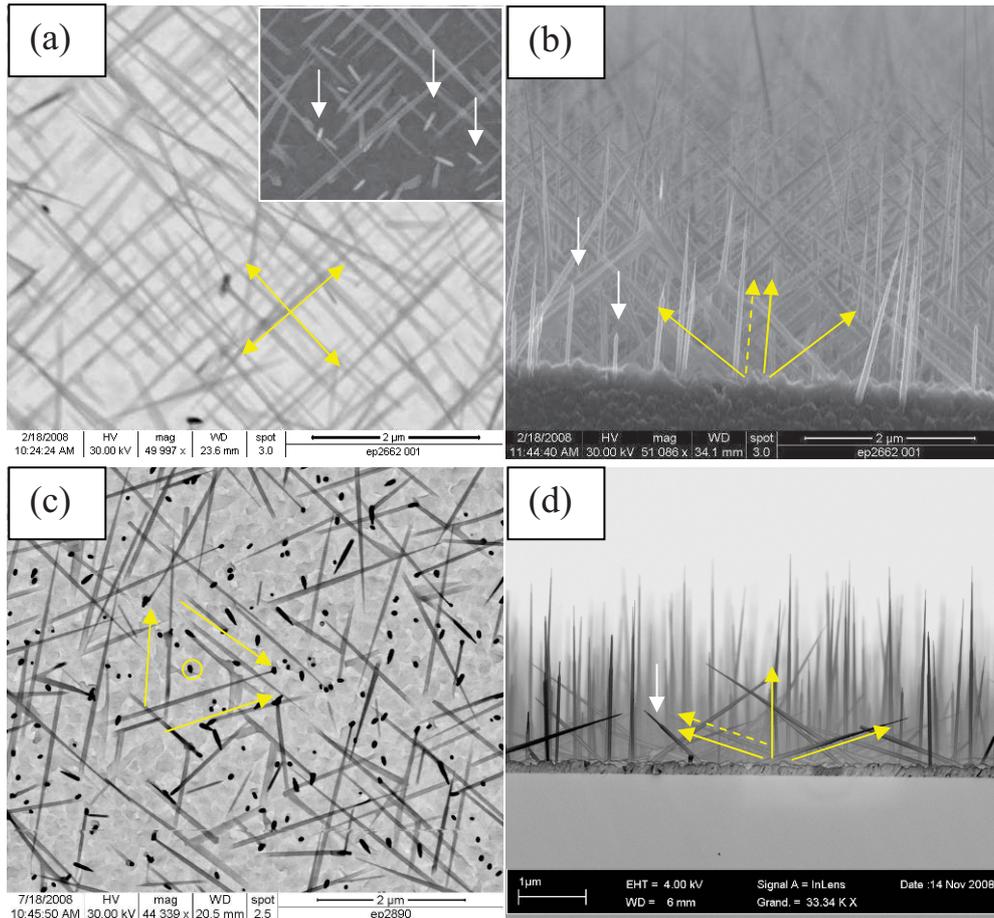


Figure 48 : Images MEB de NFs d'InP crus sur Si(001) : (a) vue de dessus, (b) vue de coté, et sur Si(111) : (c) (a) vue de dessus, (d) vue de coté.

Sur Si(001), les NFs forment un quadrillage en vue de dessus (Figure 48-a) et sont inclinés à  $35^\circ$  en vue de coté (Figure 48-b). Dans l'image MEB insérée dans Figure 48-a, on observe des NFs (indiqués par des flèches blanches) qui paraissent moins inclinés. Ces NFs pourraient correspondre aux NFs plus courts (indiqués par des flèches blanches) observés sur l'image (b). De ces observations, il semblerait qu'il existe deux types de NFs. Des NFs longs et inclinés à  $35^\circ$  qui sont majoritaires et qu'on appellera dans la suite de manuscrit « **NFs aiguille** » au regard de leur forme et des NFs plus courts et moins inclinés qu'on appellera « **NFs crayon** » aussi au regard de leur forme (Figure 49). On expliquera l'origine de ces appellations plus tard dans ce chapitre.

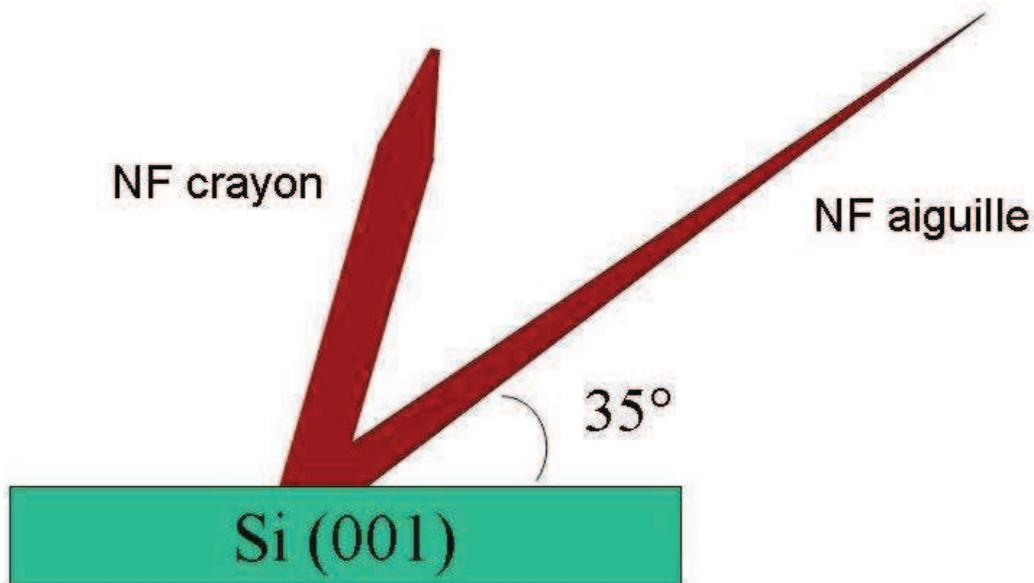


Figure 49: Représentation schématique des NFs « aiguille » et NFs « crayon »

Sur Si(111), les NFs forment un triangle en vue de dessus (Figure 48-c) et sont soit verticaux soit inclinés à  $15^\circ$  en vue de coté (Figure 48-d). Comme sur Si(001), à coté des NFs longs que nous appellerons « **NFs seringue** », on pourra trouver des NFs plus courts et moins inclinés (indiqué par la flèche blanche sur l'image (d)) que nous appellerons aussi « **NFs crayon** ».

Les croissances des NFs ont été suivies systématiquement par diffraction RHEED. Les diagrammes caractéristiques de la croissance des NFs d'InP sur Si(001) et Si(111) sont présentés sur la Figure 50.

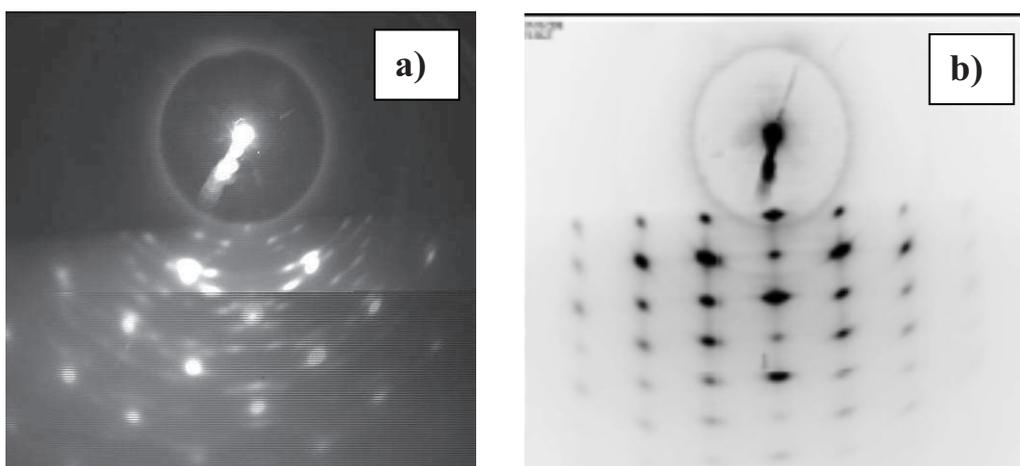


Figure 50: Diagrammes RHEED caractéristiques observés pendant la croissance de NFs d'InP sur une surface de : a) Si(001) et b) Si(111).

Sur Si(001), les 4 directions de croissance des NFs majoritairement observées contribuent à former un diagramme constitué de taches de Bragg caractéristiques de ces NFs. Sur Si(111), le diagramme est aussi constitué de taches de Bragg caractéristiques des NFs verticaux et ayant la même direction de croissance. La diffraction RHEED nous a ainsi permis de suivre et d'évaluer de manière qualitative la croissance de NFs.

### II.2.1.2 Structure et axe de croissance

La structure cristalline des NFs d'InP réalisés dans ce travail a été étudiée par microscopie TEM par G. Patriarche du LPN. La Figure 51 montre une image TEM à haute résolution typique des NFs d'InP crus sur Si(001) ou Si(111).

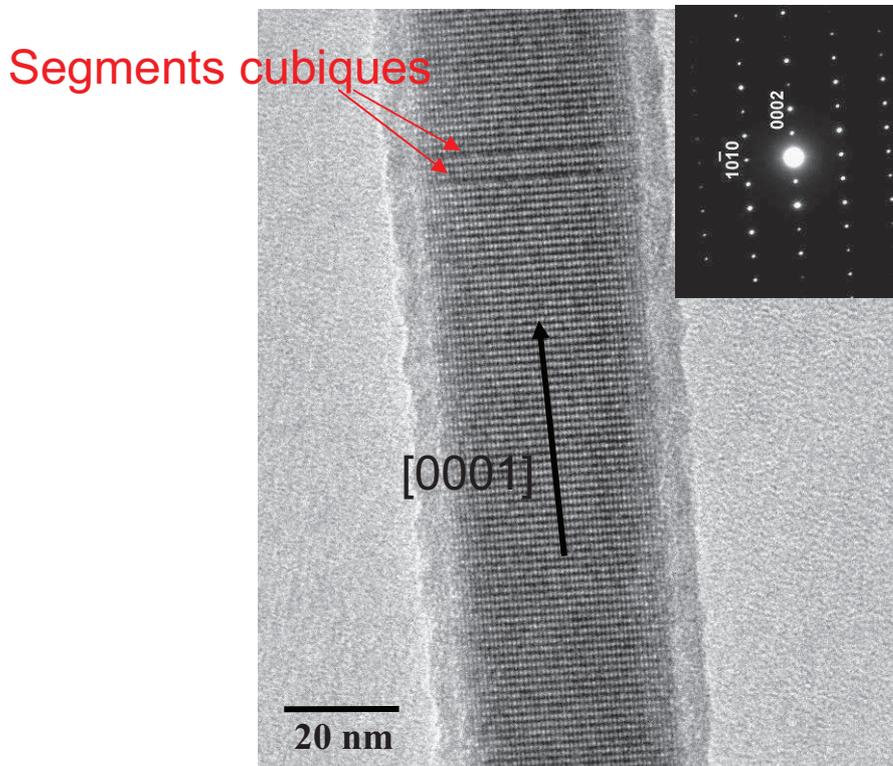


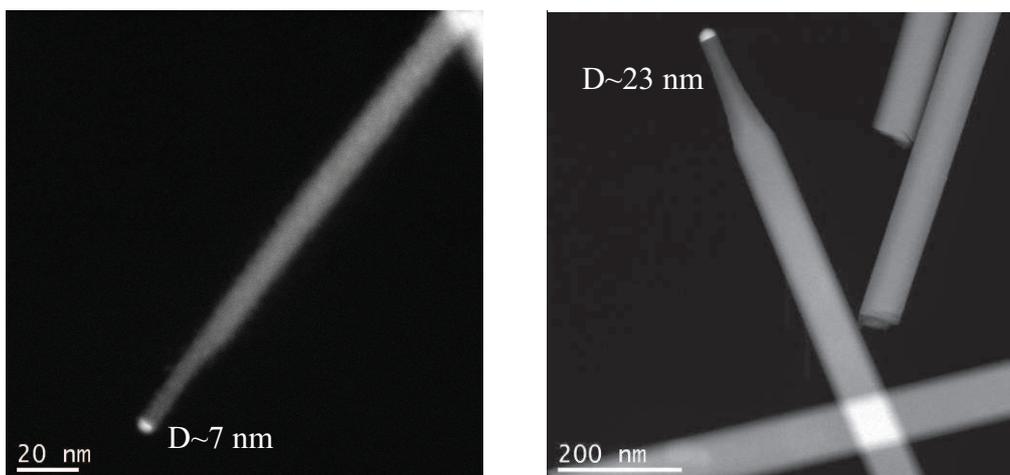
Figure 51 : Image TEM et SAD typiques de NFs d'InP crus sur Si(001) et Si(111).

A partir de cette image haute résolution et du diagramme SAD (montré en insert) il peut être démontré que le NF possède une structure hexagonale de type Wurzite (Wz) avec un axe de croissance orienté selon [0001]. Cette structure Wz est observée pour les deux types de NFs aiguille et crayon. La structure hexagonale est constituée d'un empilement ABAB de plans (111) de la structure cubique. Une faute d'empilement dans ces plans suivant l'axe de croissance entraîne un empilement ABC qui forme un segment cubique de structure zinc-

blende (ZB). Les zones sombres observées sur l'image TEM correspondent à de tels segments cubiques insérés dans la structure Wz. Dans les semiconducteurs III-V, ces fautes d'empilement se produisent uniquement selon les plans (111). Nous avons vu dans le chapitre 1 que la formation de ces segments cubiques ZB dépend des conditions de croissance des NFs. Nous traiterons dans la suite de ce chapitre de l'influence de certains paramètres de croissance sur les propriétés structurales des différents types de NFs observés sur les substrats de Si. Nous nous intéresserons aussi à la structure cristalline des NFs au début de la croissance.

### II.2.1.3 Diamètre critique $D_{CG}$

Une autre caractéristique importante de la croissance des NFs d'InP sur Si, que nous avons rappelée dans le chapitre 1, concerne le diamètre des gouttes qui peuvent donner naissance à une croissance de NFs « cohérents » en raison du désaccord de maille existant entre l'InP et le Si. Ce diamètre critique, noté  $D_{CEpi}$ , a été estimé expérimentalement comme étant voisin de 36 nm pour les NFs d'InP/Si<sup>9</sup> (voir Figure 6 du chapitre 1). Pour notre part, nous avons observé que, quel que soit le type de NF d'InP/Si (aiguille ou crayon) et de son diamètre final, le diamètre des gouttes de catalyseur (visibles en bout de NF) ne dépassait jamais un diamètre critique  $D_{CG}$  de 33 nm (Figure 52). Cette valeur est à rapprocher de celle de 36 nm évaluée expérimentalement par L.C. Chuang et al pour la croissance de NFs « cohérents », bien que ne reflétant pas exactement le même effet (diamètre critique pour des NFs « cohérents » pour L.C. Chuang et al, et diamètre critique pour donner lieu à une croissance de NFs pour nous).



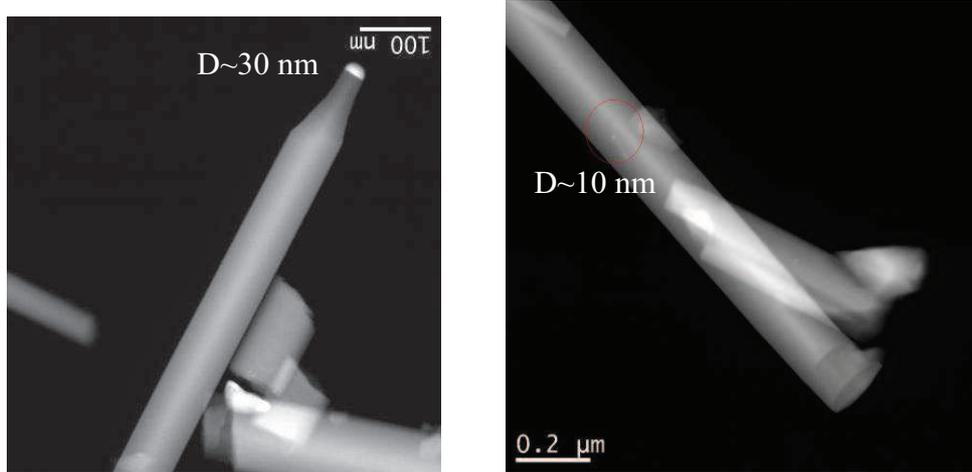


Figure 52: Images TEM de quelques NFs d'InP/Si montrant le diamètre de la goutte de catalyseur.

Pour conforter ce résultat et à titre de comparaison, nous montrons sur la Figure 53 des images MEB de NFs d'InP crûs sur des substrats de InP(001) et InP(111) et donc pour lesquels il n'existe pas désaccord de maille avec le substrat.

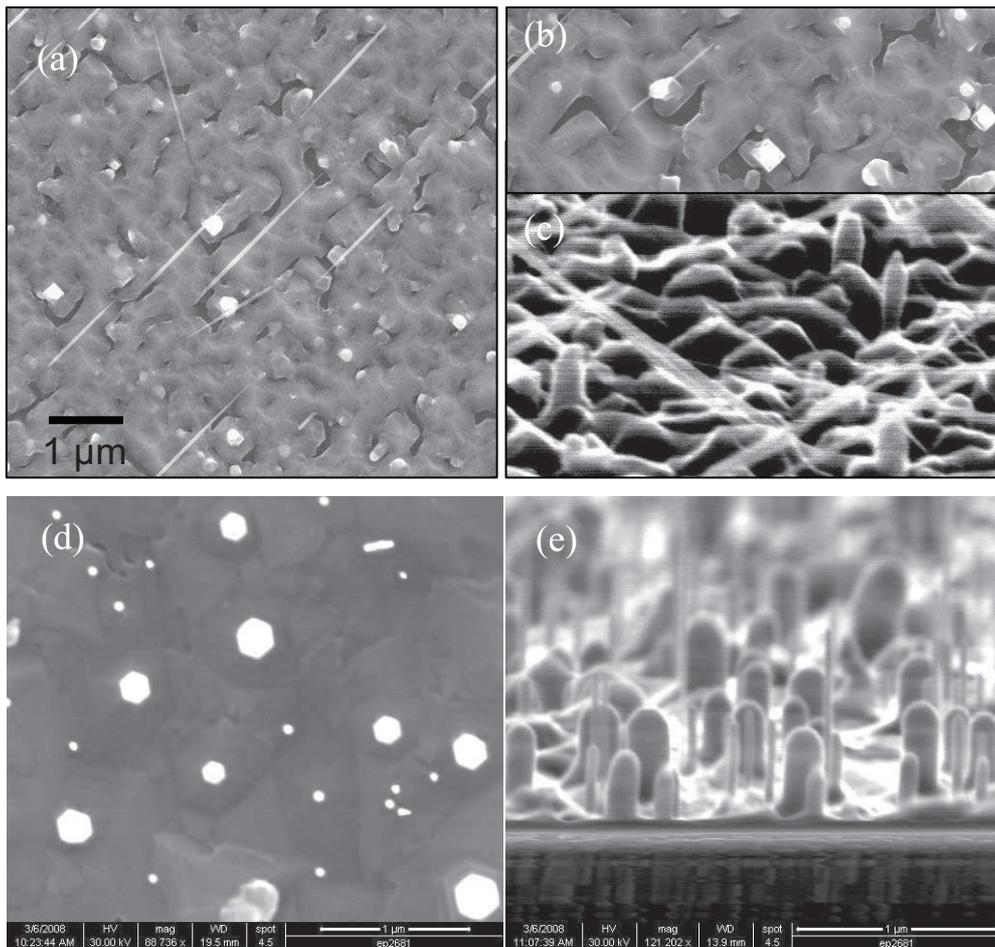


Figure 53 : Images MEB de NFs d'InP crûs sur InP(001) ((a) et (b) vues de dessus et (c) vue de coté) et sur InP(111) ((d) vue de dessus et (e) vue de coté).

On observe que le diamètre des NFs et des gouttes qui les ont initiés (voir Figure 53-e) peut atteindre des valeurs beaucoup plus grandes (200 à 300 nm) que celles mesurées pour les NFs crus sur les substrats de Si. Ce résultat confirme qu'en l'absence de désaccord paramétrique, le diamètre des gouttes qui initieront les NFs n'est plus limité par le diamètre critique  $D_{CG}$ .

Notons sur ces images, la différence de forme des NFs verticaux sur InP (001) et InP(111). Les NFs sont de section carrée sur InP(001) et hexagonale sur InP(111). Ces sections sont à relier directement aux structures cristallines et aux axes de croissance différents. U. Krishnamachari et al<sup>10</sup> ont ainsi montré que les NFs de section carrée crus sur InP(001) ont une structure cubique ZB avec un axe de croissance [001], alors que les NFs de section hexagonale crus sur InP(111) ont une structure hexagonale wurtzite (Wz) avec un axe de croissance [0001] comme généralement observé pour les NFs III V<sup>11,12,13</sup>. Sur les substrats de Si(001) et Si(111), seule la structure Wz est observée.

#### II.2.1.4 Croissance d'une couche 2D/3D

Une dernière caractéristique de la croissance par VLS –EJM de NFs III-V sur Si concerne la couche dit de « mouillage » qui croit, quelles que soient les conditions de croissance que nous avons utilisées, entre les gouttes du catalyseur. La Figure 54 montre des images MEB en vue plane et vue de coté où cette couche est clairement visible sur un échantillon pour lequel le temps de croissance était de 10 mn. Son épaisseur atteint ici environ 150 nm. De par la nature 3D de la croissance dans le cas d'InP sur Si, cette couche s'apparente à une couche 3D que nous appellerons « couche 2D/3D » dans la suite de ce manuscrit.

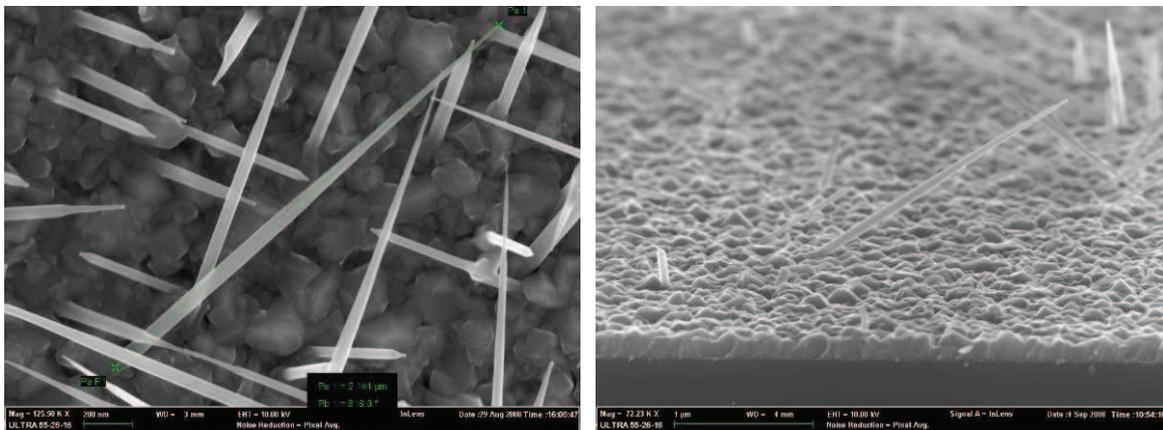


Figure 54: Images MEB (vues de dessus et de coté) montrant la couche 2D/3D se formant entre les NFs.

## II.2.2 Influence des paramètres de croissance

Dans le chapitre 1, nous avons vu que la croissance des NFs ainsi que leur structure cristalline dépendent directement des conditions de sursaturation de la phase liquide du catalyseur et donc des conditions de croissance. Nous avons donc étudié l'influence de quelques paramètres de croissance, tels que la température de croissance  $T_c$ , la pression équivalente dans le flux (PEF) d'indium, la PEF de phosphore (autrement décrit par le rapport des pressions des éléments V et III (rapport V/III), sur les caractéristiques de la croissance des NFs d'InP (densité, vitesses de croissance axiale et radiale) sur un substrat de Si(001).

### II.2.2.1 Influence de la température de croissance

Dans cette étude, nous avons fait croître des NFs d'InP à différentes températures de croissance sur un substrat de Si(001) après démouillage d'un film d'or à 700°C pendant 15 mn. Les croissances ont été réalisées avec les mêmes pressions équivalentes dans les flux (PEF) d'indium et de phosphore. La PEF d'In de  $7.3 \times 10^{-7}$  torr correspond à une vitesse de croissance nominale d'une couche 2D de  $1 \mu\text{m/h}$  ( $0.28 \text{ nm/s}$ ) et la PEF de phosphore est réglée à  $1 \times 10^{-5}$  torr pour obtenir un rapport des PEF V/III de 14. Sachant que la densité des gouttes peut varier en fonction du démouillage, cette étude a été effectuée sur le même substrat démouillé puis découpé en morceaux.

Avant la croissance, les substrats démouillés ont été systématiquement traités avec une solution de HF dilué à 5% et rincés à l'eau déionisée. Ils sont ensuite introduits dans la chambre EJM et ils subissent un traitement thermique à 550°C sous UHV pendant une minute.

#### a) *Sur la densité des NFs*

La Figure 55 montre l'évolution de la densité des NFs en fonction de la température de croissance  $T_c$ .

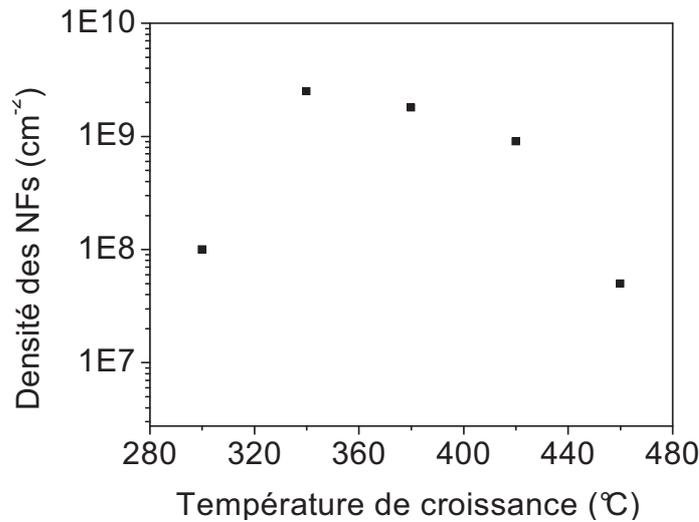


Figure 55 : Evolution de la densité des NFs avec la température de croissance.

La densité passe par un maximum de quelques  $10^9$  NFs/cm<sup>2</sup> dans le domaine [340-420 °C] et devient très faible à 300°C et 460°C (moins d'un fil par  $\mu\text{m}^2$ ). Elle varie peu entre 340 et 420°C. La densité de gouttes initiales sur le substrat utilisé pour cette étude était de  $9 \times 10^{10}$  /cm<sup>2</sup> et la densité maximale de NFs d'InP est de  $1.7 \times 10^9$  NFs/cm<sup>2</sup>. Seulement 2% des gouttes donnent lieu à la croissance des NFs. Il faut tenir compte du fait que seules les gouttes dont le diamètre est inférieur au diamètre critique peuvent donner lieu à la croissance des NFs. Cet effet peut aussi s'expliquer par la composition initiale des gouttes de catalyseur. Après le démouillage, les gouttes ont une composition d'au moins 18% atomique en Si, ce qui correspond à la composition de l'eutectique Au-Si. Sachant que la croissance de NFs nécessite la sursaturation de la goutte en éléments III et V, la présence du Si dans la goutte peut retarder cette sursaturation pour conduire à l'enterrement des gouttes sous la couche 2D/3D d'InP qui croît sur la surface du silicium (voir paragraphe suivant sur l'influence de la température de croissance sur la vitesse de croissance axiale).

### b) Sur la vitesse de croissance axiale

La Figure 56 présente l'évolution de la vitesse de croissance axiale ( $dL/dt$ ) des NFs aiguille en fonction de  $T_c$ .  $L$  représente leur longueur moyenne estimée à partir d'images MEB.

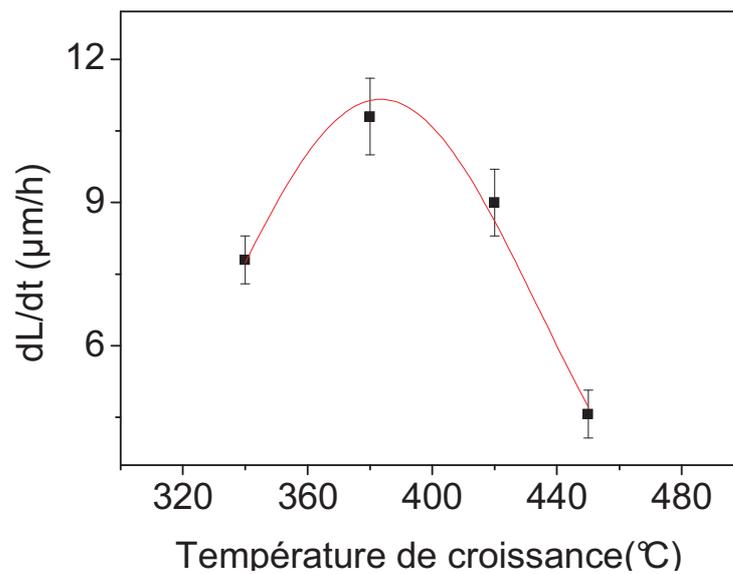


Figure 56 : Evolution de la vitesse de croissance axiale des NFs aiguille avec la température de croissance.

La vitesse de croissance des NFs évolue de la même façon avec  $T_c$  que la densité. Cette courbe présente un maximum comme prévu par le modèle de Dubrovski<sup>14</sup>. La vitesse de croissance des NFs dépend de la sursaturation dans le liquide qui elle-même dépend de la diffusion des adatoms qui vont alimenter la goutte et du potentiel chimique de la phase vapeur. L'augmentation de  $T_c$  favorise la diffusion des adatoms mais réduit le potentiel chimique de la phase vapeur. Le maximum de la vitesse de croissance correspond donc au meilleur compromis entre ces deux effets opposés. Ce maximum est à environ 380°C pour les NFs d'InP. La vitesse de croissance axiale des NFs à cette température est de 3 nm/s. Il faut noter qu'elle est 10 fois supérieure à la vitesse de croissance nominale (couche 2D) de 0.28 nm/s.

Cette température de croissance a été choisie pour la suite des études sur l'influence de des PEF d'indium et de phosphore. Malgré le fait que cette température soit inférieure à la température de l'eutectique du Au-In (425°C), on peut supposer la croissance se fasse en mode VLS et non pas en mode VSS. Ce comportement a en effet déjà été observé par J.C. Harmand et al<sup>15</sup> pour les NFs d'InAs/InP crus avec l'or comme catalyseur. Ils expliquent ainsi que, en fonction de l'historique en température des gouttes, celles-ci peuvent rester liquides jusqu'à une température d'environ 360°C. La croissance des NFs d'InP à 340°C nous laisse ainsi penser que les gouttes restent liquides jusqu'à cette température par un effet comparable à la surfusion. On notera de plus que dans notre cas un alliage Au-Si-In (de composition inconnue) doit être envisagé.

c) *Sur la vitesse de croissance radiale*

L'influence de la température de croissance sur la vitesse de croissance axiale a été plus difficile à déterminer en raison de la difficulté à mesurer les diamètres des NFs à partir des images MEB de médiocre qualité dont nous disposons. La vitesse de croissance radiale sera donc donnée avec une large barre d'incertitude. La Figure 57 montre cependant une nette diminution du diamètre des NFs et donc de la vitesse de croissance radiale lorsque la température de croissance augmente. On notera que celle-ci n'est cependant pas nulle à 450°C.

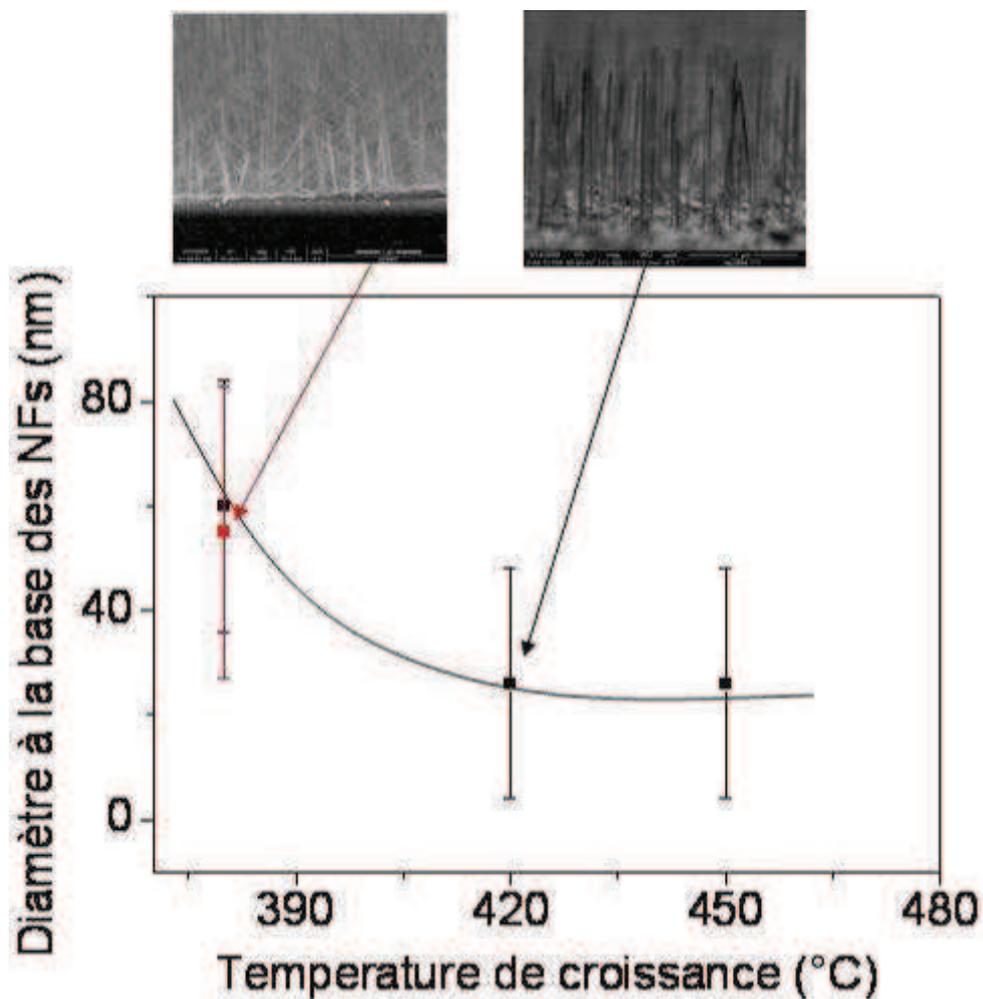


Figure 57: Influence de la température de croissance sur le diamètre des NFs (et donc sur la vitesse de croissance radiale). Les points en noir sont issus de mesures réalisées sur des NFs d'InP/Si(111). Le point rouge est issu de mesures réalisées sur des NFs d'InP/Si(001).

De la comparaison des diamètres des NFs obtenus à 380°C sur Si(001) et sur Si(111), on peut aussi remarquer que la dépendance en température de ce diamètre est peu influencée par l'inclinaison des NFs (la densité de fils inclinés sur Si(001) est plus forte que sur Si(111))

pour les échantillons considérés). On peut donc supposer que la croissance radiale n'est peut être pas que la conséquence de l'adsorption des atomes venant directement du flux sur les facettes des NFs (qui alors aurait conduit à des diamètres plus grands sur Si(001)) mais plutôt des adatoms diffusant depuis la surface de la couche 2D/3D située entre les NFs. Nous reviendrons plus tard sur cette observation et sur les conclusions que l'on peut en tirer sur le système NFs InP/Si étudié.

### II.2.2.2 Influence de la PEF de phosphore

#### a) Sur la densité des NFs

La PEF de phosphore est un paramètre très influent sur la croissance des NFs. Plusieurs études ont montré un effet direct sur la qualité cristalline des NFs d'InP ainsi que sur leur vitesse de croissance. La Figure 58 montre les images MEB obtenues pour des croissances de 20 mn à 380°C, avec une PEF d'In de  $8.5 \times 10^{-7}$  torr et une PEF de phosphore comprise entre  $5 \times 10^{-6}$  et  $1.6 \times 10^{-5}$  torr, correspondant à un rapport V/III qui varie entre 6 et 19. Comme pour l'étude sur l'influence de Tc, cette étude a été effectuée sur un même substrat découpé après démouillage pour avoir la même densité de gouttes de départ.

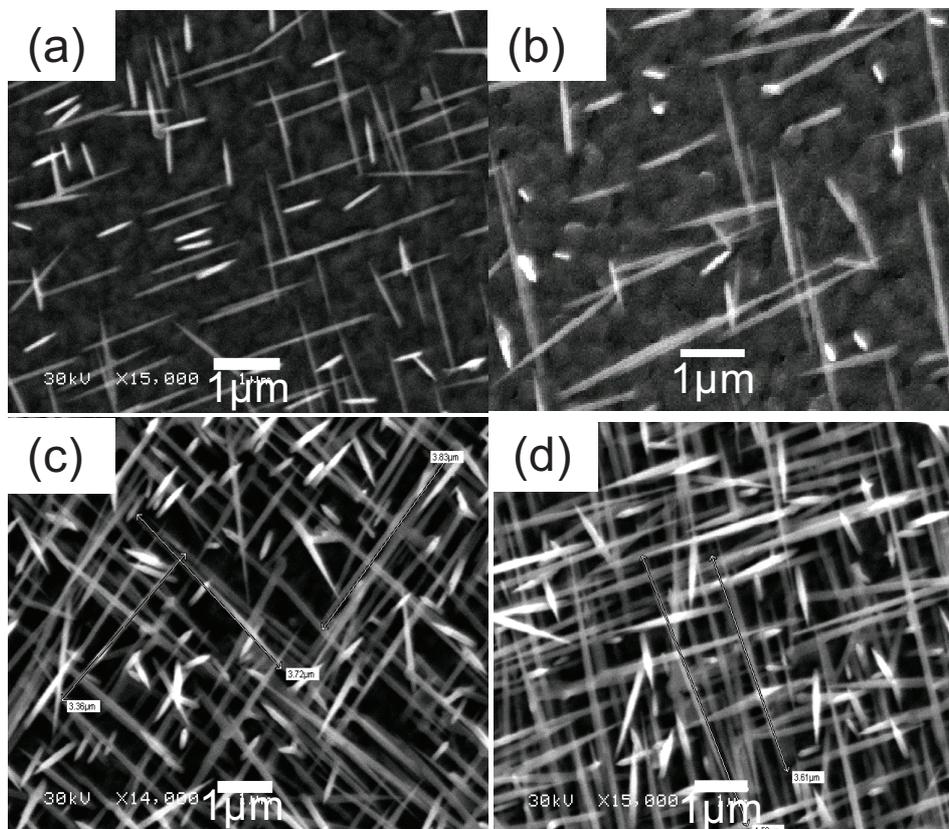


Figure 58 : Images MEB montrant l'évolution de la densité des NFs d'InP/Si(001) avec la PEF de phosphore : (a)  $4 \times 10^{-6}$ , (b)  $8,5 \times 10^{-6}$ , (c)  $1,2 \times 10^{-5}$  et (d)  $1.6 \times 10^{-5}$  torr.

L'évolution de la densité en fonction du PEF de phosphore déduit de ces images est présentée sur la Figure 59.

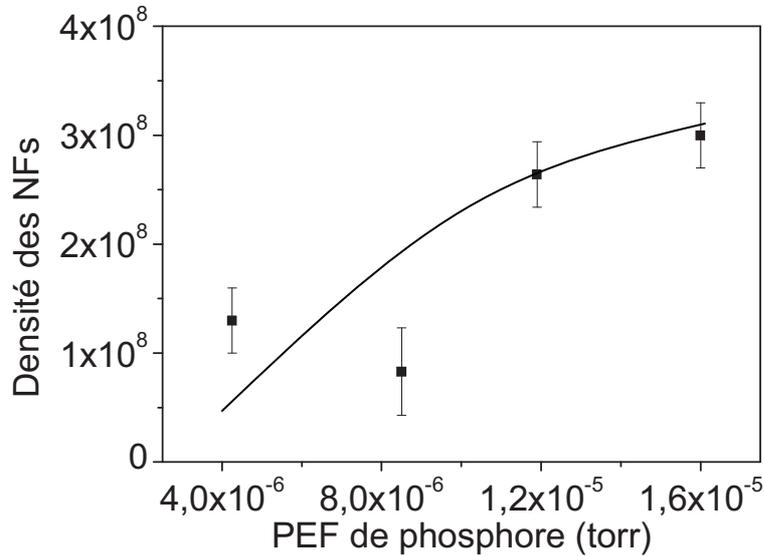


Figure 59 : Evolution de la densité des NFs avec la PEF de phosphore.

La densité des NFs augmente légèrement avec l'augmentation la PEF de phosphore. Elle passe d'une valeur de  $1,3 \times 10^8$  NFs/cm<sup>2</sup> pour une PEF de  $4,2 \times 10^{-6}$  torr à  $3 \times 10^8$  NFs/cm<sup>2</sup> pour une PEF de  $1,6 \times 10^{-5}$  torr. La sursaturation du catalyseur en phosphore semble donc avoir un effet sur la densité et donc sur la vitesse de nucléation des NFs.

#### **b) Sur la vitesse de croissance axiale**

L'influence de la PEF de phosphore est plus importante sur la vitesse de croissance axiale des NFs (Figure 60).

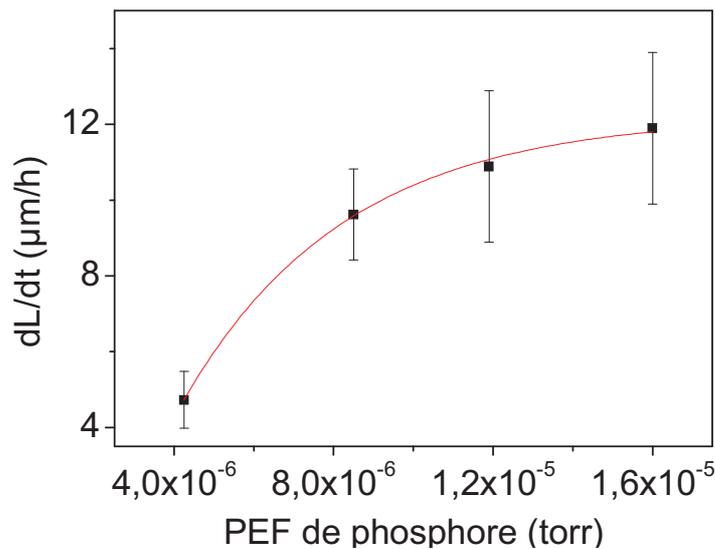


Figure 60 : Evolution de la vitesse de croissance axiale des NFs aiguille avec la PEF de phosphore.

La vitesse de croissance axiale augmente d'abord rapidement avec la PEF de phosphore, puis augmente plus faiblement pour tendre vers une vitesse limite de  $12 \mu\text{m/h}$ . Les mesures EDX effectuées sur différents NFs d'InP après croissance montrent une absence totale de phosphore dans la goutte. Sachant que la présence d'éléments V dans la goutte au cours de la croissance a été prouvée par L H G Tizei <sup>16</sup>, on suppose qu'il est présent en des proportions assez faibles de quelques pourcents atomiques. Ceci expliquerait l'influence notable de la pression de phosphore sur la vitesse de croissance axiale.

### c) Sur la vitesse de croissance radiale

Les NFs obtenus dans cette étude sur l'influence de la PEF de phosphore ont majoritairement une forme aiguille avec un diamètre à la base beaucoup plus large que le diamètre des gouttes en leur sommet. Ceci s'explique par une croissance radiale sur les facettes des NFs tout au long de la croissance. Il est difficile, avec des gouttes obtenues par démouillage, de calculer précisément une vitesse de croissance radiale. On se contentera donc, dans un premier temps, de mesurer les diamètres à la base des NFs en fonction de la PEF de phosphore à partir des images MEB (Figure 61-a). La Figure 61.b montre l'évolution de ce diamètre avec la PEF de phosphore.

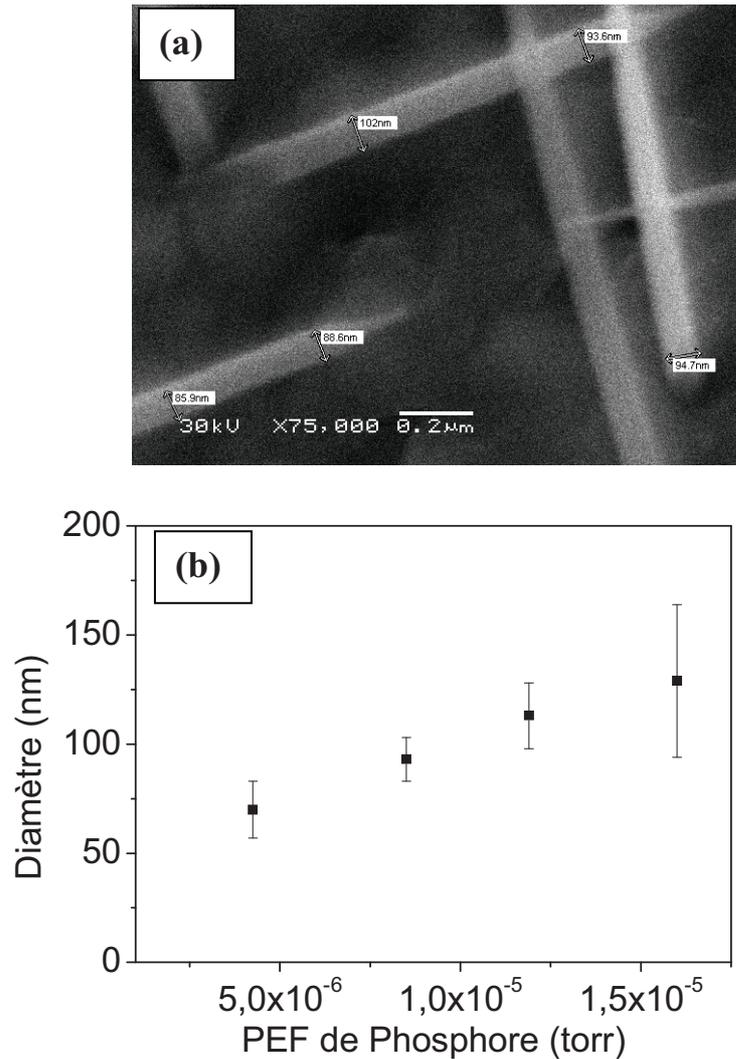


Figure 61 : a) Exemple d'image MEB permettant de mesurer les diamètres le long des NFs.  
 b) Evolution du diamètre à la base avec la PEF de phosphore.

On peut conclure que l'augmentation de la PEF de phosphore augmente non seulement la vitesse de croissance axiale des NFs mais aussi la vitesse de croissance radiale. Une estimation plus précise de la vitesse de croissance radiale sera présentée dans la suite de chapitre. Elle confirmera cette tendance.

### II.2.2.3 Influence de la PEF d'indium

#### a) Sur la densité des NFs

Les images MEB de la Figure 62 montre l'influence de la PEF d'indium entre  $3,7 \times 10^{-8}$  torr et  $7,3 \times 10^{-7}$  torr sur la densité des NFs. On notera que, la PEF de phosphore étant fixée à  $1 \times 10^{-5}$  Torr, cette étude n'est donc pas réalisée avec un rapport V/III constant. Ce rapport diminue de 270 (pour la PEF d'In =  $3,7 \times 10^{-8}$  torr) à 14 (pour la PEF d'In =  $7,5 \times 10^{-7}$  torr).

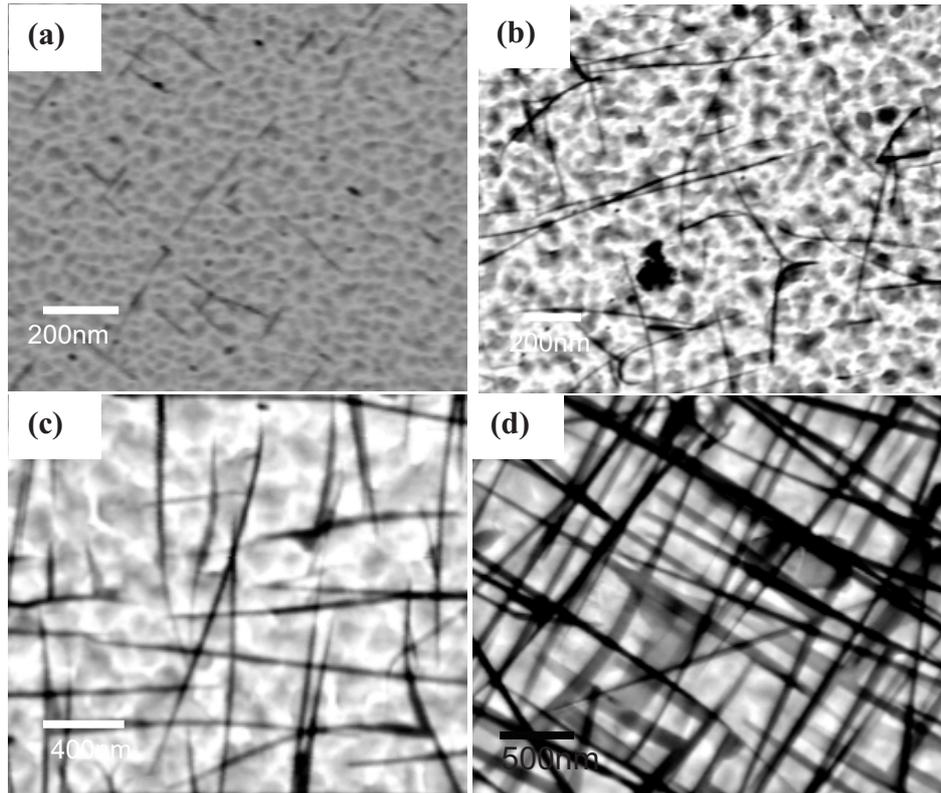


Figure 62 : Images MEB montrant l'évolution de la densité des NFs avec la PEF d'In: (a)  $3.7 \times 10^{-8}$  torr, (b)  $1.5 \times 10^{-7}$  torr, (c)  $4.6 \times 10^{-7}$  torr et (d)  $6 \times 10^{-7}$  torr.

La Figure 63 montre que, comme avec la PEF de phosphore (Figure 59), l'augmentation de la PEF d'indium conduit à une augmentation de la densité des NFs. La saturation des gouttes en indium permet d'augmenter le taux de nucléation des NFs.

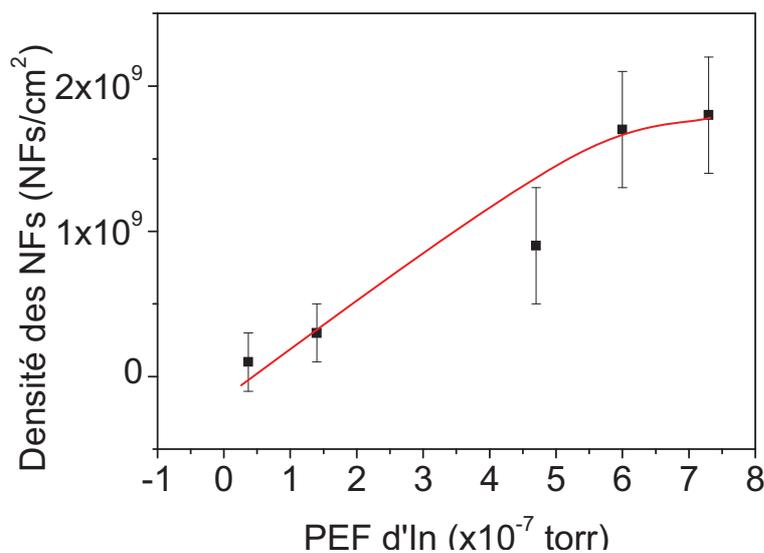


Figure 63 : Evolution de la densité des NFs avec la PEF d'In.

La densité tend cependant à saturer pour les forts PEF d'indium. Pour expliquer cette saturation on peut avancer deux hypothèses :

- 1- le taux de nucléation est contrôlé par la PEF de phosphore qui devient le facteur limitant.
- 2- la vitesse de croissance de la couche 2D/3D d'InP devient très importante ( $1\mu\text{m/h}$ ) et les gouttes peuvent être enterrées par cette couche avant que la croissance des NFs n'ait démarré.

### b) Sur la vitesse de croissance axiale

L'augmentation de la PEF d'In conduit aussi à augmenter la vitesse de croissance axiale des NFs comme montré sur la Figure 64.

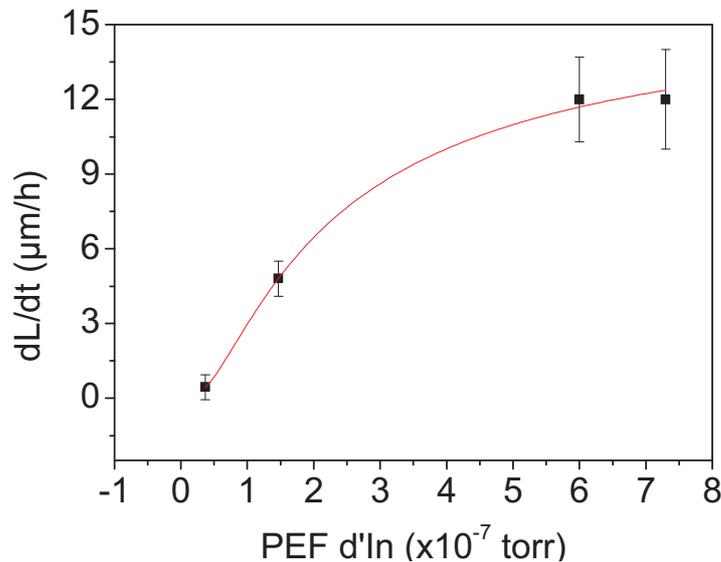


Figure 64 : Evolution de la vitesse de croissance axiale des NFs avec la PEF d'In.

L'évolution de la vitesse de croissance axiale avec la PEF d'In est semblable à celle obtenue avec la PEF de phosphore. L'augmentation de la vitesse de croissance axiale est d'abord rapide pour saturer ensuite autour de  $12 \mu\text{m/h}$ . La vitesse de croissance atteint donc une limite, comme prédite par le modèle décrit dans le chapitre 1, et dont la cause en est la pression de phosphore qui est gardée constante et qui fini donc par être insuffisante pour assurer la sursaturation en phosphore analogue à celle de l'indium.

On notera enfin, qu'avec ces études en fonction de la PEF de phosphore et de la PEF d'indium, des tendances inverses sont observées avec l'augmentation du rapport V/III. Le

rapport V/III en tant que tel n'est donc pas un paramètre significatif pour les mécanismes mis en jeu dans la croissance VLS des NFs.

#### II.2.2.4 Influence du temps de croissance

L'étude de l'influence du temps de croissance des NFs d'InP sur leur longueur (Figure 65) a été réalisée à 380°C, avec une PEF d'In de  $7,7 \times 10^{-7}$  torr et une PEF de phosphore de  $10^{-5}$  torr (correspondant à un rapport V/III de 14).

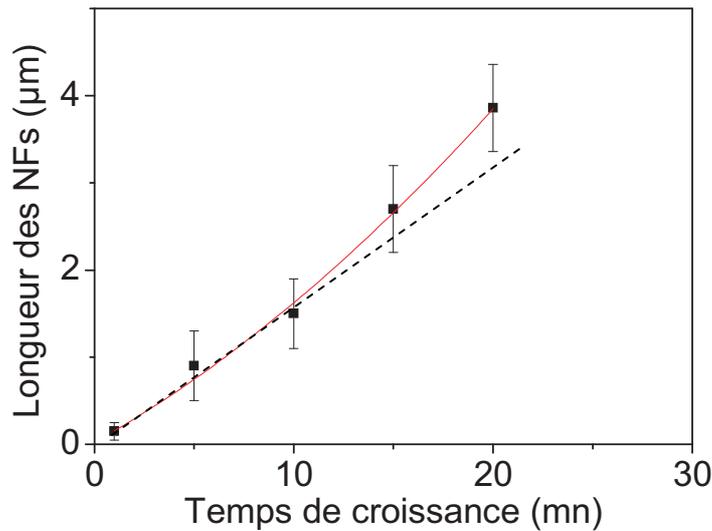


Figure 65 : Evolution de la longueur des NFs avec le temps de croissance.

Comme évoqué dans le chapitre 1 et déjà observé et modélisé pour d'autres systèmes<sup>17,18</sup>, nous observons qu'au-delà d'un certain temps de croissance, la longueur et donc la vitesse de croissance axiale des NFs augmentent non linéairement avec le temps de croissance. Nous pensons donc que cette évolution doit s'expliquer par la contribution à la vitesse de croissance axiale, des atomes venant directement du flux sur les facettes des NFs, contribution qui augmente avec l'augmentation de la surface des facettes avec le temps de croissance.

#### II.2.2.5 Conclusions

Dans cette première partie, nous avons étudié la croissance des NFs d'InP sur les substrats de Si(001) et Si(111) par VLS-EJM, en utilisant des alliages formés avec l'or (Au-Si ou Au-In) comme catalyseur. Nous avons opté pour le démouillage de l'or ou d'une double couche Au-In car c'était la méthode la plus simple à mettre en œuvre pour démarrer les études de croissance.

Nous avons exploré l'influence de différents paramètres de croissance sur la vitesse de croissance, la densité et le diamètre des NFs. Nous avons observé que la vitesse de croissance augmente avec l'augmentation de la PEF de l'indium et de phosphore. Cette vitesse sature généralement vers  $V_c \sim 12 \mu\text{m/h}$ .

Concernant l'effet de la température de croissance sur la vitesse de croissance des NFs, nous avons observé un comportement similaire à ce que prévoit le modèle de V. Dubrovskii et al<sup>14</sup> présenté dans le chapitre 1. L'étude sur l'influence du temps de croissance sur longueur des NFs a aussi confirmé les modèles existant pour expliquer la dépendance non linéaire de la vitesse de croissance avec le temps de croissance.

Le démouillage conduit à une distribution en diamètre des gouttes qui nous a permis de confirmer que seules les gouttes dont le diamètre est inférieur au diamètre critique  $D_{CG}$  peuvent donner lieu à la croissance de NFs.

Enfin, nous avons observé deux types de NFs différents : les NFs aiguille et les NFs crayon. Dans la partie qui suit, nous allons décrire les propriétés structurales de ces NFs d'InP/Si et préciser quelle peut être l'origine de ces deux types de NFs.

### III Propriétés structurales des NFs d'InP/Si

Les propriétés optiques des NFs dépendent directement de leur qualité structurale et du type de phase cristalline stabilisée. Dans les NFs III-V qui présentent le plus souvent une structure Wz, la présence quasi-systématique de fautes d'empilement et/ou de segments cubiques affecte ces propriétés de par l'effet sur le gap du matériau. Il est donc important de contrôler la phase cristalline de ces NFs. Plusieurs interprétations ont déjà été avancées pour expliquer la structure Wz dans laquelle cristallisent les NFs III V alors que ces composés cristallisent habituellement avec la structure ZB. Il est par exemple avancé que les énergies des facettes favorisent la structure Wz<sup>23</sup>. Il est aussi avancé que la sursaturation des paires III-V dans la goutte du catalyseur est un facteur important dans la nature Wz ou ZB de la structure cristalline des NFs III-V<sup>24,19</sup>.

Dans cette partie on s'intéressera donc aux propriétés morphologiques (orientation, longueur, diamètre, nature des facettes, etc...) et structurales (structure cristalline, défauts structuraux, etc ...) des NFs d'InP crus sur Si(001) et Si(111), en étudiant plus spécifiquement l'influence de la PEF de phosphore. Comme nous avons travaillé à PEF d'indium fixée, et suffisamment grande pour être en sursaturation en indium, ces propriétés seront décrites en fonction du rapport V/III. L'étude a été menée pour 4 rapports V/III respectivement de 6, 10, 14 et 19.

#### III.1 Direction de croissance et morphologie des NFs

##### III.1.1 Direction de croissance des NFs sur Si(001)

Nous avons vu au début de ce chapitre que, sur Si(001), les NFs d'InP étaient de deux types : 1- les « NFs aiguille », très longs et inclinés par rapport à la surface (001) du substrat et 2- les « NFs crayon », moins longs et moins inclinés. Les proportions relatives de ces deux types de NFs sont typiquement de 80% de NFs aiguille et de 20% de NFs crayon. Les formes des NFs sont précisées par les observations TEM comme montré sur la Figure 66.

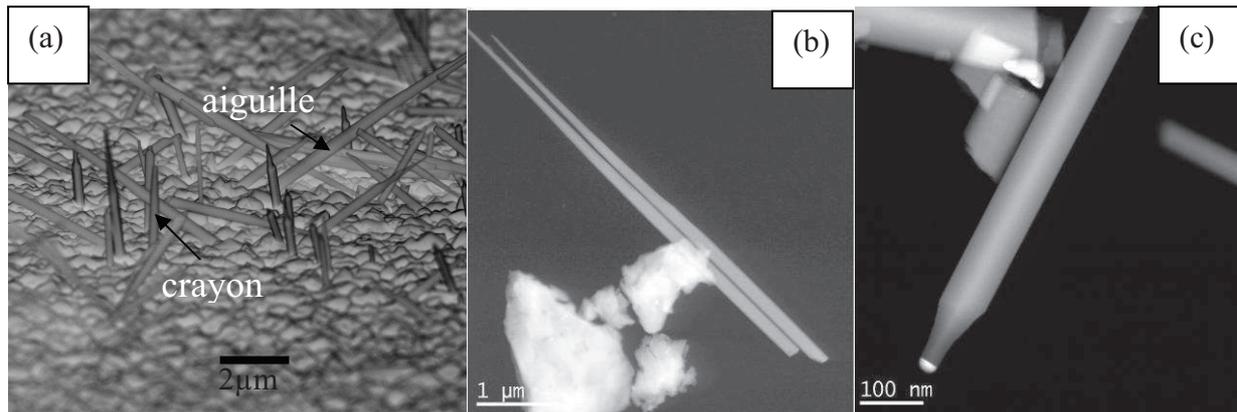


Figure 66 : (a) Image MEB de NFs d'InP/Si(001) montrant les deux types de NFs « aiguille » et « crayon ». Images TEM de NFs : b) « aiguille » et c) « crayon ».

Pour le temps de croissance de 20 mn, les NFs aiguille sont en moyenne trois à quatre fois plus longs (typiquement 3 à 4 μm) que les NFs crayon (typiquement 1 μm). Les images TEM montrent que le diamètre des NFs aiguille n'est pas constant le long du NF alors que celui des NFs crayon est constant sur toute sa longueur et ne diminue qu'à proximité de la goutte. L'image MEB de la Figure 66.a montre que les NFs aiguille, plus inclinés croissent certainement dans les quatre directions de croissance  $\langle 111 \rangle$  par rapport au substrat de Si(001). On peut supposer qu'ils font un angle de  $35^\circ$  avec la surface du substrat. Il est plus difficile de connaître la direction de croissance des NFs crayon.

Pour préciser toutes les directions de croissance de ces NFs, nous avons caractérisé un échantillon par diffraction de rayons X. Nous avons utilisé un diffractomètre Rigaku SmartLab à anode tournante de puissance 9 kW. Un monochromateur de Ge(400) x2 a été inséré afin de sélectionner la radiation  $K_{\alpha 1}$  du cuivre, soit une longueur d'onde de 1.5406 Å. Une figure de pôle sur la réflexion 0004 de l'InP Wz a ainsi pu être réalisée (Figure 68). Pour cette mesure, le diffractomètre est réglé en condition de Bragg pour la réflexion 0004 de l'InP Wz ( $2\theta = 54,08^\circ$ ). L'échantillon est ensuite tourné selon l'angle azimutal ( $\phi$ ) et l'angle polaire ( $\chi$ ) (voir Figure 67).

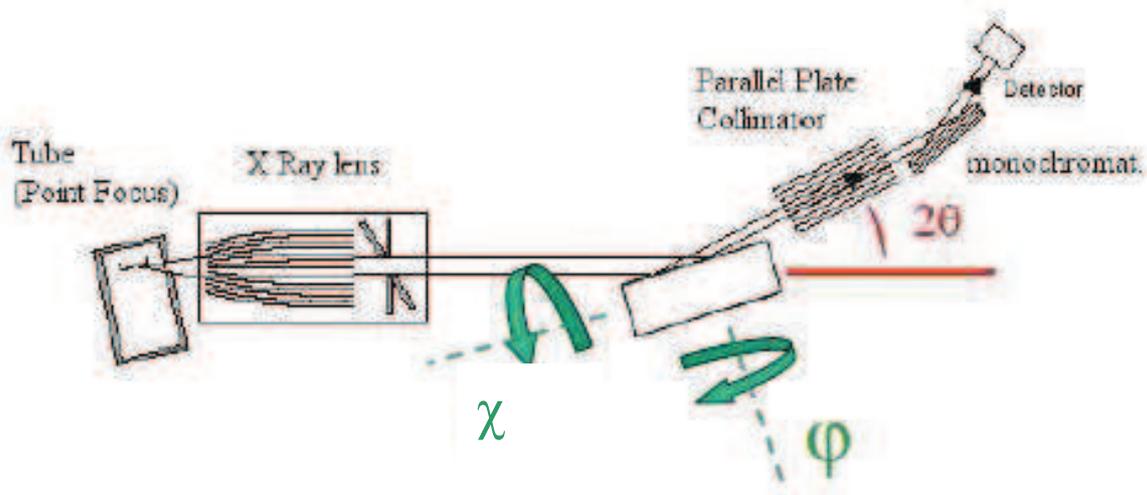


Figure 67 : Schéma illustrant les différentes parties du diffractomètre et définissant les angles azimutal ( $\phi$ ) et polaire ( $\chi$ ).

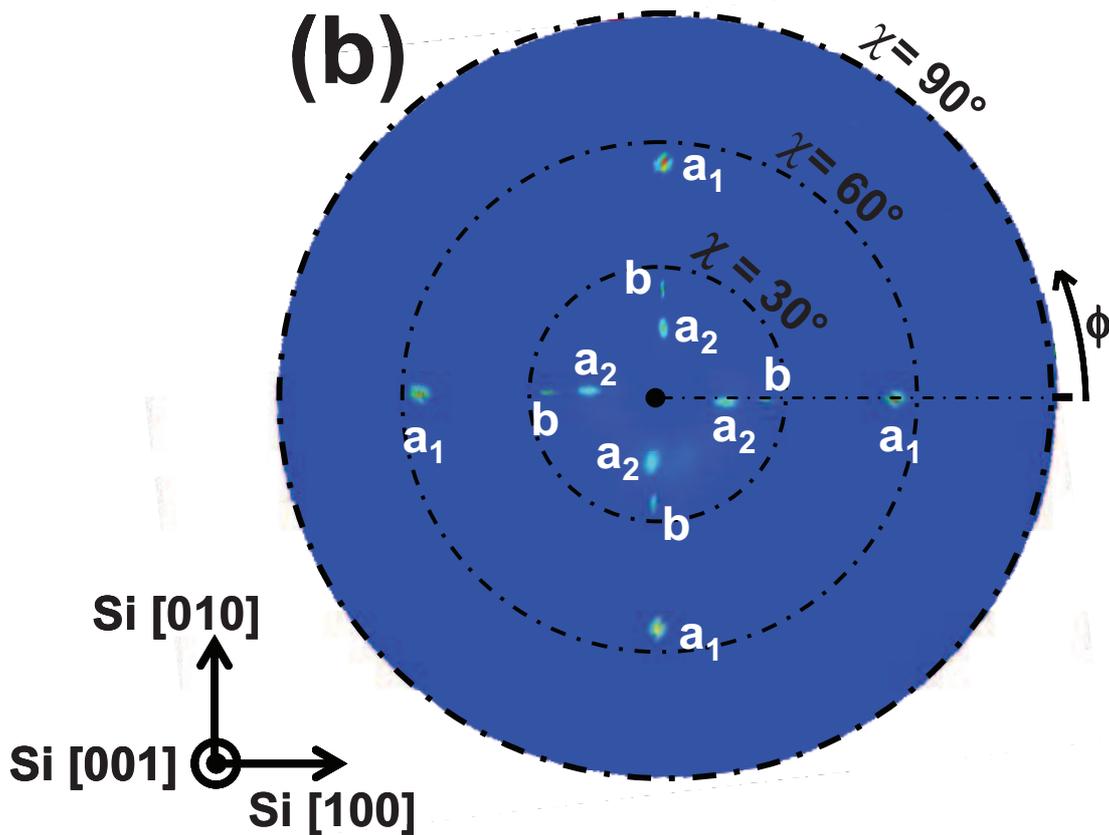


Figure 68 : Figure de pôle réalisée autour de la réflexion 0004 de l'InP Wz des NFs. Les taches notées (a1) et (a2) correspondent respectivement aux NFs aiguille et crayon, les taches notées (b) proviennent de la réflexion 113 du Si.

La figure de pôle montre trois familles de taches de diffraction avec une symétrie d'ordre 4, notées a1, a2 et b. Les taches notées b correspondent aux réflexions 113 du Si ( $2\theta = 56,12^\circ$ ) et proviennent du substrat. Pour cette mesure, nous avons choisi une résolution angulaire relativement basse ( $\pm 2.5^\circ$  pour  $2\theta$ ) pour détecter simultanément les réflexions du substrat de Si et des NFs d'InP. Cela nous permet d'orienter les NFs par rapport au substrat. Les taches les plus intenses notées a1 ( $\chi = 55^\circ$ ,  $\phi = 0, 90, 180$  and  $270^\circ$ ) correspondent aux réflexions de l'InP 0004 provenant des NFs. Nous avons vu au début de ce chapitre que les NFs ont une structure Wz avec un axe de croissance [0001]. Les coordonnées de la réflexion a1 correspondent aux NFs faisant un angle de  $90-\chi(a1) = 35^\circ$  par rapport à la surface du substrat, indiquant qu'ils croissent perpendiculairement aux plans {111} du substrat de Si. Ces NFs correspondent aux NFs aiguille identifiés sur l'image MEB de la Figure 66. Les taches notées a2 ( $\chi = 16^\circ$ ,  $\phi = 0, 90, 180$  and  $270^\circ$ ) correspondent elles aussi aux réflexions 0004 de l'InP Wz provenant des NFs. Ces NFs font un angle de  $90-\chi(a2) = 74^\circ$  par rapport à la surface du substrat, indiquant que ces NFs semble croître perpendiculairement aux plans {115} du substrat de Si. Ces NFs correspondent aux NFs crayon identifiés sur l'image MEB de la Figure 66.

Les NFs aiguille croissent donc perpendiculairement aux plans {111} du substrat de Si (001), ce qui a déjà été expliqué par U. Krishnamachri et al<sup>10</sup> et Aarnoud L Roest et al<sup>7</sup>. Par contre, la direction de croissance des NFs crayon, qui semble être perpendiculaire aux plans {115} du substrat de Si, paraît plus surprenante. Nous allons maintenant expliquer quelle est l'origine de cette direction de croissance qui, comme nous le verrons, apparaît être liée au diamètre des gouttes de catalyseur.

Pour aboutir à cette conclusion sur l'origine de l'orientation des NFs crayon, nous avons observé par TEM un bon nombre de NFs aiguille et crayon. Nous nous sommes intéressés au diamètre des gouttes du catalyseur de chaque type de NFs. La Figure 69 montre par exemple le diamètre typique des gouttes pour les NFs aiguille et pour les NFs crayon. Le tableau 1 récapitule les diamètres moyens mesurés, pour les gouttes et NFs correspondants, sur un certain nombre d'échantillons qui ont été crus pour l'étude de l'influence du rapport V/III (voir ci-après).

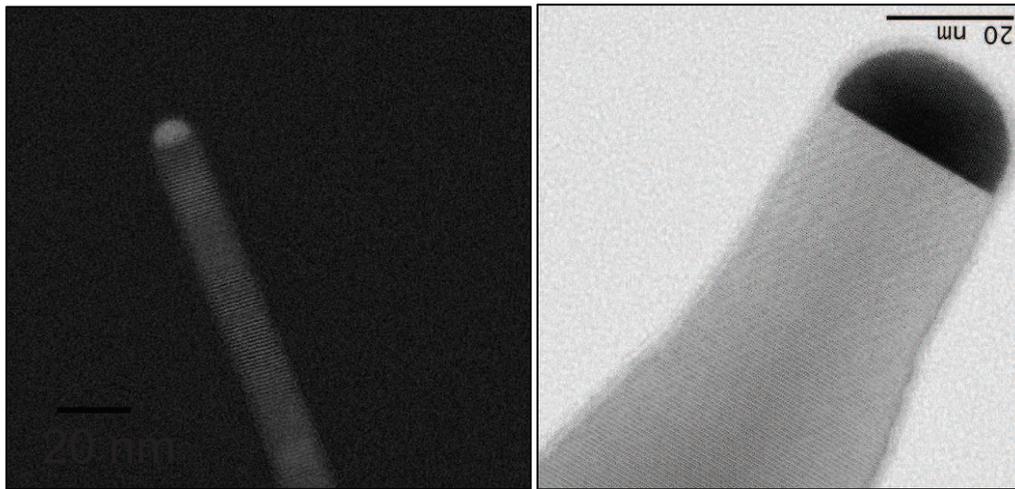


Figure 69 : Images TEM des gouttes de catalyseur pour : (a) un NF aiguille et (b) un NF crayon.

V/ III	Diamètre du catalyseur des NFs crayon	Diamètre à la base des NFs crayon	Diamètre du catalyseur des NFs aiguille	Diamètre à la base des NFs aiguille
6	$23 \pm 8$ nm	$80 \pm 10$ nm	$12 \pm 3$ nm	$70 \pm 10$ nm
10	$24 \pm 8$ nm	$85 \pm 10$ nm	$12 \pm 3$ nm	$90 \pm 15$ nm
14	$25 \pm 8$ nm	$110 \pm 15$ nm	$13 \pm 2$ nm	$110 \pm 17$ nm
19	$25 \pm 8$ nm	$110 \pm 15$ nm	$10 \pm 3$ nm	$140 \pm 15$ nm

Tableau 3 : Valeurs des diamètres de gouttes de catalyseur et à la base des NFs pour les NFs aiguille et crayon, mesurées sur une série d'échantillon.

Ce que l'on retiendra de ce tableau concerne le diamètre des gouttes de catalyseur. Le diamètre de gouttes des NFs aiguille est systématiquement inférieur à 15 nm tandis que le diamètre des gouttes des NFs crayon est lui systématiquement supérieur à 15 nm. Il semblerait donc que l'orientation et la morphologie des NFs dépendent directement du diamètre de la goutte du catalyseur et qu'il existe un diamètre critique  $D_{CG2}$  d'environ 15 nm au dessous duquel ce sont des NFs aiguille qui se développent et au dessus duquel ce sont des NFs crayon qui se développent.

Nous avons donc cherché la cause possible de l'influence du diamètre de la goutte sur les directions de croissance des NFs aiguille et crayon. La caractérisation TEM de deux gouttes de catalyseur Au-Si après le démouillage est montrée sur la Figure 70. La première a

un diamètre de 15 nm, c'est-à-dire à la limite du diamètre critique évoqué plus haut mais qui peut quand même être représentative d'une goutte de NF aiguille. La deuxième a un diamètre de 30 nm et est donc représentative d'une goutte de NF crayon.

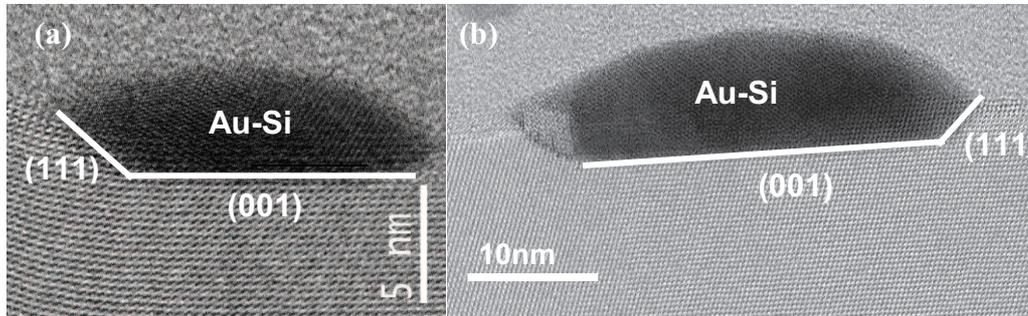


Figure 70 : Images TEM de deux gouttes de catalyseur Au-Si formées après démouillage et dont le diamètre est celui de la goutte d'un NF : (a) aiguille et (b) crayon.

Au cours du démouillage, l'or réagit avec le Si pour conduire à la formation d'une goutte en partie située dans le substrat (2 à 3 nm de profondeur). Les images de la Figure 70 montrent que les facettes latérales de la goutte sont les plans  $\{111\}$  du Si et que la facette sous la goutte est le plan (001) du Si.

Pour la goutte de 15 nm de diamètre, la surface de contact entre la goutte de Au-Si et les plans  $\{111\}$  est relativement importante en proportion (d'autant plus que la goutte sera petite), en comparaison à la surface totale de contact entre la goutte et le substrat de Si. En considérant que la croissance VLS des NFs est la plus favorable selon les directions  $\langle 111 \rangle$  (empilement de plans (111)), la direction de croissance d'un NF sera imposée par un des plans  $\{111\}$  du Si révélé en bord de goutte et fera un angle de  $35^\circ$  avec la surface du Si(001). La structure cubique ZB du pied du NF pourra ensuite basculer facilement dans cette direction de croissance, par une faute d'empilement de plan  $\{111\}$ , en une structure hexagonale Wz plus favorable, dès lors que le NF et ses facettes se formeront. Ainsi, pour les petits diamètres de goutte, on comprend bien l'origine des NFs aiguille et de l'angle de  $35^\circ$  qu'ils forment avec le substrat de Si(001).

Pour la goutte de 30 nm de diamètre, nous allons montrer que le mécanisme peut être différent et qu'il peut conduire à la direction de croissance observée pour les NFs crayon. En effet, la surface de contact entre la goutte d'Au-Si et les plans  $\{111\}$  du substrat est ici beaucoup plus faible en proportion, en comparaison à la surface totale de contact. Il en résulte, à l'inverse, une plus grande proportion du plan (001) de fond de goutte. Nous pensons alors que la structure cubique ZB du NF se construira autant par l'empilement de plans (001)

à partir du plan (001) du fond de goutte que par l'empilement de plans  $\{111\}$  à partir des facettes  $\{111\}$  en bord de goutte. Dans les premiers stades de croissance de la croissance VLS, le NF de structure cubique ZB se développera ainsi à partir d'un front de croissance constitué de plans (111) et (001). Nous reviendrons sur le rôle que peut jouer un tel front de croissance, et donc le diamètre de la goutte, sur la direction de croissance du NF.

Une image TEM à haute résolution d'un « pied » d'un NF crayon (Figure 71) nous a ensuite permis de comprendre l'origine exacte des directions de croissance  $\langle 115 \rangle$  des NFs crayon. Pour cela, nous avons réalisé une croissance de NFs de très courte durée (1 mn) afin de pouvoir imager plus facilement le pied d'un NF par TEM. La Figure 71 montre l'image TEM d'une coupe transverse d'un pied de NF d'InP dont le diamètre ( $\sim 17$  nm) est légèrement supérieur au diamètre critique de 15 nm et donc susceptible de conduire à un NF crayon.

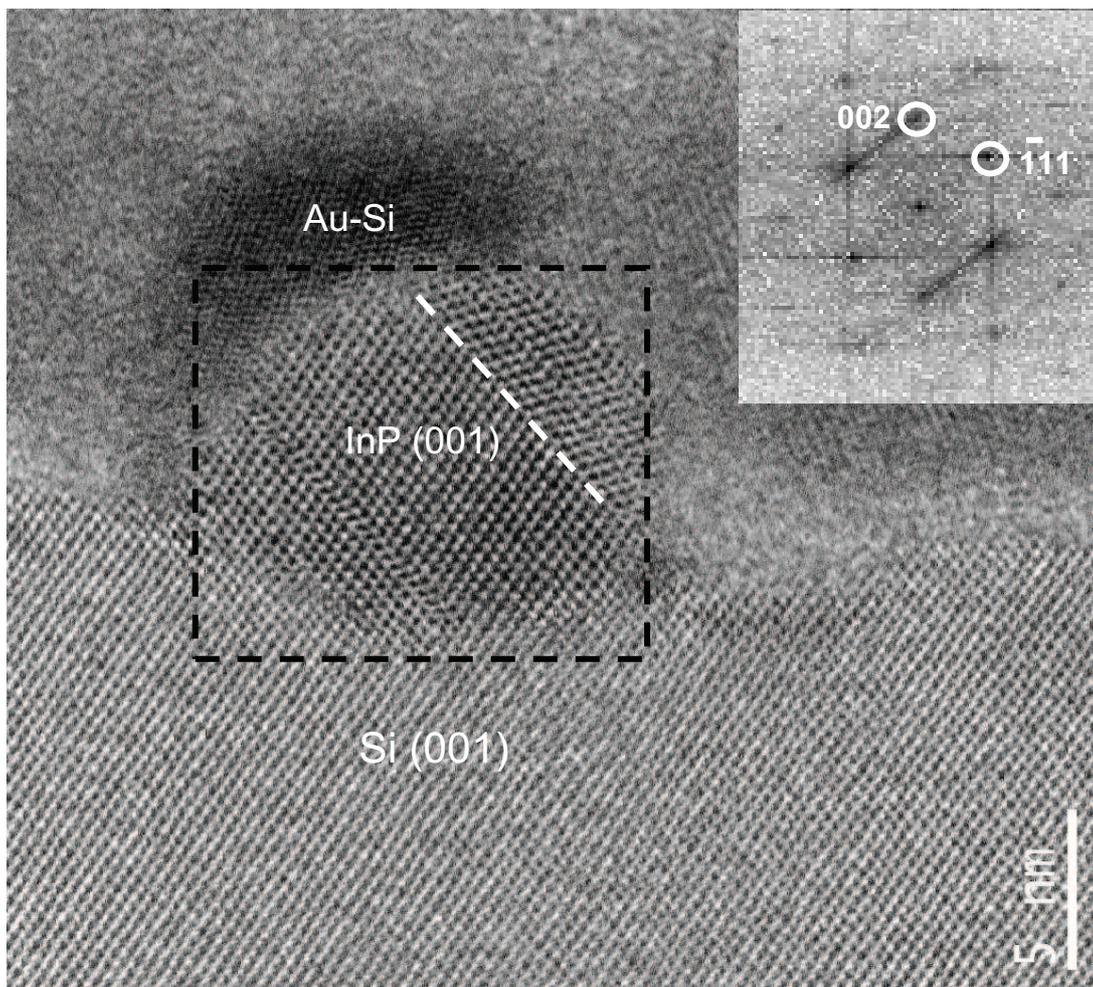


Figure 71 : Image TEM d'un pied de NF d'InP sur Si(001). En insert, la FFT du pied du NF (carré noir).

La transformée de Fourier FFT (pour Fast Fourier Transform) montrée en insert, qui a été effectuée sur le pied du NF (zone du carré noir), nous a confirmé que celui-ci possédait une structure cubique ZB orientée selon la direction [001] du substrat de Si. L'autre information importante est que l'on observe aussi des macles dans le pied du NF et que les plans miroir de ces macles sont (classiquement) les plans {111} de l'InP (pointillé blanc). La FFT filtrée de cette même zone du pied du NF (carré noir sur la Figure 71) est montrée sur la Figure 72.

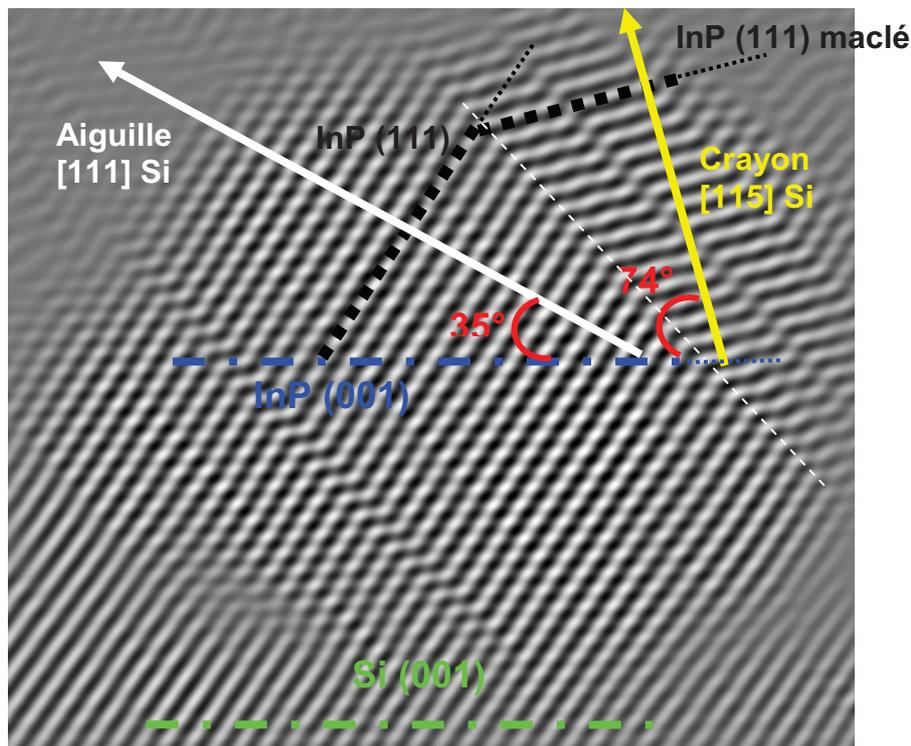


Figure 72 : FFT filtrée de la zone du carré noir sur la Figure 71 ne montrant que les plans (111) de l'InP.

Cette image est obtenue en sélectionnant les taches 111 de la FFT et en appliquant une transformée de Fourier inverse. On obtient donc une image où ne sont visibles que les plans {111} de l'InP et de Si.

Dans la région non maclée de l'InP, la direction [111] de l'InP (parallèle à la direction [111] du Si) forme un angle de  $35^\circ$  avec le plan d'InP(001) et donc avec la surface du substrat de Si(001). Cette direction, comme nous l'avons vu, correspond aux directions de croissance des NFs aiguille tel qu'indiqué par une flèche blanche sur Figure 72.

Par contre, dans la région maclée, la direction [111] forme un angle de  $74^\circ$  avec le plan d'InP(001) et donc avec la surface du substrat de Si(001). Cette direction correspond

donc à une direction  $\langle 115 \rangle$  du substrat de Si mesurée sur la figure de pôle et que nous avons associée aux NFs crayon (indiqué par la flèche jaune sur la Figure 72). Cela suggère fortement que les NFs crayon croissent en s'orientant perpendiculairement aux plans (111) des zones maclées de l'InP. C'est donc la formation de macles dans les premiers stades de la croissance VLS des NFs qui est à l'origine de la direction de croissance des NFs crayon.

Pour expliquer maintenant pourquoi les petites gouttes (de diamètre inférieur à environ 15 nm) vont conduire aux NFs aiguille et les plus grandes gouttes (de diamètre supérieur à environ 15 nm) vont conduire aux NFs crayon, nous pouvons baser notre raisonnement sur les observations suivantes :

- pour conduire à un NF aiguille avec une direction de croissance  $\langle 111 \rangle$  du Si, il ne doit pas se former de macles dans le pied du NF de structure ZB avant que celui-ci ait basculé en Wz par une faute d'empilement dans les plans (111) perpendiculaires à la direction de croissance du NF.

- pour conduire à un NF crayon avec une direction de croissance  $\langle 115 \rangle$  du Si, il faut, au contraire, que des macles se soient formées dans le pied du NF de structure ZB avant que celui-ci ait basculé en Wz par une faute d'empilement dans ces plans (111).

Nous pensons alors qu'une compétition entre deux mécanismes (et de leur cinétique) peut être avancée pour expliquer le rôle du diamètre de la goutte. Les mécanismes évoqués sont schématisés sur la (Figure 73).

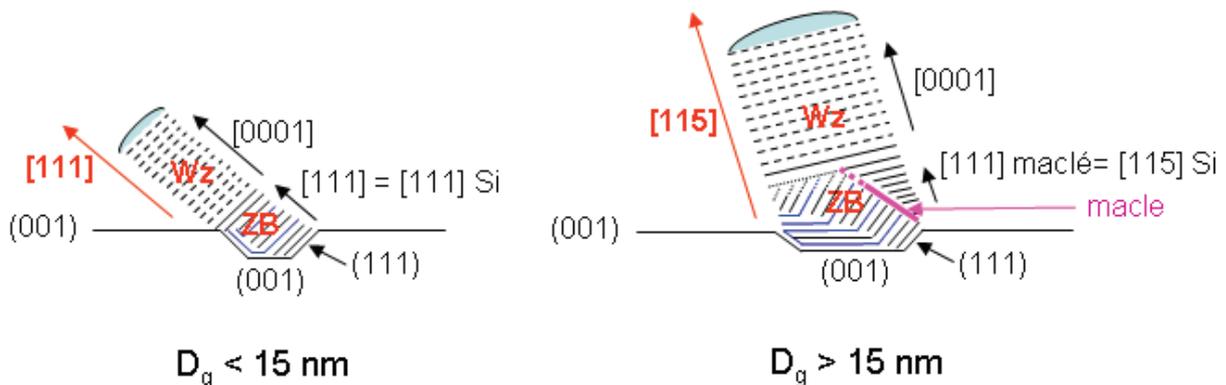


Figure 73: Représentation schématique des mécanismes permettant d'expliquer l'origine des directions de croissance des NFs en fonction du diamètre de la goutte du catalyseur : a) direction  $[111]Si$  pour  $D_g < 15\text{ nm}$  et b) direction  $[115]Si$  pour  $D_g > 15\text{ nm}$ .

Le premier mécanisme sera le basculement de la structure ZB à la structure Wz par une faute d'empilement dans les plans (111) perpendiculaires à la direction de croissance du NF. Le deuxième mécanisme sera la formation d'une zone maclée dans le pied du NF. C'est

de la compétition entre les temps nécessaires à la mise en œuvre de ces deux mécanismes que dépendra la direction de croissance du NF.

Au regard du modèle de F. Glas et al<sup>24</sup>, un premier effet peut être avancé pour prédire le résultat de cette compétition : il met en cause la sursaturation de la goutte. Une raison qui « avantagerait » le premier mécanisme et donc une direction de croissance  $\langle 111 \rangle$  avec les petites gouttes (diamètre  $< D_{CG2}$ ), est la sursaturation plus rapide des petites gouttes qui conduirait donc au basculement ZB-Wz avant qu'une macule ne soit créée. A l'inverse, c'est la sursaturation moins rapide des grosses gouttes (diamètre  $> D_{CG2}$ ) qui permettrait la formation de macles avant le basculement ZB-Wz.

Un deuxième effet d'ordre structural peut aussi être avancé : il met en cause la proportion relative des plans  $\{111\}$  et  $(001)$  du fond de la goutte (qui devient front de croissance du NF après que celui-ci est nucléé).

Avec une petite goutte, de diamètre  $< D_{CG2}$ , le front de croissance au départ du NF pourra rapidement ne devenir qu'un plan  $(111)$ . Cela permettra donc un basculement rapide ZB/Wz sans qu'une macule n'ait été créée au préalable. La direction de croissance du NF sera alors une direction  $\langle 111 \rangle$  du Si et cette petite goutte conduira à un NF aiguille (Figure 73-a).

Au contraire, avec une plus grande goutte, de diamètre  $> D_{CG2}$ , le front de croissance au départ du NF va s'appuyer plus longtemps sur le plan  $(001)$ . Ce front de croissance  $(001)/(111)$  permettra plus difficilement la création de la faute d'empilement, dans les plans  $(111)$  perpendiculaires à la direction de croissance du NF, qui est nécessaire au basculement ZB-Wz. C'est ce retard au basculement ZB-Wz qui permettrait à une macule d'être générée avant ce basculement et induire une nouvelle direction de croissance lorsque le front de croissance s'appuiera sur la zone des plans  $(111)$  maculés considérée. La direction de croissance du NF sera alors équivalente à une direction  $\langle 11\bar{5} \rangle$  du Si et cette grande goutte conduira à un NF crayon (Figure 73-b).

### III.1.2 Sur l'origine des formes des NFs d'InP/Si

#### III.1.2.1 Sur Si(001)

Après avoir expliqué l'origine possible des directions de croissance des NFs aiguille et crayon, nous allons maintenant analyser de façon plus précise leurs morphologies. La Figure 74 rappelle les formes caractéristiques des NFs aiguille et crayon obtenus sur Si(001).

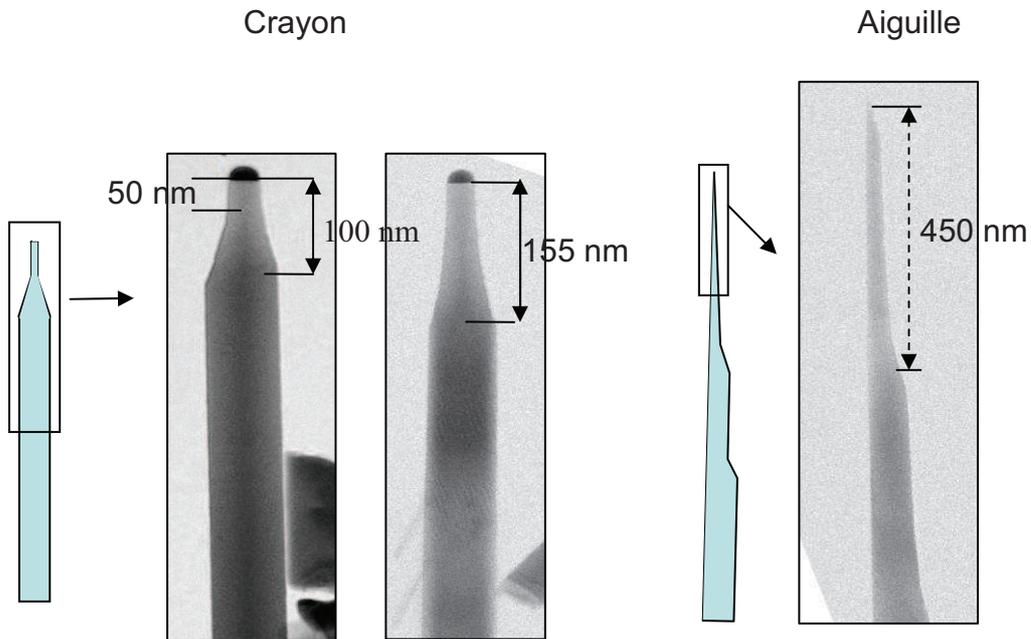


Figure 74 : Images TEM et représentations schématiques des sommets des NFs aiguille et des NFs crayon.

Dans les deux cas, le diamètre des NFs est très supérieur au diamètre de la goutte de catalyseur. Ce résultat montre qu'une croissance radiale a lieu pour les deux types de NFs. Les NFs crayon ont un diamètre constant, typiquement voisin de  $80 \pm 20$  nm, et ne s'affinent qu'à une centaine de nm du sommet. Les NFs aiguille ont un diamètre plus large à la base du NF, typiquement voisin de  $130 \pm 20$  nm, et ce diamètre décroît par paliers le long du NF.

Nous pensons que ces différentes formes sont directement reliées à un ratio différent entre les vitesses de croissance axiale et radiale de ces NFs, et ce qui peut être fonction du temps de croissance. Ce ratio est en effet beaucoup plus grand pour les NFs aiguille que pour les NFs crayon, en particulier en raison d'une plus grande vitesse de croissance axiale pour les NFs aiguille. Nous avons montré dans le chapitre 1 qu'en EJM la vitesse de croissance axiale augmente quand le diamètre de la goutte du catalyseur diminue. Le tableau 1 montre que le diamètre des gouttes des NFs aiguille est toujours plus faible ( $< 15$  nm) que celui des NFs crayon ( $> 15$  nm). C'est donc une première raison pour que les NFs aiguille aient une vitesse de croissance axiale plus grande que celle des NFs crayon. Une deuxième raison, certainement aussi importante, est relative à l'inclinaison différente de ces deux types de NFs.

Nous avons montré que les NFs aiguilles croissent selon les directions  $\langle 111 \rangle$  du substrat de Si alors que les NFs crayon croissent selon les directions  $\langle 11\bar{5} \rangle$ . Les NFs aiguille sont plus inclinés et collectent donc plus d'atomes du flux par leurs facettes. Cela doit donc conduire à une alimentation des gouttes plus forte pour les NFs aiguille que pour les NFs crayon et donc contribuer à une vitesse de croissance axiale plus forte pour les NFs aiguille, tel qu'observé expérimentalement : 200 nm/mn pour les NFs aiguille contre 50 nm/mn pour les NFs crayon.

La vitesse de croissance radiale est beaucoup plus faible et assez semblable pour les deux types de NFs, typiquement 6 nm/mn pour les NFs aiguille et 4 nm/mn pour les NFs crayon. C'est donc bien la différence de vitesse de croissance axiale entre les NFs aiguille et les NFs crayon qui va conduire à ces différentes morphologies puisqu'on passe typiquement d'un ratio de 40 à 10.

Pour les NFs aiguille comme pour les NFs crayon, on peut noter que la longueur du segment dont le diamètre est égal au diamètre du catalyseur est typiquement de 50 nm. Ceci signifie que la croissance radiale se fait quasi-simultanément à la suite la croissance axiale. On observe ensuite une (pour les NFs crayon) ou des (pour les NFs aiguille) zones d'agrandissement de diamètre qui sont due à la croissance radiale (notée (b) sur la Figure 75). La longueur de cette zone est de l'ordre de 50 à 150 nm pour les NFs crayon et de l'ordre de 450 nm pour les NFs aiguille. On notera que pour les NFs crayon la longueur de cette zone (5 à 150 nm) est d'autant plus petite que le diamètre de la goutte du catalyseur est grand, c'est-à-dire que la vitesse de croissance axiale est faible. Ce comportement s'explique bien par le modèle de V. Dubrovski et al<sup>14</sup> et de l'évolution de la vitesse de croissance axiale avec le diamètre du NF qui en est déduite (Figure 23 du chapitre 1).

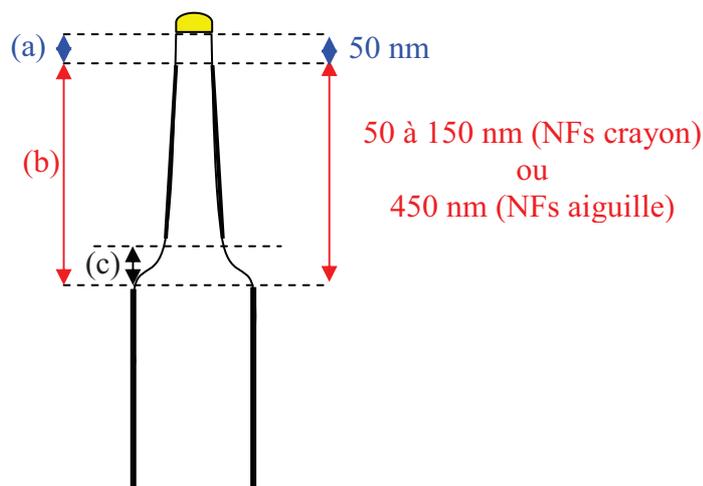


Figure 75 : Schéma illustrant les différentes zones constituant le sommet des NFs.

Cette zone (b) se fini dans tous les cas par une zone d'agrandissement plus rapide du diamètre (notée (c) sur la Figure 75) où s'accumulent les marches pour conduire au diamètre du NF (cas des NFs crayon) ou de la portion suivante du NF (cas des NFs aiguille). Cette manière privilégiée de grossissement du diamètre par accumulation de marches est certainement due à la stabilité des facettes des NFs et donc à la difficulté de créer des marches sur celles-ci. Une augmentation continue du diamètre, comme montré sur la Figure 76-a, engendrerait en effet la formation d'un nombre important de mono-marches, ce qui serait très coûteux en énergie pour les facettes des NFs. La croissance latérale se fera donc par accumulation de marches pour en réduire le nombre (Figure 76-b).

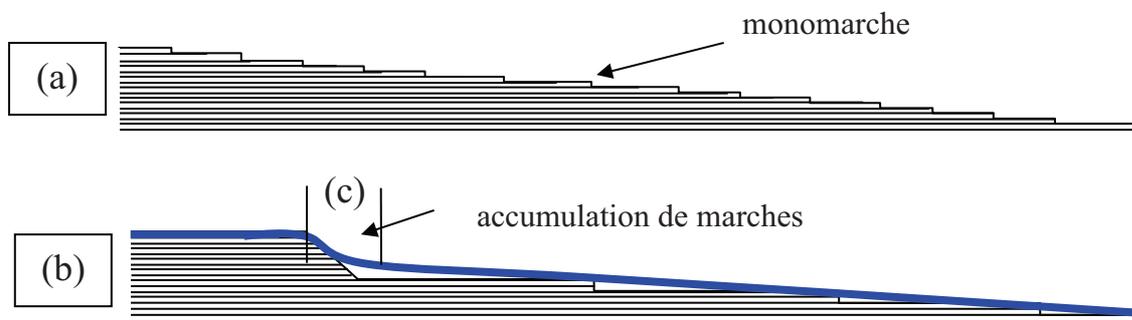


Figure 76 : Schéma illustrant l'augmentation du diamètre : a) par monomarches et b) par accumulation de marches.

La vitesse de croissance axiale étant élevée pour les NFs aiguille, elle engendre l'apparition de plusieurs zones d'augmentation de diamètre par accumulation de marches réparties sur une plus grande longueur de NF pour conduire à la forme aiguille. Pour les NFs crayon, la vitesse de croissance étant plus faible, une seule zone d'augmentation rapide de diamètre se forme. Elle se situe à une distance relativement courte de la goutte et conduit donc à la forme crayon.

Enfin, NFs aiguille étant inclinés à  $35^\circ$ , la croissance radiale y est plus importante sur les facettes directement exposées au flux. Les NFs aiguille ont donc une forme asymétrique. Pour les NFs crayon, l'inclinaison à  $74^\circ$  étant moins importante, la croissance radiale y est mieux répartie sur le pourtour du NF et ils sont donc plus symétriques.

### III.1.2.2 Sur Si(111)

Les explications données dans le paragraphe précédent concernant la morphologie des NFs d'InP sur Si(001) restent valables pour les NFs sur Si(111). La spécificité pour les NFs

sur Si(111) est que certains sont verticaux (la proportion des NFs verticaux étant fonction des conditions de croissance comme nous l'avons vu précédemment). Pour ces derniers, la croissance radiale y est donc parfaitement homogène sur leur pourtour et ils sont donc symétriques. Pour les autres NFs dont la direction de croissance est à  $19^\circ$  de la surface (111) du Si, on peut s'attendre à la même dissymétrie que celle observée pour les NFs aiguille sur Si(001). La Figure 77 montre les différents types de NFs que nous avons observés sur Si(111). Nous y avons des NFs aiguille asymétrique, des NFs aiguille symétrique que nous avons appelés **NFs seringue** et des NFs crayon dont la partie qui s'affine en bout de NF est plus ou moins longue.

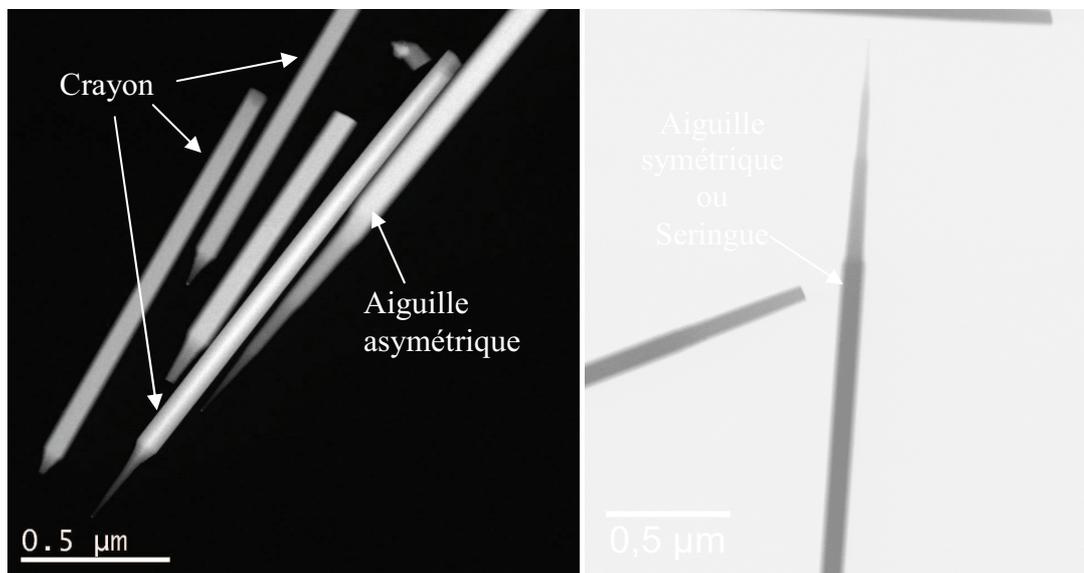


Figure 77 : Images TEM montrant les différents types de NFs d'InP sur Si(111).

Nous interprétons ces différentes formes de la façon suivante :

1- les NFs aiguille asymétrique sont les NFs qui croissent selon les directions [111] du Si inclinées à  $19^\circ$  de la surface de Si(111) ;

2- Les NFs seringue et NFs crayon sont les NFs verticaux qui croissent selon la direction [111] du Si qui est perpendiculaire à la surface de Si(111). Pour ces NFs, la différence de forme ne provient, à notre sens, que de la taille de la goutte de catalyseur, mais sans qu'il n'y ait de diamètre critique comme dans le cas des NFs sur Si(001). En effet, toutes les facettes du Si révélées par la formation de la goutte Au-Si sont des facettes de type {111}. Quelle que soit la taille de la goutte, des NFs peuvent partir selon la direction [111] verticale. La différence de forme se fera alors en fonction de la taille de la goutte et du ratio entre les vitesses de croissance axiale et radiale. La différence viendra en premier lieu de la vitesse de

croissance et de sa dépendance avec le diamètre de la goutte telle qu'évaluée par le modèle de V. Dubrovski et al<sup>14</sup>. Les petites gouttes, qui conduisent à une forte vitesse de croissance axiale, conduiront donc à un très fort ratio et donc à une forme en aiguille, avec plusieurs zones de réduction de diamètre par accumulation de marches, mais ici qui sera symétrique : ce seront les NFs seringue. Les plus grosses gouttes, qui conduisent à une vitesse de croissance axiale plus faible, conduiront donc aux NFs crayon tels que rencontrés sur Si(001). L'évolution de la longueur du segment b (tel que défini sur la Figure 75) peut être tracée en fonction du diamètre de la goutte de catalyseur pour cinq NFs imagés en TEM. La Figure 78 montre cette évolution. Cette courbe suit parfaitement la tendance prévue par le modèle de V. Dubrovskii et al<sup>14</sup> pour les diamètres de goutte supérieurs à environ 8,5 nm, à savoir une diminution de la vitesse de croissance axiale avec l'augmentation du diamètre de la goutte. Ce qui est plus surprenant est qu'elle suit aussi la tendance prévue par le modèle, à savoir une diminution de la vitesse de croissance avec la diminution du diamètre, en dessous d'un certain diamètre critique (qui serait donc ici voisin de 8,5 nm) et qui a pour origine l'effet Gibbs-Thomson, effet qui n'a cependant jamais été mis en évidence en VLS-EJM.

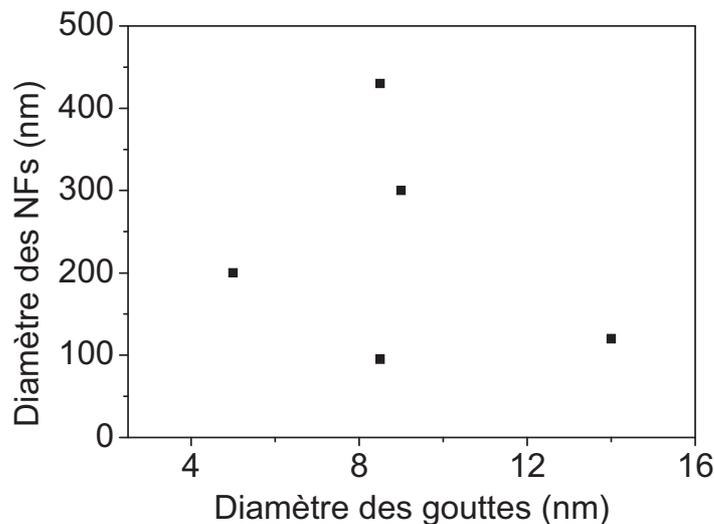


Figure 78: Evolution de la longueur de la zone b des NFs verticaux sur Si(111) avec le diamètre de la goutte du catalyseur.

### III.1.3 Sur la nature des facettes des NFs d'InP/Si

La nature des facettes a été analysée à partir des profils qui peuvent être extraits des mesures STEM HAADF (Figure 79).

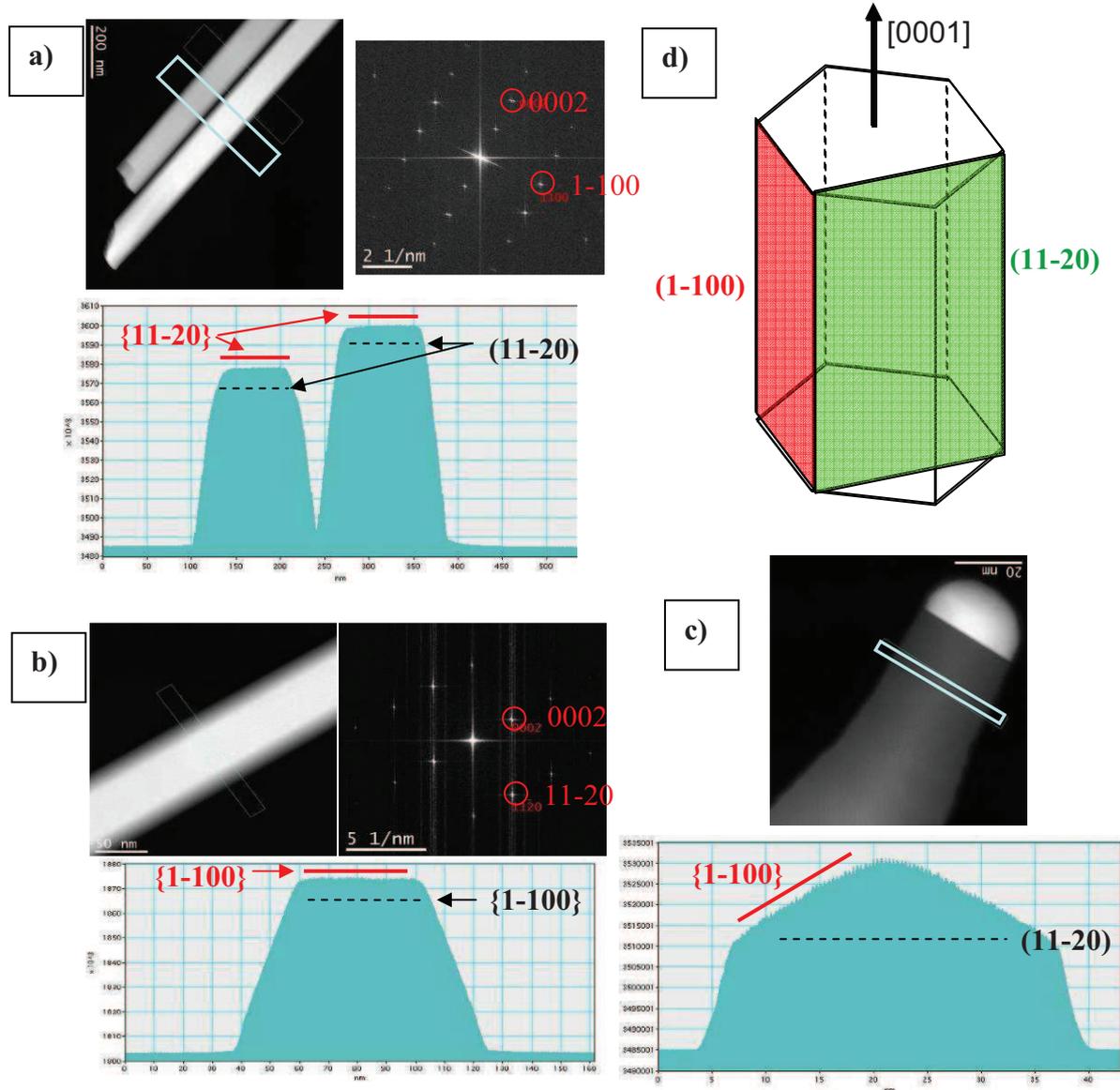


Figure 79 : Images TEM, diagrammes SAD et profils STEM HAADF : a) et b) de NFs d'InP, c) d'un sommet de NF d'InP. d) schéma des plans correspondant aux facettes observées.

Une première analyse de ces profils indique que les NFs d'InP sont de section hexagonale (régulière pour les NFs crayon et allongée pour les NFs aiguille à cause de leur asymétrie radiale). Les profils déduits des contrastes HAADF avec un axe de zone sélectionné judicieusement, indiquent que les NFs peuvent présenter deux types de facettes : des facettes  $\{1-100\}$  (Figure 79-a) ou des facettes  $\{11-20\}$  (Figure 79-b) et ce, quel que soit le type de NFs aiguille ou crayon. On mentionnera cependant que les facettes  $\{11-20\}$  sont plus souvent rencontrées dans les NFs aiguille et que les facettes  $\{1-100\}$  le sont plus dans les NFs crayon. Une caractéristique importante est que les facettes à proximité de la goutte sont de type  $\{1-$

100} (Figure 79-c) indépendamment du type de NF aiguille ou crayon et donc du diamètre et de l'inclinaison du NF. Cela semble indiquer une plus grande stabilité (plus faible énergie de surface) de ces facettes {1-100} comparativement aux facettes {11-20}. Ces facettes {1-100} peuvent ensuite basculer ou non, en fonction de la présence ou non de segments cubiques et donc des conditions de croissance, vers des facettes {11-20}. Nous reviendrons plus longuement sur cet aspect dans le paragraphe suivant traitant de l'influence du rapport V/III sur les propriétés structurales de ces NFs.

## **III.2 Influence du rapport V/III sur les propriétés structurales des NFs d'InP/Si(001)**

### **III.2.1 Influence du rapport V/III sur la qualité cristalline des NFs**

#### **III.2.1.1 Pour les NFs aiguille**

L'influence du rapport V/III sur la qualité cristalline des NFs d'InP a été étudiée par S. Paiman et al<sup>20</sup>. Ils ont montré que le nombre de segments cubiques ZB augmente en diminuant le rapport V/III. Nous allons montrer que cette observation est valable pour les NFs aiguille mais qu'elle ne l'est pas pour les NFs crayon. La Figure 80 montre les images TEM de NFs aiguille d'échantillons réalisés avec un rapport V/III respectivement de 6, 10, 14 et 19, obtenus par l'augmentation de la PEF de phosphore à PEF d'indium constante.

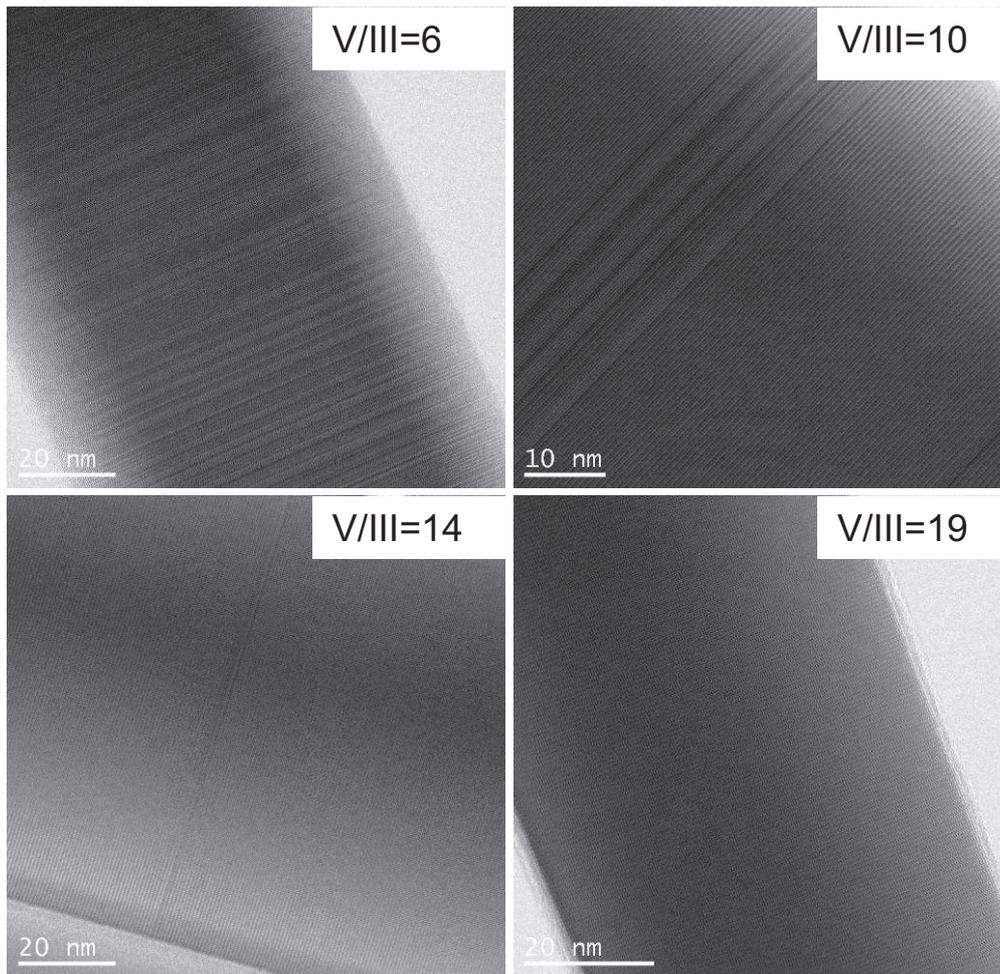


Figure 80 : Images des TEM des NFs aiguille crus sur Si(001) respectivement avec un rapport V/III de : 6, 10, 14 et 19.

On observe une très forte densité de fautes d'empilement FE (segment d'empilement ABC inséré dans l'empilement ABABAB) et de segments cubiques SC (accumulation de fautes d'empilement) pour le plus faible rapport V/III de 6. Entre 7 et 9 SC de structure mixte ZB/Wz sont repartis le long de tous les NFs. Leur largeur varie entre 250 nm près de la base des NFs jusqu'à 50 nm vers le sommet des NFs. Ces segments sont essentiellement de structure cubique avec une fraction de Wz mesurée d'environ 25%. Ils sont séparés par des segments de structure purement hexagonale de largeur variant entre 50 et 400 nm.

Cette densité de défauts diminue en augmentant le rapport V/III (Figure 81). Elle a déjà très fortement réduit pour un rapport V/III de 10. Avec un rapport V/III de 19, la densité de SC insérés dans les NFs aiguille devient très faible voir nulle. Les NFs aiguille sont pour le plus grand nombre sans défaut ou pour certains d'entre eux avec deux à trois SC individuels observés le long du NF. On notera aussi que les NFs présentent souvent un ou deux groupes de défauts à leur base (typiquement sur une centaine de nanomètres) qui sont constitués de

plusieurs SC. Les densités qui sont données dans la Figure 81 ne prennent pas en compte ces défauts et ne sont mesurées qu'en dehors de la base des NFs.

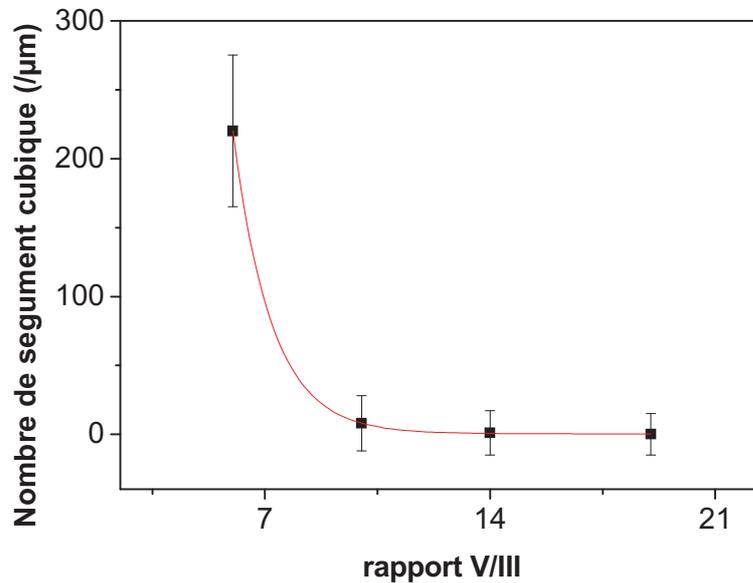


Figure 81 : Evolution de la densité de séquences cubiques dans les NFs aiguille en fonction du rapport V/III.

### III.2.1.2 Pour les NFs crayon

On s'intéressera maintenant à l'influence du rapport V/III sur la qualité cristalline des NFs crayon étudiés sur les mêmes échantillons. Contrairement à ce qui a été observé pour les NFs aiguille, la qualité cristalline des NFs crayon semble être peu ou pas sensible à la variation du rapport V/III. Ils sont exempts de FE et de SC quel que soit le rapport V/III (Figure 82-b). On notera cependant que, comme pour les NFs aiguille, ces FE peuvent être présentes à la base des NFs crayon pour un rapport V/III de 6. La Figure 82-a montre par exemple des segments de structure mixte Wz/ZB d'environ 250 nm de longueur observés à la base des NFs crayon crus avec un rapport V/III de 6 et dont la phase Wz y est minoritaire par rapport à la phase ZB (environ 35% de Wz). En dehors de ces segments la structure est purement hexagonale.

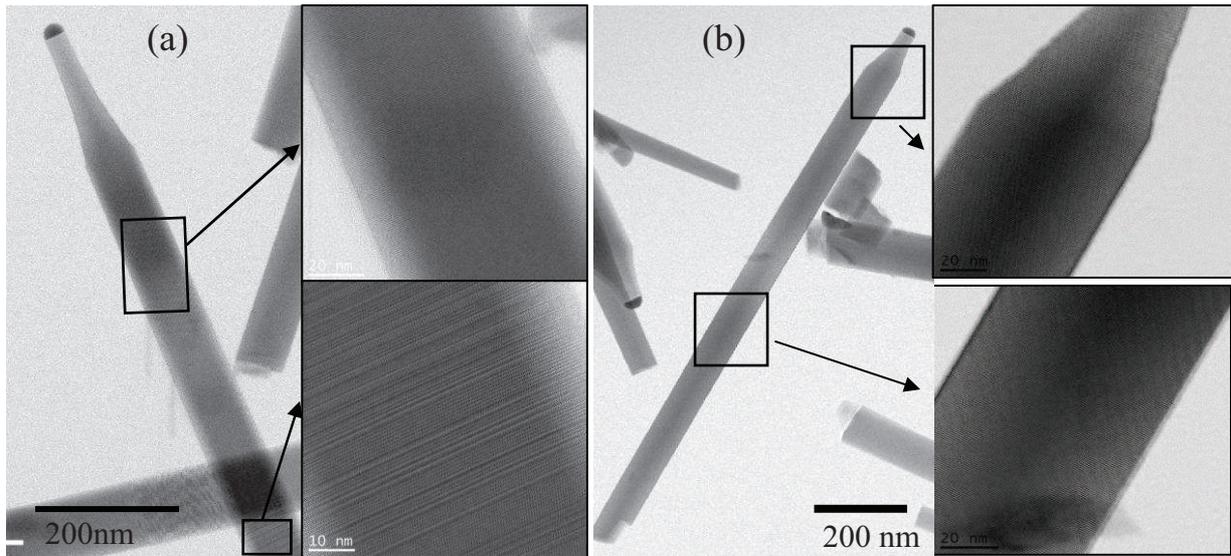


Figure 82 : Images TEM de NFs crayon d'InP/Si(001) avec un rapport V/III de : (a) 6 et (b) 10.

### III.2.1.3 Sur l'origine des FE et SC

De ces derniers résultats, nous observons donc que les NFs aiguille présentent des défauts structuraux – FE et SC- avec une densité qui diminue lorsque le rapport V/III augmente alors que les NFs crayon en sont pratiquement exempts quel que soit le rapport V/III (sauf vers leur base pour le rapport V/III de 6). Deux explications relatives à leur différence de diamètre (avant la croissance radiale) et/ou d'inclinaison peuvent être avancées pour expliquer cette différence. La première, d'origine purement thermodynamique, est relative au plus fort rapport surface/volume des NFs aiguille que celui des NFs crayon en raison de leur plus faible diamètre : 5-15 nm pour les NFs aiguille contre 15-30 nm pour les NFs crayon. Les NFs aiguille devraient donc mieux stabiliser la phase Wz en raison d'un plus fort impact des facettes des NFs (les facettes développées avec la structure Wz sont de moindre coût énergétique que celles développées avec la structure ZB<sup>21,22</sup>). Ce n'est donc pas le cas et cette explication ne peut être retenue. On notera aussi que les diamètres des deux types de NFs sont inférieurs à 30 nm et qu'ils sont inférieurs au diamètre critique de 60 nm<sup>23</sup> au delà duquel la phase ZB pourrait être stabilisée.

La deuxième explication met en cause le potentiel chimique des paires III-V au sein du catalyseur des deux types de NFs, tel que décrit dans les modèles de F. Glas et al<sup>24</sup> et Dubrovski et al<sup>14</sup>. En raison de leur différence de diamètre, mais aussi de leur inclinaison différente, et du rôle que ces paramètres peuvent avoir sur leur vitesse de croissance axiale,

nous pensons que le potentiel chimique des paires III-V peut ainsi être très différent. En raison de leur diamètre plus faible et de leur inclinaison plus forte, les NFs aiguille ont une vitesse de croissance axiale 3 à 4 fois plus forte que celle des NFs crayon. Nous pensons que la plus grande vitesse de croissance des NFs aiguille est à l'origine des défauts qui sont générés en leur sein, Elle doit, en effet, influencer sur la valeur du potentiel chimique  $\mu_L$  des paires III-V dans le catalyseur liquide et donc sur la différence de potentiel chimique  $\Delta\mu_{LS}$  lorsqu'on la compare avec la différence de potentiel chimique critique  $\Delta\mu_c$ , ou sursaturation critique, en deçà de laquelle la phase ZB est stabilisée lors de la nucléation.

Si l'on considère que la goutte du catalyseur représente un réservoir en paires III-V, pour les NFs aiguille ce réservoir se "vide" et se "remplit" donc très rapidement à cause de sa petite taille et de la forte vitesse de croissance. Ce comportement engendrerait une fluctuation très importante de la valeur de la sursaturation en paires III-V dans le liquide en fonction du temps.

Pour les NFs crayon, ce "vidage" et se "remplissage" se ferait avec une amplitude moins prononcée en raison d'un volume de réservoir plus grand (plus grand diamètre des gouttes) et d'une vitesse de croissance plus faible (inclinaison plus faible). On peut donc supposer que l'amplitude de la fluctuation de la sursaturation dans le catalyseur soit moins importante.

De telles fluctuations de la sursaturation dans les NFs aiguille et les NFs crayon sont schématisées dans la Figure 83.

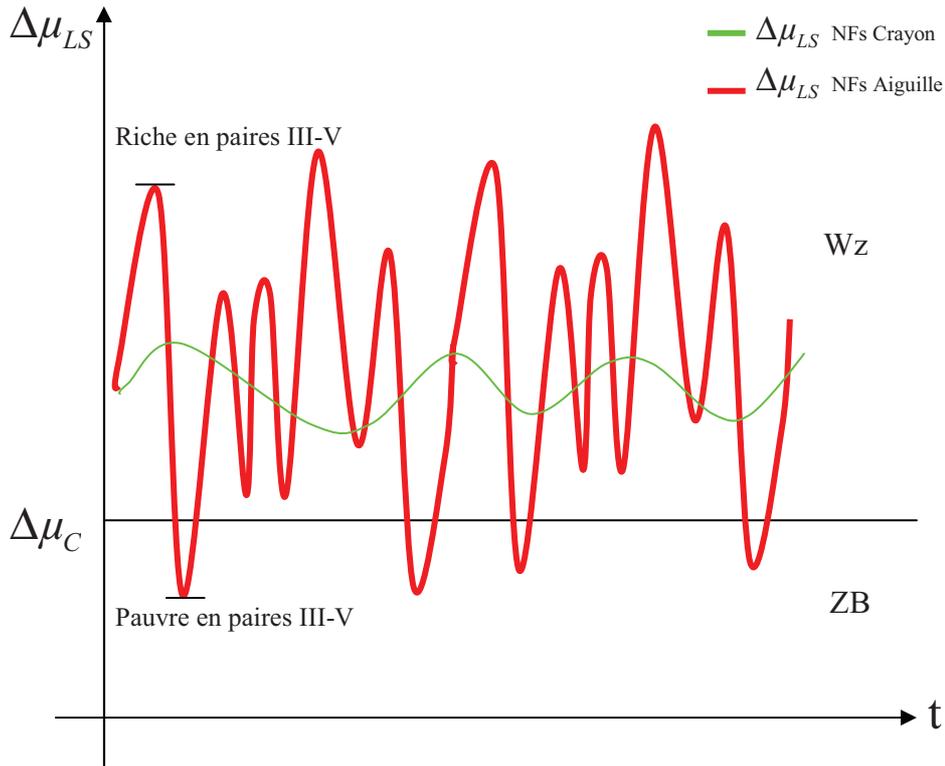


Figure 83 : Représentation schématique des fluctuations de la sursaturation  $\Delta\mu_{LS}$  en fonction du temps pour les NFs aiguille et NFs crayon

On peut alors supposer que, en raison de la forte amplitude de la fluctuation de la sursaturation pour les NFs aiguille, il arrive que la valeur de cette sursaturation soit inférieure à la valeur de la sursaturation critique  $\Delta\mu_C$ , nécessaire à la formation de la phase Wz, pour conduire à l'apparition de séquences ZB dans ces NFs aiguille.

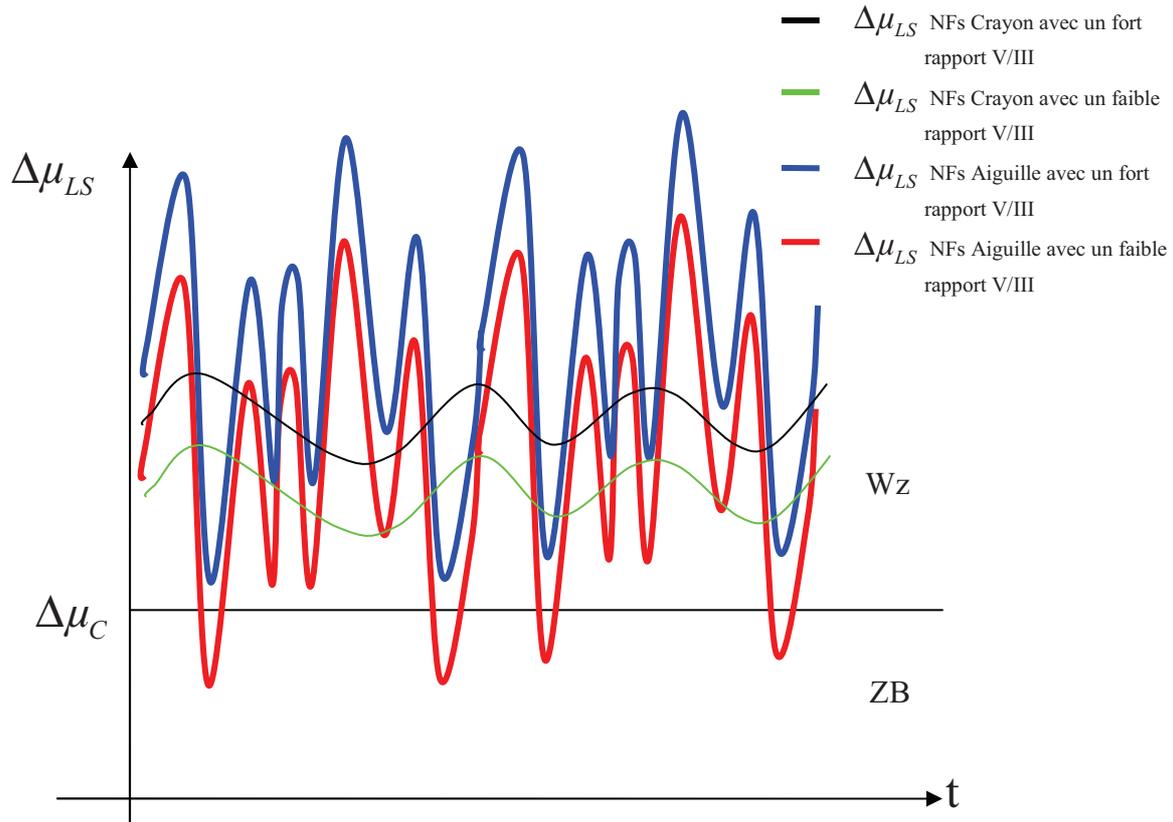


Figure 84 : Représentation schématique des fluctuations de la sursaturation  $\Delta\mu_{LS}$  en fonction du temps pour les NFs aiguille et NFs crayon et pour différents rapports V/III.

En revanche, pour les NFs crayon, on peut supposer que l'amplitude de la fluctuation de la sursaturation dans les gouttes soit plus faible et que, pour une valeur moyenne équivalente, la sursaturation soit toujours supérieure à la valeur de sursaturation critique pour stabiliser la phase Wz et éviter la formation des séquences ZB, et ce quelle que soit la valeur du rapport V/III. Avec un tel mécanisme, on pourrait aussi expliquer, pour les NFs aiguille, qu'une augmentation du rapport V/III (en l'occurrence l'augmentation de la PEF de phosphore) puisse augmenter la valeur moyenne de la sursaturation dans les gouttes pour que les valeurs basses de celle-ci restent toujours supérieures à la sursaturation critique, tel que schématisé sur la Figure 84, et donc que la phase Wz puisse être stabilisée.

### III.2.2 Influence du rapport V/III sur la nature des facettes des NFs

Nous avons vu dans le paragraphe III.1.3 que les facettes  $\{11-20\}$  étaient majoritairement observées pour les NFs aiguille et les facettes  $\{1-100\}$  étaient

majoritairement observées pour les NFs crayon. Nous allons voir que la réalité est un peu plus complexe et que le rapport V/III va jouer un rôle dans la nature des facettes de ces NFs, principalement pour les NFs aiguille, de par l'influence qu'il a sur la présence de segments cubiques en leur sein.

Pour un certain nombre de NFs, la nature des facettes a été déterminée à partir des profils extraits des mesures STEM-HAADF en choisissant l'axe de zone  $\langle 1-100 \rangle$  ou  $\langle 11-20 \rangle$  (voir exemples sur la Figure 79). Nous avons schématisé dans le Tableau 4 les facettes observées pour un certain nombre de NFs aiguille et crayon de chaque échantillon.

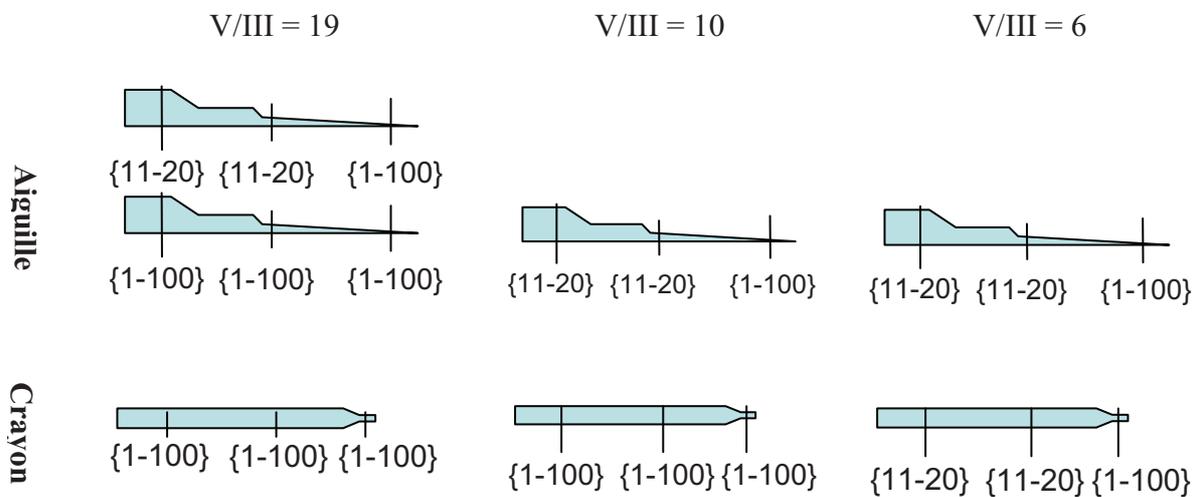


Tableau 4 : Tableau récapitulatif des facettes observées sur les NFs aiguille et NFs crayon crus sur Si(001) respectivement avec un rapport V/III de 6, 10 et 19.

De ce tableau nous pouvons tirer les caractéristiques suivantes :

1- Quel que soient le type de NFs aiguille ou crayon et le rapport V/III, les NFs commencent à croître avec les facettes  $\{1-100\}$  (Figure 85). Ce sont les facettes qui sont stabilisées par la structure Wz des NFs, même si dans la suite de la croissance les facettes peuvent basculer en  $\{11-20\}$  (comme dans les deux cas présentés dans cette figure).

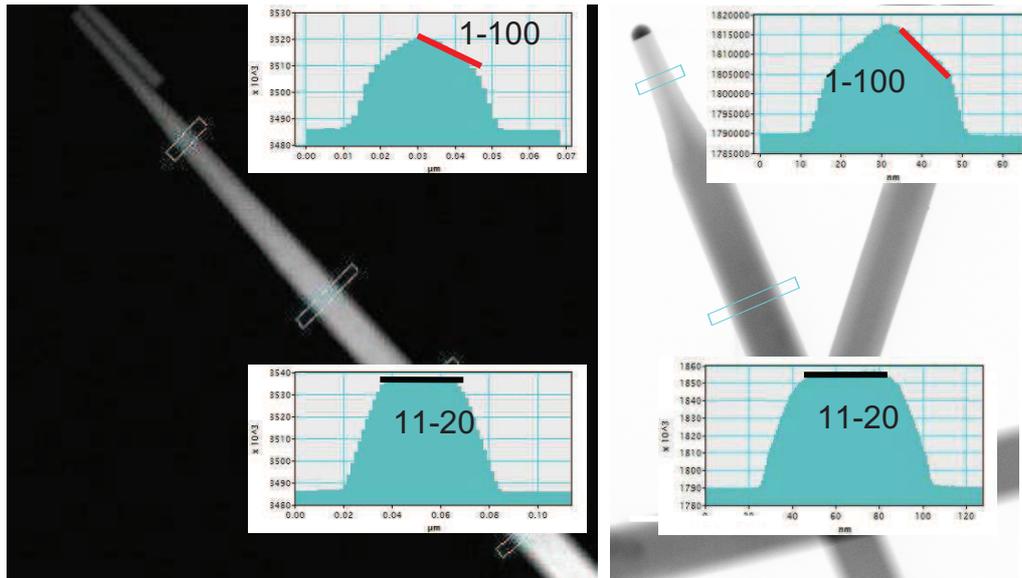


Figure 85 : Images TEM en champs sombre et profils STEM HAADF de NFs : (a) aiguille et (b) crayon. Echantillon élaboré avec un rapport V/III=6.

On remarque ensuite que les facettes {11-20} sont majoritairement observées dans la suite du NFs si : i) les conditions de croissance (faible rapport V/III) et type de NFs (NF aiguille) conduisent à la présence de FE et SC et ii) le diamètre des NFs a été augmenté par la croissance radiale.

2- La stabilisation des facettes {11-20} semble donc être liée à la présence de la phase ZB associée au FE et SC. Cette caractéristique est confirmée par la succession des facettes observées sur le NF aiguille montré sur la Figure 86.

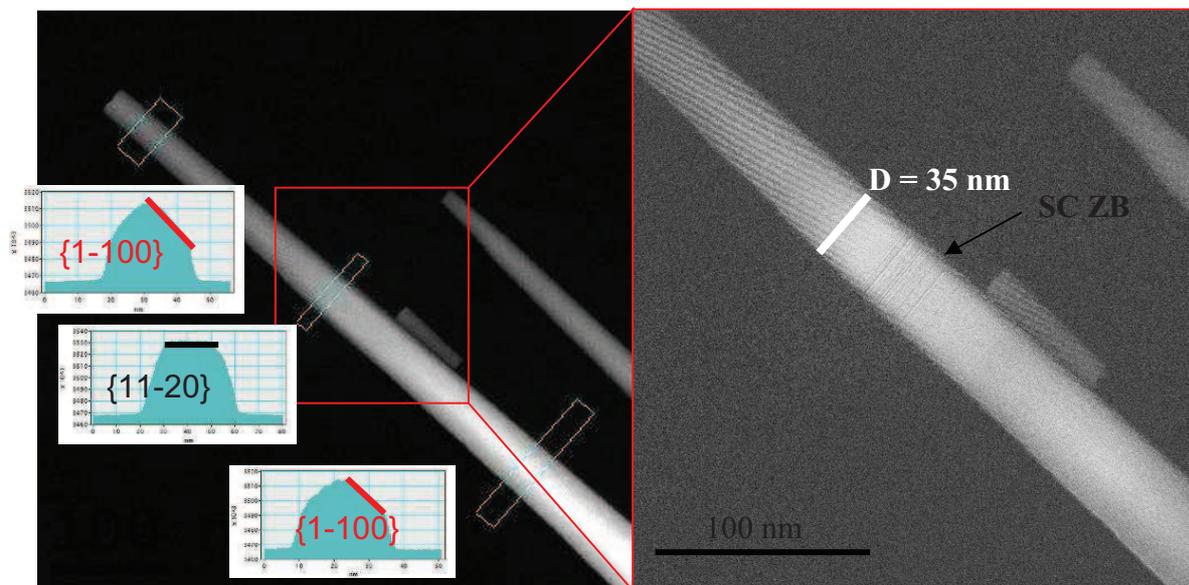


Figure 86 : Images TEM du sommet d'un NF aiguille et profils STEM-HAADF le long du NF. L'image agrandie (en champ clair) à droite montre des segments cubiques ZB.

Le long du NF, les facettes sont de type  $\{1-100\}$  au sommet, puis  $\{11-20\}$  avant de revenir de type  $\{1-100\}$ . L'image en champ clair (Figure 86 (b)) de la zone de formation des facettes  $\{11-20\}$  montre qu'elle coïncide avec un segment cubique alors que les facettes  $\{1-100\}$  se forment quand la structure est purement Wz. Les séquences cubiques sont donc à l'origine de la formation des facettes  $\{11-20\}$ . On observera que le diamètre du segment observé est de 35 nm.

3- En s'éloignant du sommet des NFs aiguille, la nature des facettes peut être différente de part et d'autre d'une zone de changement du diamètre (Figure 87-a), les facettes  $\{11-20\}$  se développant pour le segment de plus grand diamètre ( $D=120$  nm pour le NF étudié). L'image TEM en champ clair (Figure 87-b) montre qu'un SC est observée dans le segment dont les facettes sont  $\{11-20\}$ .

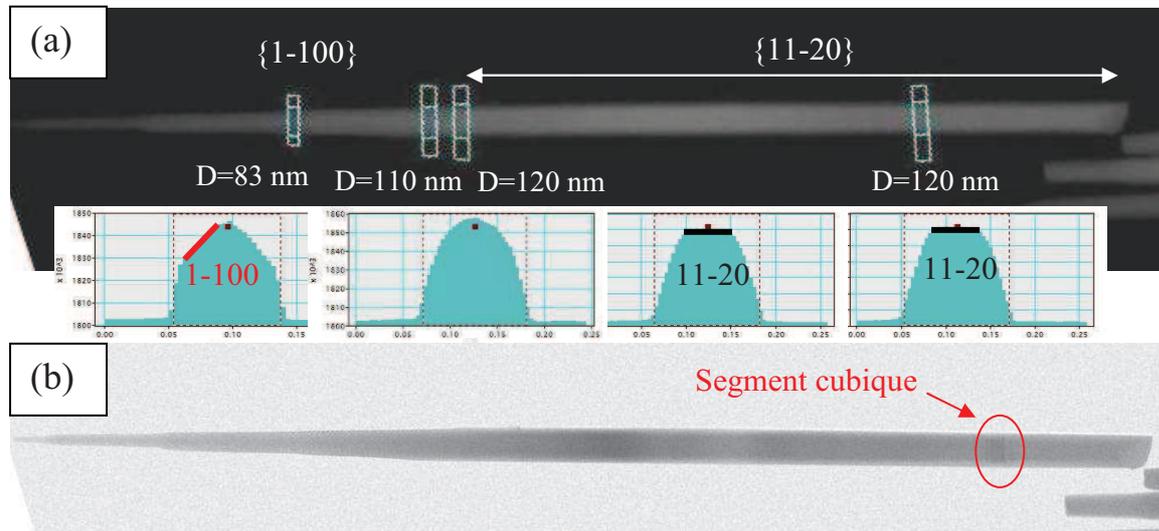


Figure 87 : Images TEM, (a) champ sombre et (b) champ clair d'un NF aiguille (rapport V/III de 14) et profils STEM HAADF le long du NF.

4- Des caractéristiques 2 et 3, il apparait qu'un diamètre critique  $D_{CF}$  existe au-delà duquel la présence d'un SC dans un segment de NF fasse basculer les facettes de tout le segment en facettes  $\{11-20\}$ , et en deçà duquel seule la zone du SC basculera avec des facettes  $\{11-20\}$ . Cette notion de diamètre critique  $D_{CF}$  est confirmée par l'analyse de différents NFs aiguille (Figure 88). Un diamètre critique voisin d'une centaine de nm semble être nécessaire pour qu'un segment contenant un (ou plusieurs) SC bascule dans son ensemble en facettes  $\{11-20\}$ . Ce diamètre critique sera atteint d'autant plus facilement que la croissance radiale sera élevée.

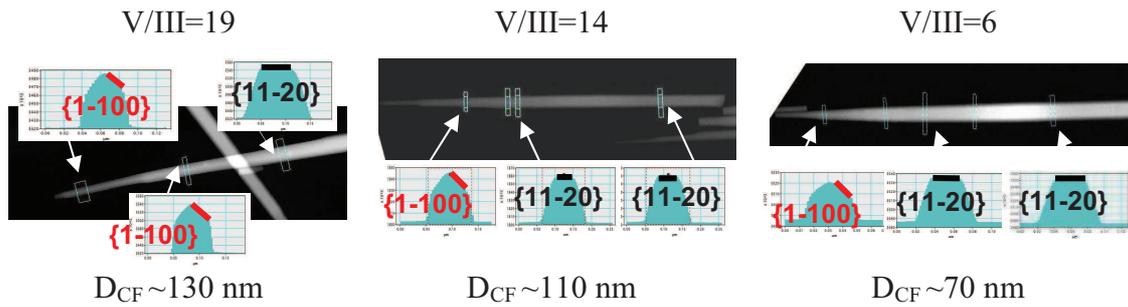


Figure 88 : Valeurs typiques des diamètres critiques en fonction du rapport V/III.

5- Une analyse plus précise indique que le diamètre critique  $D_{CF}$  dépend du rapport V/III (Figure 88). Le diamètre critique augmente avec le rapport V/III dont on sait que son augmentation diminue le nombre de SC dans les NFs. On peut donc supposer que le basculement en facettes  $\{11-20\}$  avec la croissance radiale se fera à des diamètres d'autant plus faibles que le nombre de SC dans le segment considéré sera élevé.

6- L'étude des deux NFs aiguille présentés sur la Figure 89 est intéressante pour démontrer que la présence de SC est nécessaire pour un basculement  $\{1-100\} \rightarrow \{11-20\}$  des facettes lorsque le diamètre du NF augmente avec la croissance radiale et que ce basculement n'est donc pas dû à un seul effet de diamètre.

Ces NFs aiguille ont été crus avec un rapport V/III de 19. Nous avons vu qu'avec ce rapport V/III, la majorité des NFs aiguille ne présentait pas de SC (cas du NF<sub>A</sub> 2) et que quelques NFs pouvaient présenter un ou deux SC (cas du NF<sub>A</sub> 1). Alors qu'ils ont atteint tous les deux un diamètre voisin de 130 nm avec la croissance radiale, seul le NF<sub>A</sub> 1, présentant des SC a vu ses facettes basculer en  $\{11-20\}$  pour les segments de diamètre égal ou supérieur à 130 nm. Les facettes  $\{1-100\}$  n'ont pas basculé pour le NF<sub>A</sub> 2 de même diamètre mais ne présentant pas de SC.

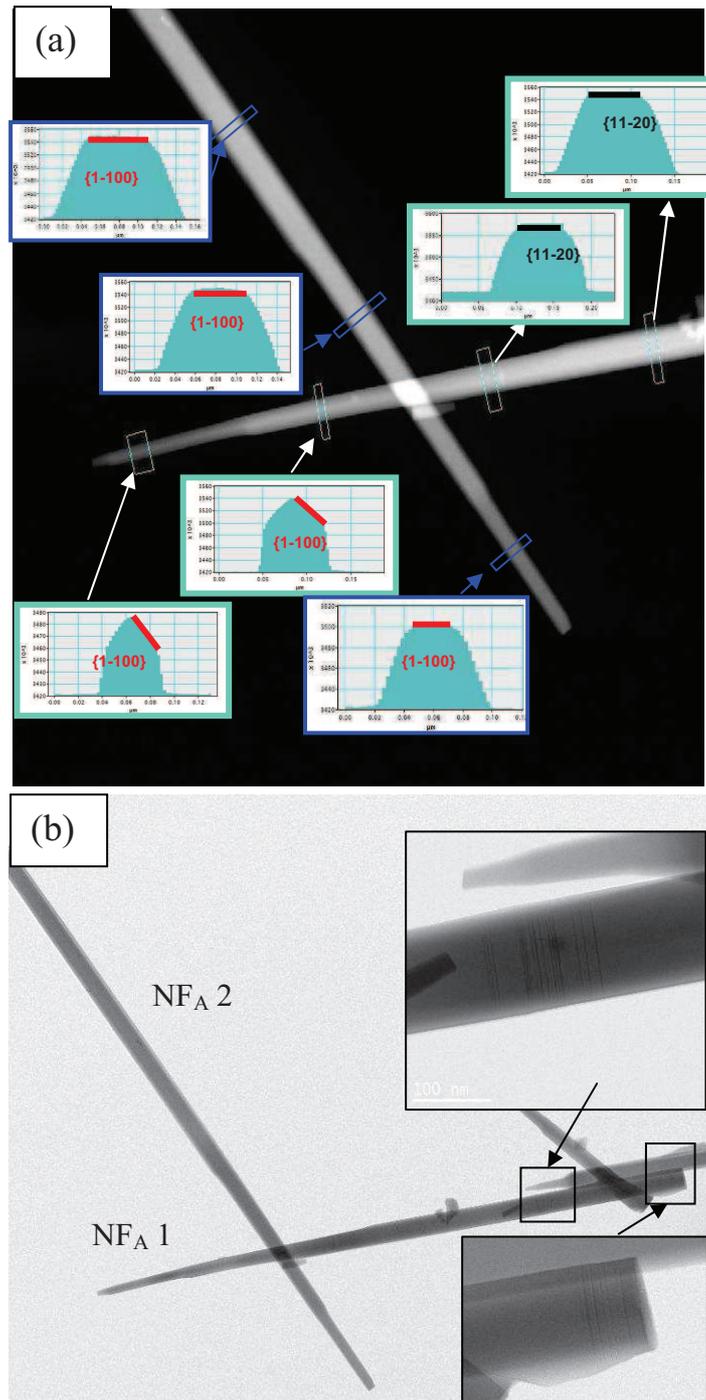


Figure 89 : Images TEM : (a) en champ sombre et (b) en champ clair de deux NFs aiguille crus avec un rapport V/III de 19 et profils STEM HAADF correspondants, avec un axe de zone [11-20] pour le NF<sub>A</sub> 1 et [1-100] pour le NF<sub>A</sub> 2

7- L'analyse des facettes des NFs crayon confirme les caractéristiques énoncées pour les NFs aiguille. La Figure 90 montre les facettes d'un NF cru avec un rapport V/III de 6 (NF<sub>C</sub> 1) et présentant un SC en son sein et les facette d'un NF cru avec un rapport V/III  $\geq 10$  (NF<sub>C</sub> 2) et ne présentant donc pas de SC. Alors que le NF<sub>C</sub> 1 cru avec le rapport V/III de 6 montre

un basculement  $\{1-100\} \rightarrow \{11-20\}$  des facettes avec la croissance radiale (ici pour 80 nm), le NF<sub>C</sub> 2 cru avec le rapport  $V/III \geq 10$  conserve les facettes  $\{1-100\}$ .

On notera que le diamètre du NF<sub>C</sub> 1 est de 80 nm et donc se situe dans la partie basse de la gamme du diamètre critique [80 – 110 nm] évaluée pour les NFs aiguille, malgré une densité de SC faible. On peut donc supposer que le basculement  $\{1-100\} \rightarrow \{11-20\}$  des facettes des NFs crayon se fait plus facilement, même avec un nombre de SC faible.

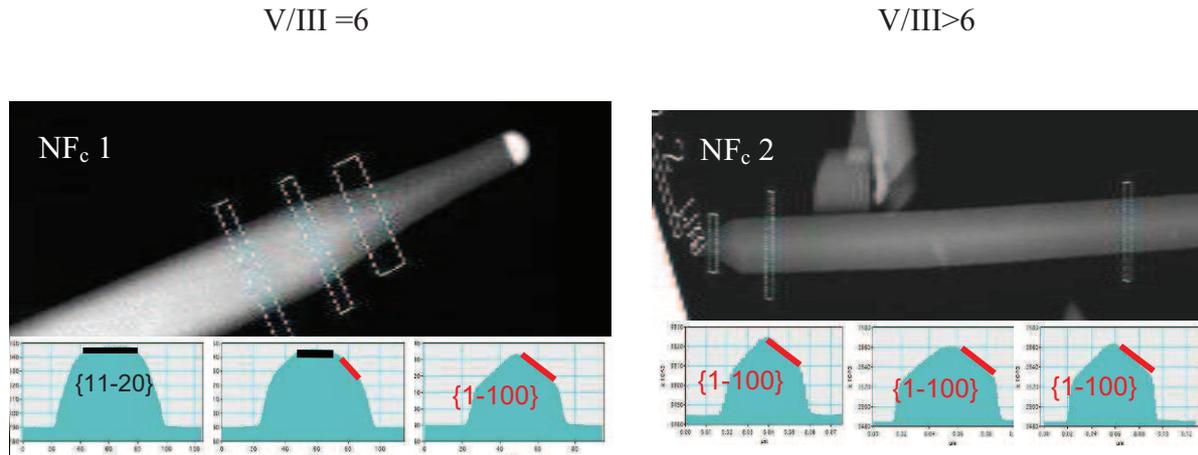


Figure 90 : Images TEM en champ sombre et profils HAADF STEM de 2 NFs crayon crus respectivement avec un rapport  $V/III$  de 6 et 10. Profils extraits avec un axe de zone [11-20].

### III.3 Influence du rapport $V/III$ sur les propriétés structurales des NFs d'InP/Si(111)

Afin de vérifier les résultats obtenus sur le substrat de Si(001) nous avons réalisé des images TEM de NFs d'InP crus sur Si(111) respectivement avec un rapport  $V/III$  de 10 et de 19. Nous avons vu précédemment dans ce chapitre que sur Si(111) nous observons deux types de NFs. Les NFs aiguille qui sont l'équivalent des NFs aiguille sur Si(001), à la différence des directions de croissance ( $19^\circ$  sur Si(111) et  $35^\circ$  sur Si(001)) et les NFs crayon et seringue. Les propriétés structurales typiquement observées pour ces NFs crus avec un rapport  $V/III$  de 19 sont présentées sur la Figure 91.

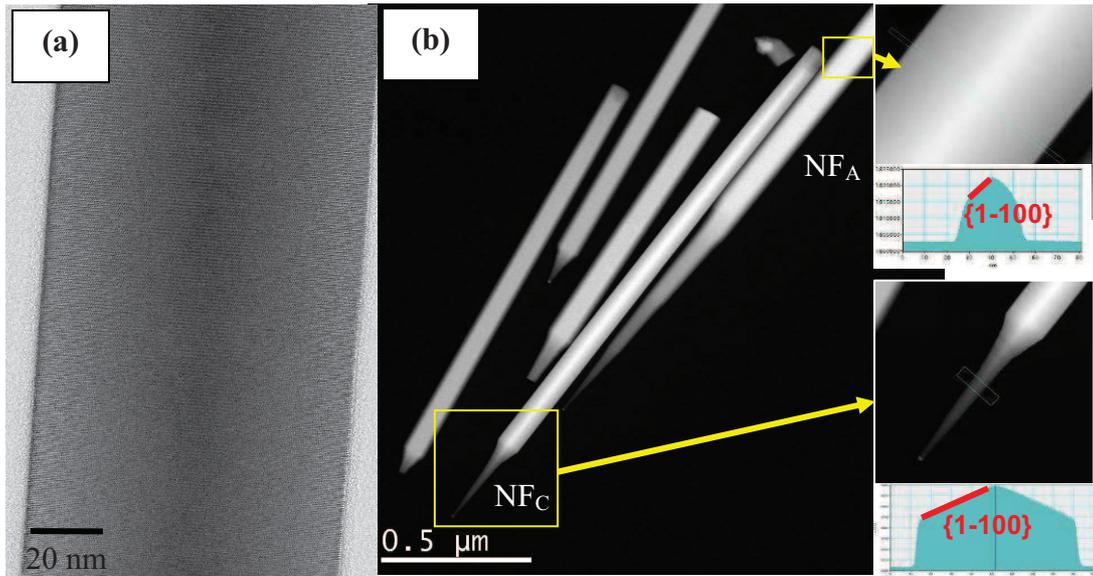


Figure 91 : Images TEM : (a) en champ clair et (b) en champ sombre de NFs d'InP crus sur Si(111) avec un rapport V/III de 19 et les profils STEM HAADF à la base d'un NF aiguille et d'un NF crayon.

Les NFs aiguille et crayon (ou seringue) crus avec le rapport V/III de 19 ne contiennent pas ou quasiment pas de SC. Deux à trois SC de quelques monocouches sont observés sur certains NFs. Les facettes observées sont de type  $\{1-100\}$  sur tout le long des NFs. Ces observations confirment le fait qu'à fort rapport V/III on obtient des NFs sans SC et que l'origine des facettes  $\{11-20\}$  est bien la présence de SC.

Avec un rapport V/III de 10, les NFs aiguille contiennent tous des SC et présentent des changements de facettes de  $\{1-100\}$  à  $\{11-20\}$  comme observé pour les NFs aiguille sur Si(001). Les NFs crayon peuvent contenir ou non des SC comme présenté sur la Figure 92. Le NF<sub>C</sub> 1 qui contient des SC présente alors un changement de facettes alors que le NF<sub>C</sub> 2 est sans défaut et ne possède donc que des facettes de type  $\{1-100\}$ .

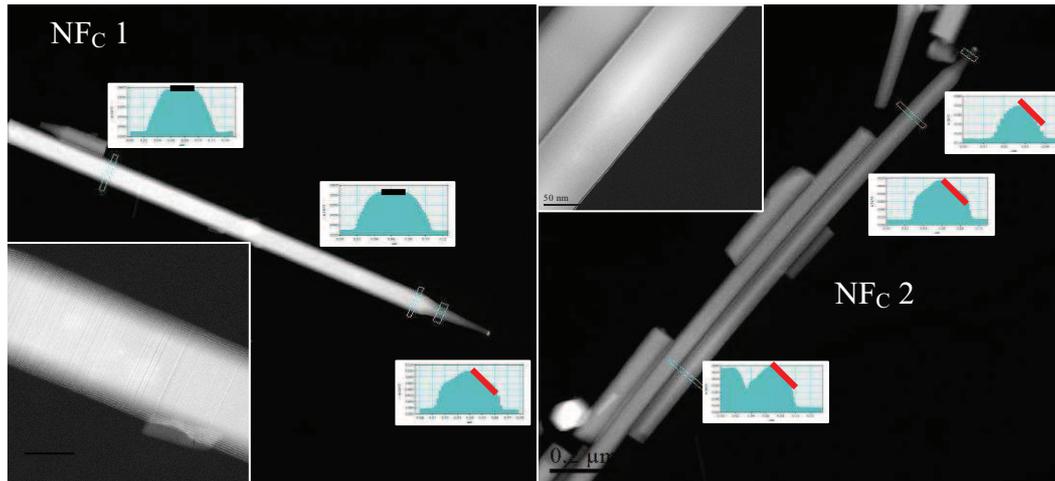


Figure 92 : Images TEM de 2 NFs crayon crus sur Si(111) avec un rapport V/III de 10 : NF<sub>C</sub> 1 avec SC et NF<sub>C</sub> 2 sans SC, et les profils STEM HAADF correspondants.

Ces résultats sont analogues à ceux obtenus sur Si(001), y compris sur l'influence du rapport V/III sur les propriétés structurales et la nature des facettes des NFs. Ceci confirme que ces propriétés sont indépendantes de l'orientation du substrat sur lequel les NFs croissent et ne dépendent donc que des conditions de croissance des NFs

### III.4 Conclusions sur les propriétés structurales

Les conclusions qui peuvent être tirées de cette étude sur les propriétés structurales des NFs d'InP crus sur Si(001) et Si(111) sont les suivantes :

- 1- Sur le désaccord de maille entre InP et Si et le diamètre critique des gouttes lié à ce désaccord, nous avons montré qu'il existait un diamètre critique  $D_{CG}$  égal à 33 nm au delà duquel les gouttes ne donnaient pas lieu à la croissance d'un NF. Ce diamètre est à comparer au diamètre critique  $D_{CEpi}$ , estimé expérimentalement à 36 nm par L.C. Chuang et al <sup>9</sup>, bien que ne reflétant pas exactement le même effet (diamètre critique pour des NFs « cohérents » pour L.C. Chuang et al, et diamètre critique pour donner lieu à une croissance de NFs pour nous).
- 2- Nous avons montré que la direction de croissance des NFs sur Si(001) est fonction du diamètre préalable de la goutte du catalyseur. Nous avons mis en évidence un diamètre critique  $D_{CG2}$  de goutte voisin de 15 nm. Les gouttes de diamètre

inférieur à 15 nm donnent naissance aux NFs aiguille inclinés à  $35^\circ$  de la surface Si(001), c'est-à-dire qui croissent selon les directions  $\langle 111 \rangle$  du substrat de Si(001). Les gouttes de diamètre supérieur à 15 nm (compris entre 15 et 33 nm) donnent naissance aux NFs crayon inclinés à  $74^\circ$  de la surface de Si(001), c'est-à-dire qui croissent selon les directions  $\langle 115 \rangle$  du substrat de Si(001). C'est la présence de macles au départ de la croissance du NF qui est à l'origine de cette direction de croissance particulière et très peu inclinée par rapport au substrat de Si(001).

- 3- La direction de croissance privilégiée par les NFs d'InP/Si(111) parmi les 4 directions de croissance  $\langle 111 \rangle$  du substrat de Si(111), n'est pas fonction du diamètre des gouttes du catalyseur. Ce sont la nature du catalyseur et les conditions de croissance qui privilégieront par exemple la direction verticale.
- 4- C'est le ratio entre les vitesses de croissance axiale et radiale qui est à l'origine des formes aiguille ou crayon des NFs.
- 5- C'est la croissance radiale qui est la cause de l'augmentation du diamètre des NFs : de 5-15 nm à 130-140 nm pour les NFs aiguille et de 15 – 30 nm à 80 – 100 nm pour les NFs crayon.
- 6- C'est le petit diamètre de la goutte de catalyseur des NFs aiguille qui est à l'origine du plus grand nombre de fautes d'empilement et de segments cubiques développés dans ces NFs, comparativement aux NFs crayon qui ont un plus grand diamètre de catalyseur.
- 7- Les facettes qui sont naturellement stabilisées par la structure Wz sont les facettes  $\{1-100\}$ . La présence de segments cubiques est la cause d'un basculement local des facettes  $\{1-100\}$  à des facettes  $\{11-20\}$ . Lorsque le diamètre des NFs fautés devient, avec la croissance radiale, supérieur à un diamètre critique  $D_{CF}$  voisin d'une centaine de nm, c'est l'ensemble des facettes qui basculent en  $\{11-20\}$  sur toute la longueur de la portion de NF considéré.

- 8- Si l'orientation du substrat (001) ou (111) a une influence sur la direction de croissance des NFs, elle n'en a pas sur leur qualité cristalline et sur la nature des facettes qui seront stabilisées.
  
- 9- Une augmentation du rapport V/III, plus précisément de la PEF de phosphore, apparaît être un bon moyen de contre carrer les baisses de sursaturation en paires III-V dans la goutte qui peuvent être à l'origine des segments cubiques observés au sein de la structure Wz de ces NFs. Ce résultat semble confirmer les modèles de F. Glas et al<sup>24</sup> et V. G. Dubrovskii et al<sup>14</sup> indiquant qu'il faut être au-dessus d'une sursaturation critique pour stabiliser la structure Wz par rapport à la structure ZB et que c'est bien la sursaturation en phosphore qui est le paramètre limitant de la sursaturation en paires III-V.

## **IV Propriétés optiques des NFs d'InP/Si**

Les propriétés optiques des NFs d'InP/Si ont été étudiées par photoluminescence à 14K à l'INL-site INSA (N. Chauvin et C. Bru-Chevallier). Nous avons en particulier étudié ces propriétés en fonction du rapport V/III avec lequel ils avaient été fabriqués et donc de leur qualité cristalline.

### **IV.1 Photoluminescence**

Les mesures de photoluminescence (PL) ont été réalisées avec une excitation laser Argon- émettant à 514,5nm et en utilisant une camera CCD refroidie à l'azote liquide. La Figure 93 montre les spectres de PL des quatre échantillons de NFs d'InP (aiguille+crayon) /Si(001) réalisés respectivement avec un rapport V/III de 6, 10, 14 et 19. La puissance d'excitation est de 200 mW.

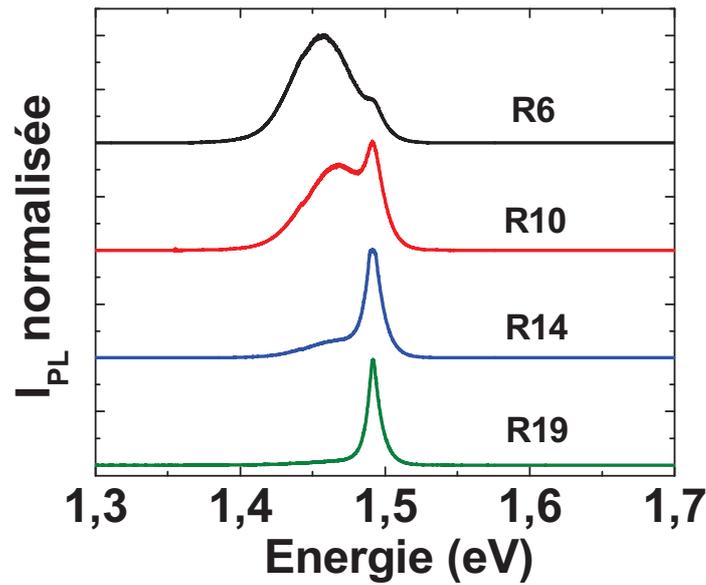


Figure 93 : Spectres de PL à 14K de 4 échantillons de NFs InP/Si(001) réalisés respectivement avec un rapport V/III de 6 (R6), 10 (R10), 14 (R14) et 19 (R19).

Nous avons noté tout d'abord qu'une très forte intensité de PL est mesurée pour ces échantillons (en comparaison avec un plan de boîtes quantiques par exemple), ce qui confirme la bonne qualité optoélectronique de ces NFs d'InP crus sur un substrat de Si.

Les spectres de PL sont composés de deux pics : un pic fin (LMH  $\sim$  20 meV) centré autour de 1,49 eV et un pic large à plus basse énergie (entre 1,45 et 1,47 eV) dont l'intensité augmente lorsque le rapport V/III diminue. Sur la base de données bibliographiques, le pic à 1,49 eV a été associé aux recombinaisons dans la phase Wz de l'InP qui est connue pour avoir une énergie de gap supérieure à celle de la phase ZB de l'InP<sup>25,26,27</sup>. Le pic large a été associé à la présence des segments cubiques<sup>28</sup>, en particulier dans les NFs aiguille comme observé par TEM. Nous avons vu précédemment que lorsque le rapport V/III diminue, le nombre de segments cubiques augmente et l'on comprend donc que l'intensité de ce pic large augmente. De la même manière, avec le rapport V/III de 19 (R19), les NFs aiguille sont majoritairement sans segments cubiques et on comprend donc que seul le pic à 1,491eV soit observé. On observe aussi que ce pic large se décale progressivement vers les basses énergies avec l'augmentation de la densité de segments cubiques. Pour préciser l'origine du pic, nous avons mené une étude de PL en fonction de la puissance d'excitation. La Figure 94 montre les spectres de PL des NFs d'InP, crus avec un rapport V/III de 6 (R6), en fonction de la puissance d'excitation.

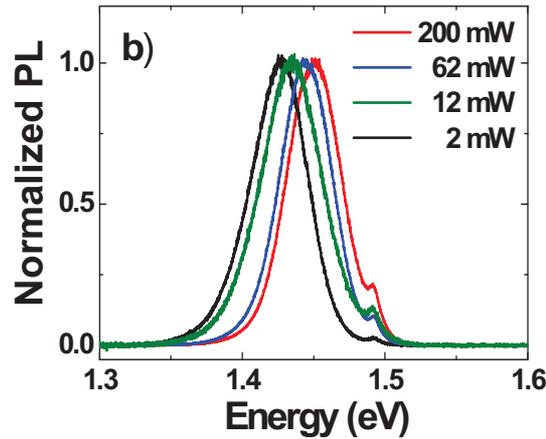


Figure 94 : Spectre de PL de l'échantillon réalisé avec le rapport V/III de 6 (R6) en fonction de la puissance d'excitation.

Nous observons que le pic à 1,49 eV, que nous avons associé à la phase Wz, ne se décale pas. Par contre, on observe un décalage de 24 meV vers les hautes énergies du pic large quand on augmente la puissance d'excitation de deux décades. Ce type de décalage vers le bleu avec la puissance d'excitation est semblable à ceux observés pour les recombinaisons dans les puits quantiques de type II. Nous pensons donc, comme cela a déjà été mentionné dans la littérature<sup>26,28</sup> que les insertions de segments cubiques ZB dans la structure Wz conduisent à un tel alignement de bandes de type II: les électrons étant localisés dans la phase ZB et les trous dans la phase Wz des NFs d'InP. La forte largeur de ce pic peut s'expliquer par l'excitation laser de segments cubiques de différentes longueurs. Le pic de l'échantillon R6 qui est centré à 1,42 eV à faible puissance d'excitation, correspondrait à une longueur maximale de 7-8 MC<sup>28</sup> des segments cubiques présents dans ces NFs. Enfin, l'intensité de ce pic large qui diminue lorsque le rapport V/III augmente est ainsi une bonne signature de la diminution du nombre de segments cubiques ZB dans ces NFs d'InP.

Nous avons ensuite mené une étude de la PL des NFs « pure » Wz de l'échantillon R19 en fonction de la température (Figure 95). La Figure 95-a montre que l'intensité intégrée est divisée par un facteur 110 entre 14K et 300K (pour une puissance d'excitation de 20 mW). Le résultat le plus intéressant est l'apparition d'un nouveau pic lorsque la température augmente et qui est situé à 35 meV au dessus du gap de la phase Wz de l'InP. Il est expliqué<sup>29</sup> par la symétrie hexagonale de la phase Wz. Pour cette phase, la bande de valence p est séparée en trois bandes différentes appelées A, B et C. A basse température, un seul pic est observé et il est associé aux recombinaisons électron-trou de la bande A. Il est appelé exciton A. Quand la température est augmentée, la bande B située à plus haute énergie

est thermiquement active<sup>30</sup> et un nouveau pic apparaît. Le splitting de 35 meV qui est mesuré est en accord avec le splitting de 30 meV mesuré par S. Perera et al<sup>31</sup> par excitation de PL. Notons que ce splitting entre les bandes A et B n'a jamais été observé, à notre connaissance, à température ambiante sur des NFs d'InP<sup>32,33</sup>.

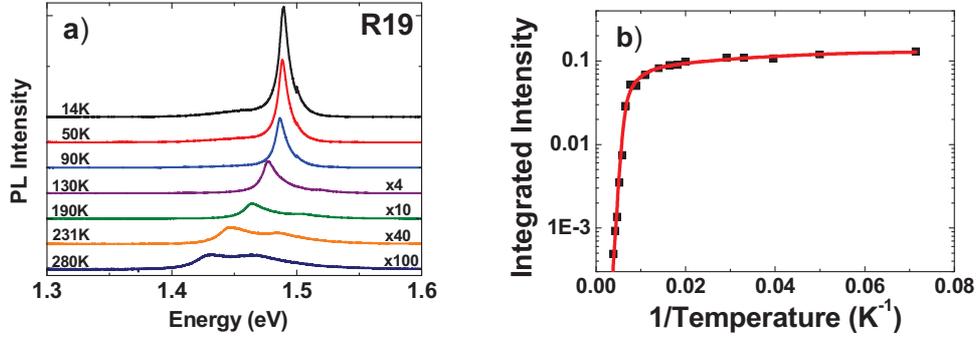


Figure 95: a) Spectres de PL et b) intensité de PL intégrée du pic de l'exciton A, en fonction de la température, pour l'échantillon R19.

La Figure 95-b montre l'évolution de l'intensité intégrée du pic de l'exciton A en fonction de la température. Le premier processus qui contribue à la dépopulation des porteurs du pic de l'exciton A est l'activation thermique des trous de la bande B avec une énergie d'activation  $E_1 = 35 \text{ meV}$ . Deux autres énergies d'activation doivent être prises en compte afin de pouvoir fitter correctement la dépendance à basse température ( $T < 40\text{K}$ ) et à haute température ( $T > 150\text{K}$ ). L'équation à considérer est :

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + C_1 \exp(-E_1/kT) + C_2 \exp(-E_2/kT) + C_3 \exp(-E_3/kT)}$$

Pour laquelle l'énergie d'activation  $E_1 = 35 \text{ meV}$  est le paramètre fixé. Les deux énergies d'activation déduites du fit sont alors  $E_2 = 3.6 \pm 1.2 \text{ meV}$  et  $E_3 = 160 \pm 10 \text{ meV}$ . La plus petite énergie activation est associée à l'énergie de liaison de l'exciton libre (5 meV pour l'InP ZB dans le volume). L'énergie d'activation  $E_3$  est associée au splitting entre les bandes A et C<sup>31</sup>.

Pour évaluer la dynamique des excitons A, des mesures de PL résolue en temps ont été effectuées à 14K et 300K (Figure 96) en utilisant un laser pulsé émettant à 515 nm. Les NFs sont excités avec une puissance moyenne de 30 mW à 50 MHz. La PL des NFs est analysée par un spectromètre et une streak camera synchronisée ayant une résolution spectrale de 5 nm et une résolution temporelle de 20 ps.

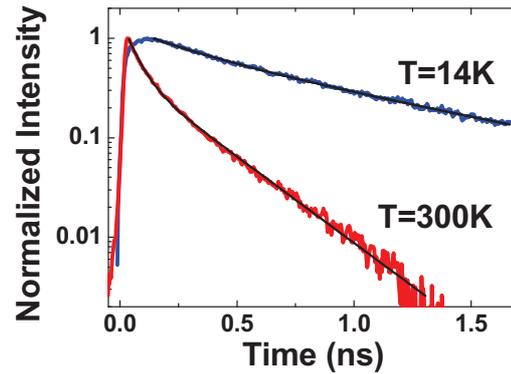


Figure 96: PL résolue en temps de l'exciton A des NFs Wz de l'échantillon R19, à 14K et 300K.

A 14K, l'exciton A présente une décroissance bi-exponentielle de l'intensité avec une composante rapide de 0,3 ns et une composante lente de 0,9 ns. La composante de 0,9 ns est associée aux recombinaisons radiatives de l'exciton A. Cette durée de vie est en effet dans la gamme des durées de vie rapportées dans la littérature pour les NFs d'InP Wz qui va de 0,12 ns à 7,5 ns<sup>27,34,35,36,37</sup>. Cette large disparité dans les durées de vie radiatives peut être expliquée par le fait que les durées de vie mesurées sont fortement dépendantes de la qualité de la surface des NFs et de la vitesse des recombinaisons de surface<sup>34,35</sup>. La composante rapide peut être relative aux recombinaisons non-radiatives de surface des NFs<sup>34</sup>. A 300K, la décroissance est fittée en utilisant une décroissance bi-exponentielle avec une composante rapide de 55 ps et une composante lente de 250 ps.

## IV.2 Le confinement quantique dans les NFs d'InP

Observer le confinement quantique dans les NFs d'InP nécessite la réduction du diamètre des NFs à une valeur inférieure au rayon de Bohr de l'InP qui est de 11 nm. Nous avons vu précédemment qu'à cause de la croissance radiale les NFs d'InP avaient, pour un temps de croissance de 20 mn, un diamètre bien supérieur (~80 nm pour les NFs crayon et ~130 nm pour les NFs aiguille). Nous avons donc réalisé des croissances avec un temps de croissance très court (1 mn) pour éviter l'élargissement du diamètre des NFs par la croissance radiale. Les croissances ont été réalisées à 380°C et avec un rapport V/III de 15 pour minimiser la présence de séquences cubiques dans les NFs. L'image TEM des NFs obtenus (Figure 97) montre qu'ils correspondent au diamètre du catalyseur (7-10 nm), ce qui confirme que la croissance radiale n'avait encore été enclenchée.

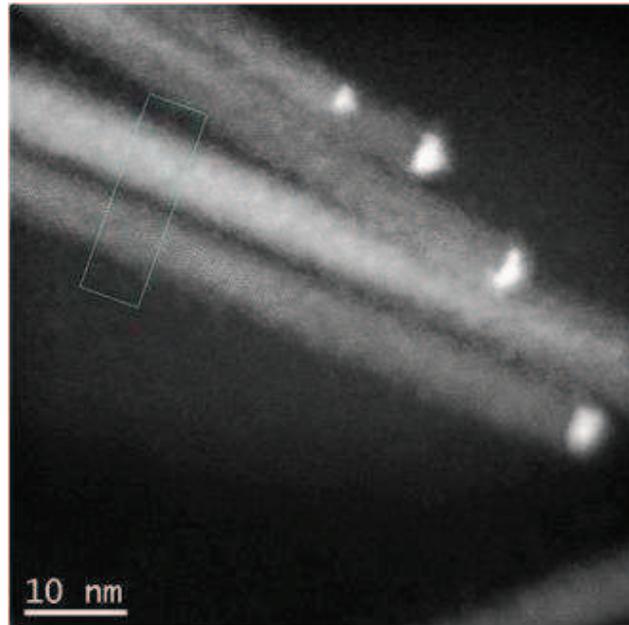


Figure 97 : Image TEM de NFs d'InP de faible diamètre (7-10 nm).

L'étude de la PL des NFs de cet échantillon a été réalisée à 14K avec une puissance d'excitation de 200 mW (Figure 98). Le spectre obtenu montre un pic assez large (1,49 à 1,7 eV) et centré à 1,59 eV. Cette énergie d'émission est donc à 0,1 eV au dessus du gap de l'InP  $E_g$  mesurée pour les NFs précédents, ce qui confirme la présence d'un confinement quantique dans ces NFs. A partir de ce confinement de 0,1 eV, un diamètre moyen des NFs voisin de 12 nm peut être estimé<sup>29</sup>, ce qui est en bon accord avec les diamètres mesurés à partir des images TEM.

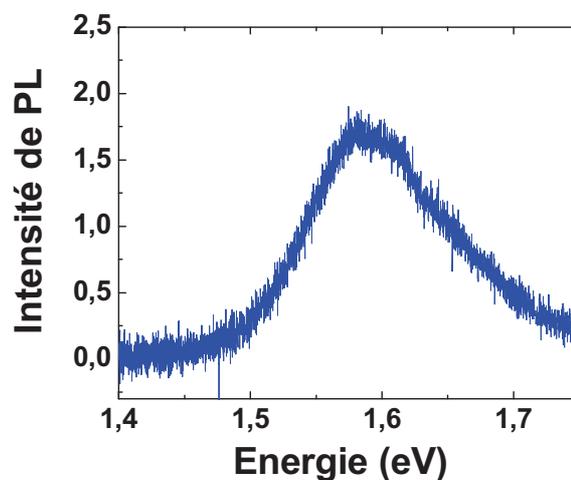


Figure 98 : Spectre de PL à 14K des NFs d'InP de faible diamètre.

### IV.3 Conclusion

L'étude des propriétés optiques des NFs d'InP/Si a tout d'abord démontré la très bonne qualité optoélectronique de ces NFs. Ce résultat démontre à lui seul le très grand potentiel de la « technologie nanofils » pour intégrer des semiconducteurs III.V, et la fonction optoélectronique associée, sur un substrat de Silicium. Nous avons ensuite montré que les spectres de PL étaient fortement dépendants de la qualité cristalline des NFs, en particulier de la densité des séquences cubiques présentes en leur sein. Un spectre constitué d'un pic relativement (largeur à mi-hauteur de 20 meV à 14K) a ainsi été obtenu avec un rapport V/III de 19 dont nous avons vu par microscopie TEM qu'il conduisait à des NFs d'InP (aiguille et crayon) exempts de séquences cubiques.

Enfin, en fabriquant des NFs d'InP avec des temps de croissance très courts pour éviter la croissance radiale, un confinement quantique relativement grand de 0,1 eV a été mesuré dans des NFs d'InP de 12 nm de diamètre moyen.

## V Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié la croissance des NFs d'InP par VLS-EJM sur les substrats de Si(001) et Si(111) en utilisant des alliages formés avec l'or (Au-Si ou Au-In) comme catalyseur. Nous avons opté pour le démouillage de l'or ou d'une double couche Au – In car c'était la méthode la plus simple à mettre en œuvre pour démarrer les études de croissance.

Nous avons exploré l'influence de différents paramètres de croissance sur la vitesse de croissance, la densité et le diamètre des NFs. Nous avons observé que la vitesse de croissance augmente avec l'augmentation de la PEF de l'indium et de phosphore. Cette vitesse sature généralement vers  $V_c \sim 12 \mu\text{m/h}$ .

Concernant l'effet de la température de croissance sur la vitesse de croissance des NFs, nous avons observé un comportement similaire à ce que prévoit le modèle de V. Dubrovskii et al<sup>14</sup> présenté dans le chapitre 1. L'étude sur l'influence du temps de croissance sur longueur des NFs a aussi confirmé les modèles existant pour expliquer la dépendance non linéaire de la vitesse de croissance avec le temps de croissance.

Le démouillage conduit à une distribution en diamètre des gouttes qui nous a permis de confirmer que seules les gouttes dont le diamètre est inférieur au diamètre critique  $D_{CG}$

peuvent donner lieu à la croissance de NFs. Ce résultat indique que pour fabriquer des NFs de diamètre plus élevé, il faudra utiliser et contrôler la croissance radiale. Il indique aussi que pour la localisation des NFs via des plots d'or fabriqués par lithographie (voir chapitre 4), ces derniers ne devront pas avoir un diamètre supérieur à 30 nm.

La distribution en diamètre des gouttes conduit aussi à la croissance de deux types de NFs différents : les NFs aiguille et les NFs crayon. Nous avons ainsi montré quelle est l'influence du diamètre de la goutte du catalyseur sur la formation de l'un ou l'autre des deux types de NFs. Nous avons aussi montré la relation entre ce diamètre et l'orientation de ces NFs: les petits diamètres (typiquement inférieurs à 15 nm) de goutte favorisent la formation des NFs aiguille suivant les directions  $\langle 111 \rangle$  du substrat Si(001) et les plus larges diamètres (typiquement supérieurs à 15 nm) favorisent la formation des NFs crayon suivant les directions  $\langle 115 \rangle$  du substrat de Si(001).

Concernant la qualité cristalline des NFs, nous avons montré que les NFs aiguille et crayon réagissent différemment aux conditions de croissance et spécialement au rapport V/III. La densité de segments cubiques observés dans les NFs aiguille diminue en augmentant le rapport V/III jusqu'à obtenir des NFs aiguille sans ou quasi sans défauts avec un rapport V/III de 19. Au contraire, les NFs crayon semblent être peu ou pas sensibles aux variations du rapport V/III et sont généralement sans défauts. Nous avons expliqué ces propriétés par les fluctuations de sursaturation des paires III-V, et plus spécialement du phosphore, dans la goutte qui seraient plus importantes dans NFs aiguille que dans les NFs crayon à cause de leur petit diamètre de goutte de catalyseur et leur plus forte inclinaison. Il est donc possible d'obtenir des NFs d'InP sans défaut sur substrat de silicium soit en augmentant le rapport V/III ou bien encore en privilégiant la croissance des NFs crayon par le contrôle du diamètre de la goutte de catalyseur.

Pour la morphologie des NFs, nous pensons qu'elle dépend essentiellement du rapport entre les vitesses de croissance axiale et radiale. Un fort rapport conduit aux NFs aiguille et un faible rapport aux NFs crayon. Nous avons aussi précisé l'origine de la formation des deux types de facettes ( $\{1-100\}$  et  $\{11-20\}$ ) que nous avons observées pour les NFs d'InP de structure Wz. Il semble que les facettes naturellement stabilisées par la structure Wz sont les facettes  $\{1-100\}$ . La présence de segments cubiques est la cause d'un basculement local des facettes  $\{1-100\}$  à des facettes  $\{11-20\}$ . Lorsque le diamètre des NFs fautés devient, avec la croissance radiale, supérieur à un diamètre critique  $D_{CF}$ , voisin d'une centaine de nm, c'est l'ensemble des facettes qui basculent en  $\{11-20\}$  sur toute la longueur du segment de NF considéré.

L'étude des propriétés optiques des NFs d'InP/Si a tout d'abord démontré la très bonne qualité optoélectronique de ces NFs d'InP. Ce résultat démontre à lui seul le très grand potentiel de la « technologie nanofils » pour intégrer des semiconducteurs III.V, et la fonction optoélectronique associée, sur un substrat de silicium. Nous avons ensuite montré que les spectres de PL étaient fortement dépendants de la qualité cristalline des NFs, en particulier de la densité des séquences cubiques présentes en leur sein. Un spectre constitué d'un pic relativement fin (largeur à mi-hauteur de 20 meV à 14K) a ainsi été obtenu avec un rapport V/III de 19 dont nous avons vu par microscopie TEM qu'il conduisait à des NFs d'InP (aiguille et crayon) exempts de séquences cubiques.

Enfin, en fabriquant des NFs d'InP avec des temps de croissance très courts pour éviter la croissance radiale, un confinement quantique relativement grand de 0,1 eV a été mesuré dans des NFs d'InP de 12 nm de diamètre moyen.

Un des objectifs visés n'était cependant pas atteint avec ces résultats, à savoir la verticalité des NFs d'InP sur un substrat de Si(001). C'est l'objectif de l'étude que nous allons présenter dans le chapitre 3.

- <sup>1</sup> K. Hiruma, M. Yazawa, T. Katsuyama, K. Ogawa, K. Haraguchi, M. Koguchi, H. Kakibayashi, *J. Appl. Phys.*, 77, 447 (1995).
- <sup>2</sup> B. Ressel, K. C. Prince and S. Heun, *J. Appl. Phys.*, 93, 3886 (2003).
- <sup>3</sup> T. Goislard de Monsabert. *Couches de Nanotubes et Filaments de Carbone pour l'Emission Froide d'électrons - Intégration Aux écrans Plats à émission de Champ*. Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2006.
- <sup>4</sup> D. J. Srolovitz and M. G. Goldiner, *Journal of Metals*, 47, 3136 (1995).
- <sup>5</sup> D. J. Srolovitz and S. A. Safran, *J. Appl. Phys.*, 60, 247254 (1986).
- <sup>6</sup> W. Mullins, *J. Appl. Phys.*, 28, 333339 (1957).
- <sup>7</sup> A. L. Roest, M. A. Verheijen, O. Wunnicke, S. Serafin, H. Wondergem and E. Bakkers, *Nanotechnology*, 17, S271 (2006).
- <sup>8</sup> S. A. Fortuna and Xiuling Li, *Semicond. Sci. Technol.*, 25, 024005 (2010).
- <sup>9</sup> L. C. Chuang, M. Moewe, C. Chase, N. P. Kobayashi, C. Chang-Hasnain and S. Crankshaw, *Appl. Phys. Lett.*, 90, 043115 (2007).
- <sup>10</sup> U. Krishnamachari, M. Borgstrom, B. J. Ohlsson, N. Panev, L. Samuelson, W. Seifert, M. W. Larsson and L. R. Wallenberg, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 11 (2004).
- <sup>11</sup> J. C. Harmand, M. Tchernycheva, G. Patriarche, L. Travers, F. Glas and G. Cirlin, *J. Cryst. Growth*, 301, 853 (2007).
- <sup>12</sup> J. M. Blakely and K. A. Jackson, *J. Chem. Phys.*, 37, 428 (1962).
- <sup>13</sup> V. G. Dubrovskii and N. V. Sibirev, *Phys. Rev. E*, 70, 031604 (2004).
- <sup>14</sup> V. G. Dubrovskii, N. V. Sibirev, J. C. Harmand and F. Glas, *Phys Rev B*, 78, 235301 (2008).
- <sup>15</sup> M. Tchernycheva, L. Travers, G. Patriarche, J. C. Harmand and G.E. Cirlin, *J. Appl. Phys.*, 102, 094313 (2007).
- <sup>16</sup> L. H. G. Tizei, T. Chiamonte, D. Ugarte and M. A. Cotta, *Nanotechnology*, 20, 275604 (2009).
- <sup>17</sup> M. C. Plante and R. R. LaPierre, *J. Appl. Phys.*, 105, 114304 (2009).
- <sup>18</sup> J. C. Harmand, F. Glas and G. Patriarche, *Phys. Rev. B*, 81, 235436 (2010).

- <sup>19</sup> J. Johansson, L. S. Karlsson, K. A. Dick, J. Bolinsson, B. A. Wacaser, K. Deppert, L. Samuelson, *J. Cryst. Growth*, 310, 5102 (2008).
- <sup>20</sup> S. Paiman, Q. Gao, H. H. Tan, C. Jagadish, K. Pemasiri, M. Montazeri, H. E. Jackson, L. M. Smith, J. M. Yarrison-Rice, X. Zhang and J. Zou, *Nanotechnology*, 20, 225606 (2009).
- <sup>21</sup> T. Akiyama, K. Sano, K. Nakamura and T. Ito, *Jpn. J. of Appl. Phys.*, 45, L275 (2006).
- <sup>22</sup> M. Galicka, M. Bułkoła, R. Buczko and P. Kacman, *J. Phys. Condens. Matter*, 20, 454226 (2008).
- <sup>23</sup> M. Moewe, L. C. Chuang, V. G. Dubrovskii and C. C-Hasnain, *J. Appl. Phys.*, 104, 044313 (2008).
- <sup>24</sup> F. Glas, J. C. Harmand and G. Patriarche, *Phys. Rev. Letters*, 99, 146101 (2007).
- <sup>25</sup> P. Mohan, J. Motohisa and T. Fukui, *Nanotechnology*, 16, 2903 (2005).
- <sup>26</sup> J. Bao, D. C. Bell, F. Capasso, J. B. Wagner, T. Mårtensson, J. Trägårdh and L. Samuelson, *Nano Letters*, 8, 836 (2008).
- <sup>27</sup> S. Crankshaw, S. Reitzenstein, L. C. Chuang, M. Moewe, S. Münch, C. Böckler, A. Forchel and C. Chang-Hasnain, *Physical Review B*, 77, 245325 (2008).
- <sup>28</sup> J.M. Jancu, K. Gauthron, L. Largeau, G. Patriarche, J.C. Harmand and P. Voisin, *Appl. Phys. Lett.*, 97, 041910 (2010).
- <sup>29</sup> N. Chauvin et al, soumis à *Appl. Phys. Lett.*, (2010).
- <sup>30</sup> M. Leroux, N. Grandjean, B. Beaumont, G. Nataf, F. Semond, J. Massies and P. Gibart, *J. Appl. Phys.*, 86, 3721 (1999).
- <sup>31</sup> S. Perera, K. Pemasiri, M. A. Fickenscher, H. E. Jackson, L. M. Smith, J. Yarrison-Rice, S. Paiman, Q. Gao, H. H. Tan and C. Jagadish, *Appl. Phys. Lett.*, 97, 023106 (2010).
- <sup>32</sup> L. Gao, R. L. Woo, B. Liang, M. Pozuelo, S. Prikhodko, M. Jackson, N. Goel, M. K. Hudait, D. L. Huffaker, M. S. Goorsky, S. Kodambaka and R. F. Hicks, *Nano Letters*, 9, 2223 (2009).
- <sup>33</sup> N. P. Kobayashi, S.Y. Wang, C. Santori and R. S. Williams, *Applied Physics*, A 85, 1 (2006).
- <sup>34</sup> S. Reitzenstein, S. Münch, C. Hofmann, A. Forchel, S. Crankshaw, L. C. Chuang, M. Moewe and C. Chang-Hasnain, *Appl. Phys. Lett.*, 91, 091103 (2007).
- <sup>35</sup> S. Münch, S. Reitzenstein, M. Borgström, C. Thelander, L. Samuelson, L. Worschech and A. Forchel, *Nanotechnology*, 21, 105711 (2010).

<sup>36</sup> N. Akopian, G. Patriarche, L. Liu, J.C. Harmand and V. Zwiller, *Nano Lett.*, 10, 1198 (2010).

<sup>37</sup> L. M. Smith, H. E. Jackson, J. M. Yarrison-Rice and C. Jagadish, *Semicond. Sci. Technol.*, 25, 024010 (2010).



## Chapitre III : Verticalité des NFs d'InP sur Si(001).

### Sommaire

I	Introduction .....	141
II	Origine des directions de croissance des nanofils .....	142
III	Composition du catalyseur .....	144
III.1	Rappel.....	144
III.2	Résultats expérimentaux .....	145
III.2.1	Sur Si(111) .....	146
III.2.2	Sur Si(001) .....	148
IV	Croissance VLS de NFs InP sur SrTiO <sub>3</sub> (STO) .....	149
IV.1	Introduction - Principe .....	149
IV.2	Croissance de NFs d'InP / STO .....	150
IV.2.1	Avec Au comme catalyseur.....	150
IV.2.1.1	Démouillage de Au sur STO .....	150
IV.2.1.2	Croissance de NFs d'InP sur Au/STO.....	152
a)	Influence de Tc .....	152
b)	Influence de la PEF de Phosphore.....	154
IV.2.2	Avec Au-In comme catalyseur.....	155
IV.2.2.1	Démouillage de Au-In sur STO .....	155
IV.2.2.2	Croissance de NFs d'InP sur Au-In/STO.....	156
IV.2.3	Avec Au-In comme catalyseur et démouillage sous flux d'indium.....	157
IV.2.3.1	Démouillage sous flux d'indium.....	157
IV.2.3.2	Croissance des NFs d'InP sur Au-In/STO démouillé sous un flux d'In .....	158
IV.3	Propriétés structurales des NFs d'InP / STO.....	159
IV.3.1	Figure de pôle et directions de croissance.....	159
IV.3.2	Discussion - Interprétation .....	162
IV.3.3	Propriétés structurales par microscopie TEM .....	163
IV.4	Conclusion.....	171
V	Conclusion.....	172



## I Introduction

Au delà de l'aspect fondamental de l'étude de la croissance et des propriétés des NFs III-V, ces nanostructures présentent un réel potentiel d'applications dans différents domaines (électronique, optoélectronique, photonique, photovoltaïque). Pour une utilisation d'une population de NFs, il reste un obstacle de taille qui consiste à maîtriser leur direction de croissance vis-à-vis du substrat. En particulier, il apparaît pertinent de les faire croître verticalement par rapport au substrat pour faciliter bon nombre des technologies nécessaires à leur intégration.

A titre d'exemple, on peut citer la réalisation de cellules photovoltaïques ou de diodes électroluminescentes pour lesquelles les NFs doivent être encapsulés et contactés par leurs sommets, comme représenté schématiquement sur la Figure 1. Ces deux étapes technologiques d'intégration deviennent plus complexes si les NFs sont inclinés.

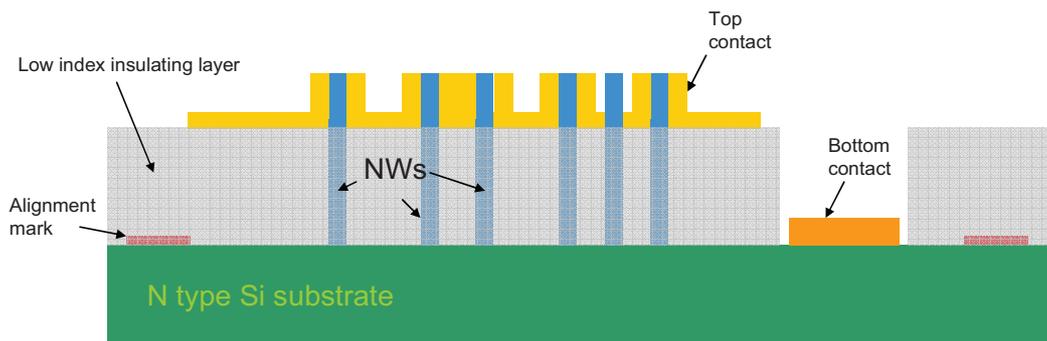


Figure 99 : Schéma d'une structure LED à base de NFs à jonction p-n cœur-coquille illustrant la technologie à mettre en œuvre pour contacter ces NFs (L. Grenouillet-DOPT-CEA-LETI).

Comme deuxième exemple, on peut citer la croissance elle-même de NFs à hétérostructures cœur-coquille qui va nécessiter une étape de croissance latérale. Cette croissance peut être fortement influencée par la direction de croissance des NFs. Nous avons vu dans le Chapitre 2 que les NFs aiguille qui sont inclinés suivant les directions  $\langle 111 \rangle$  du substrat de Si(001), conduisaient à une croissance latérale asymétrique car plus importante sur les facettes exposées directement au flux d'atomes (Figure 100-a). Les hétérostructures radiales réalisées par VLS-EJM ne seront donc symétriques que pour des NFs verticaux (Figure 100-b).

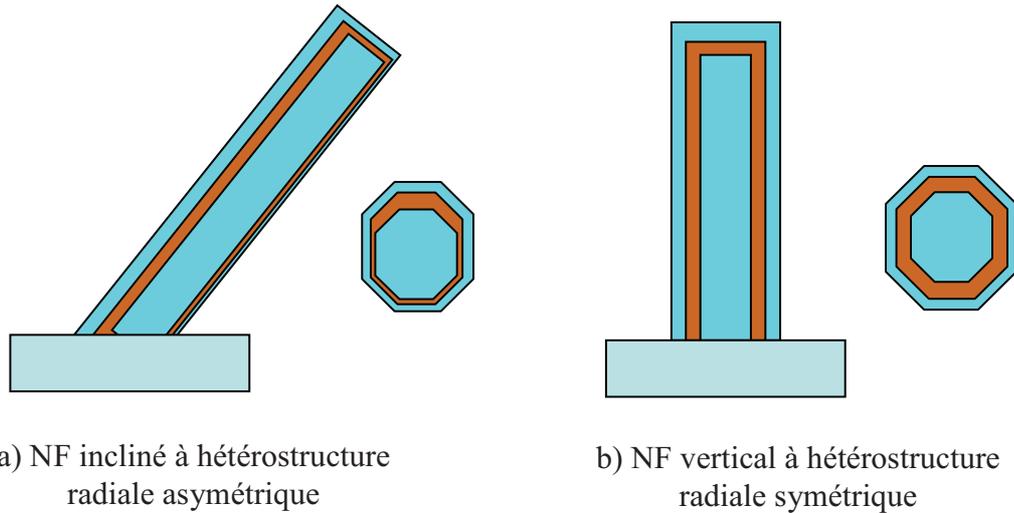


Figure 100 : Représentation schématique de NFs à hétérostructures radiales obtenues pour des NFs inclinés et des NFs verticaux.

La croissance des NFs verticaux est donc un objectif important à atteindre. C'est parce qu'il est possible et relativement facile de faire croître des NFs verticaux sur des substrats orientés (111), que ces derniers sont souvent utilisés pour la technologie nanofils. Ce ne sont cependant pas les substrats standard de la microélectronique. C'est ainsi que l'obtention de NFs verticaux sur les substrats standard orientés (001) peut être un verrou majeur à surmonter pour le développement de la technologie nanofils.

L'objectif de ce travail expérimental a été de proposer des voies, pour l'une d'entre elles originale, pour lever ce verrou et obtenir des NFs verticaux sur des substrats de Si(001). On rappellera d'abord l'origine possible des directions de croissances observées pour les NFs sur substrats orientés (001) et (111). On montrera ensuite une des solutions proposées dans la littérature pour permettre la verticalité sur substrat (001). Pour finir on présentera les solutions et les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette thèse.

## II Origine des directions de croissance des nanofils

Nous avons vu précédemment que l'inclinaison des NFs sur les surfaces (001) ou (111) était expliquée par les directions de croissance privilégiées que sont les directions  $\langle 111 \rangle$  du substrat cubique (Figure 101).

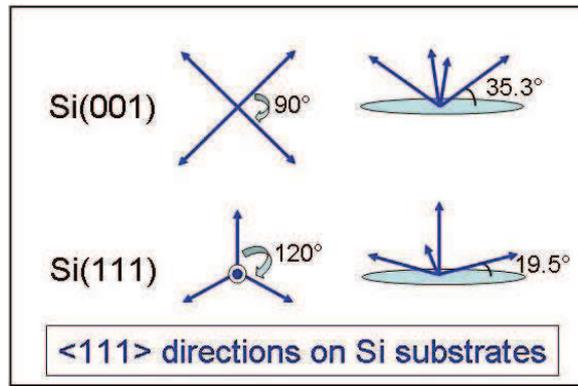


Figure 101 : Directions de croissance <111> privilégiées des NFs sur les surfaces (001) et (111).

L'explication la plus acceptée sur l'origine de ces directions privilégiées est que celles-ci étaient initiées par les plans (111) du substrat. C'est la révélation des facettes {111} entre la goutte du catalyseur et le substrat qui permettra à ces facettes d'initier la direction de croissance des NFs<sup>3,4</sup>.

Une autre explication est issue des travaux de Katsuhiko et al<sup>1</sup> qui ont observé les mêmes directions de croissance pour des NFs d'InAs produits par croissance sélective et qui ne nécessite donc pas de catalyseur. Ils ont montré que l'on pouvait cependant obtenir des NFs inclinés sur la surface Si(111). Ils expliquent ces directions de croissance par la configuration atomique de l'interface entre le Si(111) avec les NFs. Ils expliquent que, en fonction de la terminaison de la surface de Si ( $\text{Si}^+$  ou  $\text{Si}^{3+}$ ) et en fonction du premier plan des NFs d'InAs (plan Indium ou plan As), on pouvait obtenir soit des NFs verticaux soit des NFs inclinés à 19° de la surface (Figure 102).

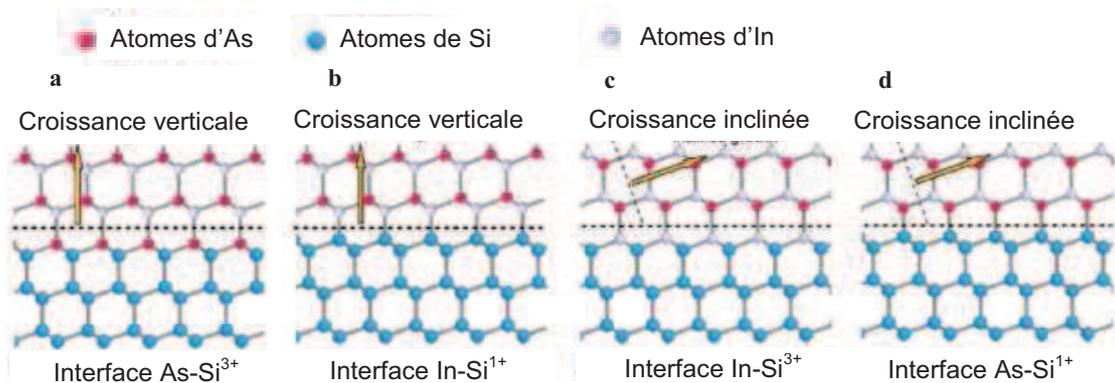


Figure 102 : Schéma explicatif des directions de croissance des NFs d'InAs sur Si (111) mettant en jeu la nature de l'interface<sup>1</sup>.

Dans les cas a) et c) où la surface de Si est terminée  $\text{Si}^{3+}$ , si le premier plan d'InAs est un plan As, les NFs seront verticaux, alors que si c'est un plan In, les NFs seront inclinés. Pour les cas (b) et (d) où la terminaison de la surface est de type  $\text{Si}^+$ , les NFs seront verticaux si le premier plan est un plan In et inclinés si le premier plan est un plan As.

Pour revenir à l'explication liée aux plans  $\{111\}$  révélés par le démouillage, on peut noter que pour les substrats orientés (111), une des quatre directions  $\langle 111 \rangle$  est perpendiculaire au substrat. Pour obtenir des NFs verticaux sur des substrats (111), l'objectif sera dans ce cas de trouver les conditions qui favorisent cette direction de croissance, par exemple en augmentant le rapport  $V/III^2$ . Pour les substrats orientés (001), il n'y a pas de direction  $\langle 111 \rangle$  perpendiculaire au substrat. Pour obtenir des NFs verticaux sur des substrats (001), il faudra éviter la réaction entre le catalyseur et le substrat qui semble être à l'origine de l'inclinaison des NFs. Dans le cas de l'or sur substrat Si, c'est donc la réaction entre l'or et le silicium qu'il faudrait éviter.

Deux voies sont donc proposées pour atteindre notre objectif sur substrat Si(001): une première voie qui consistera à contrôler la composition du catalyseur et une seconde voie, plus originale, fondée sur les propriétés spécifiques des interfaces semiconducteur-oxyde<sup>11,12,13</sup> et qui consiste à faire croître les NFs sur une couche tampon d'oxyde pérovskite  $\text{SrTiO}_3$ . Nous allons maintenant présenter les résultats obtenus avec ces deux voies.

### III Composition du catalyseur

#### III.1 Rappel

U. Krishnamachari et al<sup>3</sup> pour des NFs d'InP sur un substrat d'InP(001) puis Aarnoud L. Roest et al<sup>4</sup> pour des NFs III-V sur un substrat Si(111) ont interprété les directions de croissance des NFs produits par croissance VLS avec l'or comme catalyseur, de la façon suivante : sur les deux types d'orientation (001) et (111), la réaction entre l'or et le substrat qui se produit au cours du démouillage révèle les facettes  $\{111\}$  du substrat par formation de l'eutectique Au-Si ou Au-In. La direction de croissance des NFs est donc initiée par ces facettes, pour conduire aux quatre directions préférentielles de croissance correspondantes aux directions  $[111]$  du substrat.

Une solution proposée pour contourner ce problème a été d'éviter cette réaction en modifiant les conditions du démouillage. Steven T Boles et al<sup>5</sup> ont montré que le démouillage de l'or sous flux d'Indium permettait de limiter la réaction de l'or avec le Si(111) comme montré sur la Figure 103.

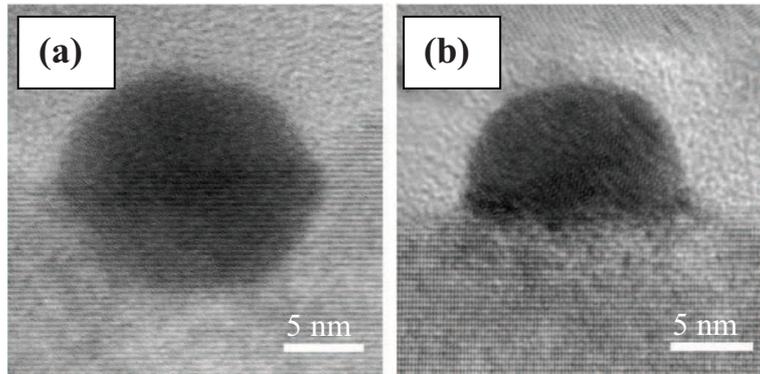


Figure 103 : Images TEM de goutte d'or sur un substrat de Si(111) : (a) après un simple démouillage et (b) après un démouillage sous flux d'Indium<sup>5</sup>.

La Figure 103-b montre qu'après le démouillage sous flux d'Indium, l'interface entre l'or et le Si est relativement abrupte et que les 3 plans (111) hors du plan de surface ne sont pas révélés. Les NFs d'InP qui ont crûs après ce démouillage sont majoritairement verticaux. Le même type de résultat a été obtenu par U. Krishnamachari et al<sup>3</sup> pour les NFs d'InP sur des substrats d'InP(001) en limitant la température et le temps de démouillage.

## III.2 Résultats expérimentaux

Pour favoriser les NFs verticaux sur Si(001) et Si(111), nous avons donc aussi essayé de limiter la réaction entre l'or et le substrat de Si pendant le démouillage. Pour cela nous avons intercalé une fine couche d'In d'épaisseur voisine du nanomètre entre la couche d'or et le Si.

L'indium est liquide à 156°C et le diagramme de phase Au-In possède un point eutectique à 425°C<sup>6</sup>. Avec ces propriétés, on peut espérer favoriser la réaction de l'or avec l'indium et donc former des billes de composition Au-In et éviter la réaction de l'or avec le Si. On peut noter également que l'In ne réagit pas avec le Si. On peut aussi noter que l'eutectique entre l'or et le Si est situé à plus basse température (369°C) que l'eutectique Au-In et qu'il sera peut-être difficile de supprimer complètement la réaction de l'or avec le Si avec l'ajout de la couche d'In.

### III.2.1 Sur Si(111)

Pour montrer l'effet de la couche d'In sur l'orientation des NFs, nous avons déposé une couche d'environ 1nm d'or et une double couche Au/In d'épaisseur respective d'environ 1nm et 1.5 nm sur des substrats de Si(111) qui ont été préalablement traités chimiquement. Le traitement thermique de démouillage a été réalisé à 700°C pendant 15 min dans la chambre de croissance.

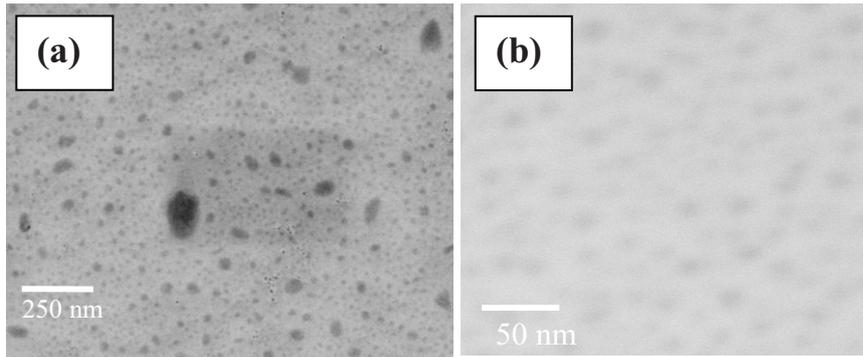


Figure 104 : Images MEB du démouillage sur Si(111) de : (a) 1 nm Au et (b) 1 nm Au/1,5 nm In à 700°C pendant 15 mn.

On peut observer sur la Figure 104 que le démouillage de la double couche Au-In (Figure 104.b) permet d'obtenir des gouttes plus homogènes en taille et de forme plus circulaire que celles obtenues avec la couche d'or seule (Figure 104.a). Suite au démouillage, une croissance de NFs d'InP a été réalisée dans des conditions standard ( $T_C = 380^\circ\text{C}$ , rapport V/III=14) sur ces deux substrats (Figure 105).

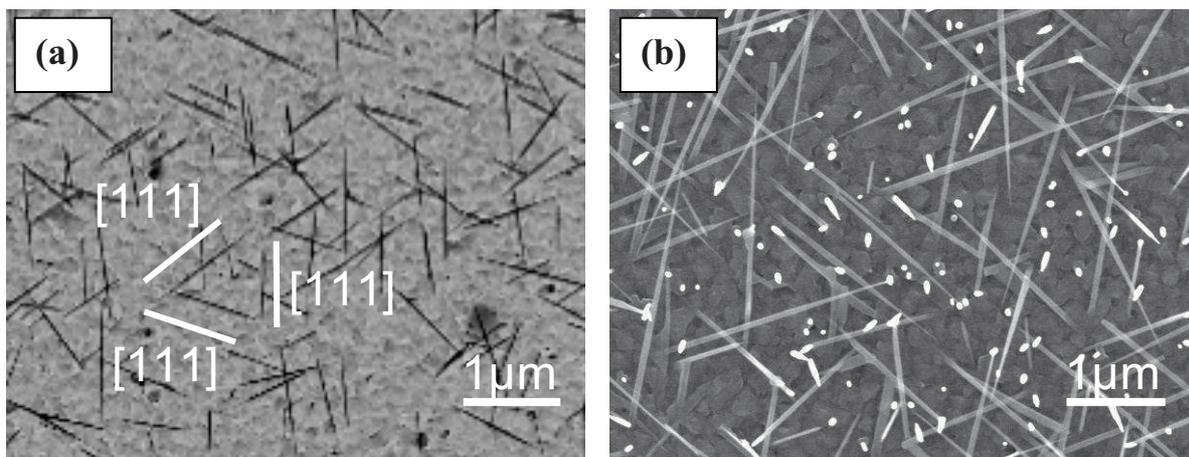


Figure 105 : Images MEB de NFs d'InP crus sur Si(111) après démouillage de : (a) 1 nm Au et (b) 1 nm Au/1,5 nm In.

Sur l'image de la Figure 105.a, tous les NFs sont inclinés tandis que sur l'image de la Figure 105.b on observe des taches brillantes qui correspondent aux NFs verticaux. En utilisant la couche intermédiaire d'In on obtient environ 60% de NFs verticaux à comparer à une fraction inférieure à 10% sans In. Pour augmenter encore le pourcentage des NFs verticaux, nous avons modifié les épaisseurs respectives de la couche d'or et d'In. Le meilleur résultat a été obtenu avec les épaisseurs de 0.6 nm d'or et de 1.5 nm d'In avec lesquelles 90% des NFs sont verticaux (Figure 106).

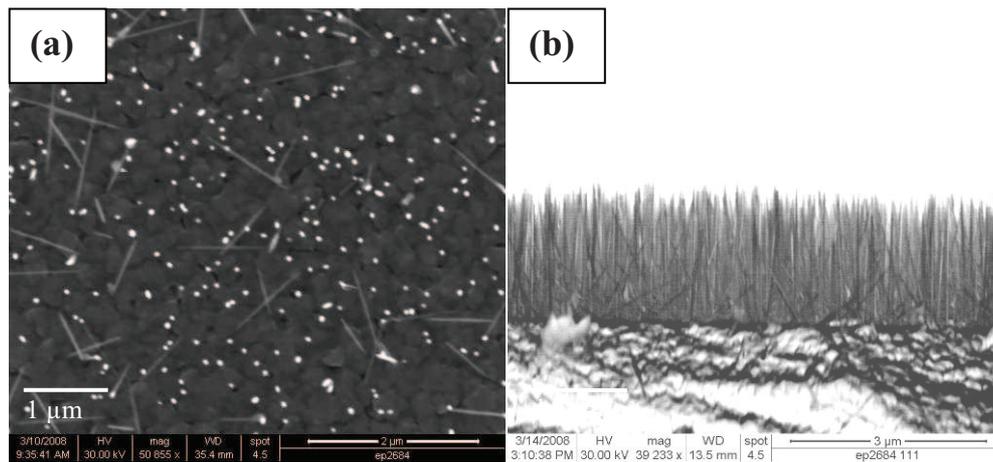


Figure 106 : Images MEB : (a) vue de dessus et (b) vue de coté de NFs d'InP crus sur Si (111) après le démouillage d'une double couche de 0,6 nm Au/1,5 nm In.

La réduction de l'épaisseur du film d'or et l'utilisation de la couche intermédiaire d'In déposée avant le démouillage permettent ainsi de limiter fortement la réaction entre l'or et le substrat de Si et donc de favoriser l'orientation verticale des NFs d'InP.

A ce stade, il était raisonnable de se demander si la couche d'or ne pouvait pas être complètement supprimée pour réaliser une croissance VLS auto-catalysée par le seul métal indium, tel que cela a déjà été démontré pour des NFs de GaAs/GaAs(111) obtenus par EJM<sup>7</sup>, pour des NFs d'InP/InP(111) par MOCVD<sup>8</sup> ou même plus récemment pour des NFs d'InP/Si(111) par MOCVD<sup>2</sup>. Des essais ont donc été réalisés dans ce sens. La Figure 107 montre le résultat d'une croissance de NFs d'InP réalisée sur un substrat de Si(111) sur laquelle des gouttes d'In avaient été formées préalablement dans le réacteur d'épitaxie par une exposition de 5 s du substrat de Si(111) à un flux d'In à 350°C.

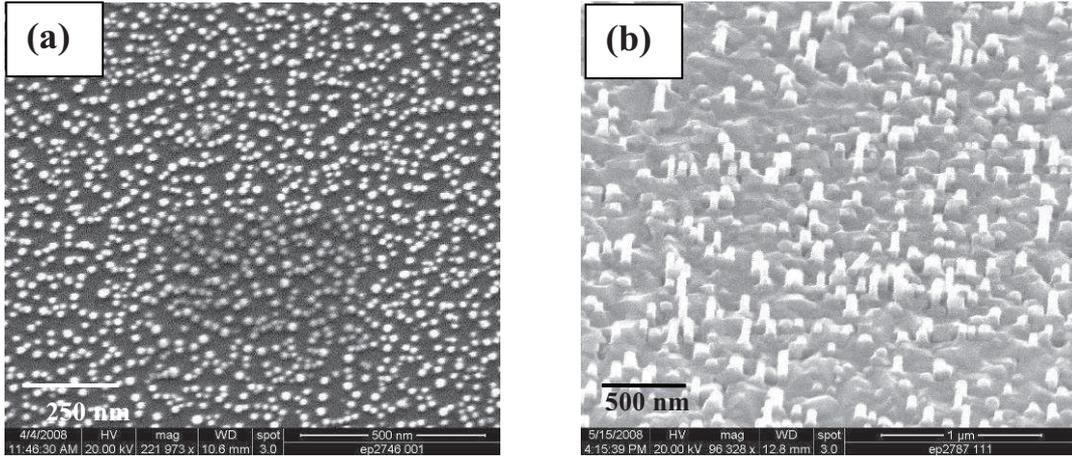


Figure 107 : Images MEB : (a) gouttes d'In sur une surface de Si(111) et b) de NFs d'InP crus sur les gouttes d'In.

Bien que la densité de NFs soit relativement faible, on peut cependant observer que tous les NFs sont verticaux. Pour être complet, il faut cependant noter que l'échantillon avec les gouttes d'In a été sorti à l'air, désoxydé dans une solution HF puis réintroduit dans le réacteur pour la croissance des NFs. Comme cela a déjà été mentionné<sup>7</sup>, et sans que cela soit complètement bien compris, il semble en effet nécessaire qu'une couche d'oxyde soit présente en surface pour que la croissance auto-catalysée puisse avoir lieu.

### III.2.2 Sur Si(001)

Sur la base de notre expérience sur Si(111), les mêmes essais de diminution de l'épaisseur de la couche d'or, voire de sa suppression en utilisant des gouttes d'indium, ont été réalisés sur Si(001). Il est apparu que cette méthode restait inefficace sur les substrats de Si(001). Avec les gouttes d'In, la croissance de NFs d'InP est ainsi apparue impossible (avec les quelques essais réalisés) sur Si(001).

Notre objectif principal étant l'obtention de NFs d'InP verticaux sur Si(001), nous avons donc développé une autre stratégie pour atteindre ce but : la croissance VLS de NFs sur une couche tampon d'oxyde pérovskite SrTiO<sub>3</sub> épitaxiée sur Si(001).

## IV Croissance VLS de NFs InP sur SrTiO<sub>3</sub> (STO)

### IV.1 Introduction - Principe

La solution proposée pour faire croître des NFs III-V verticaux sur Si(001) est d'utiliser une couche tampon d'oxyde pérovskite SrTiO<sub>3</sub> (STO) de quelques nanomètres, épitaxiée sur le substrat de Si(001), tel que représenté schématiquement sur la Figure 108.

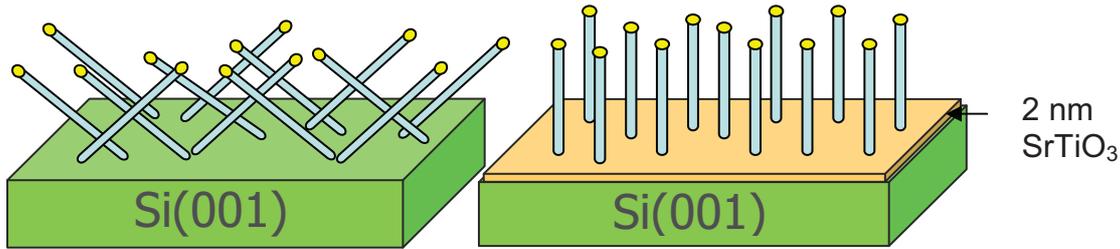


Figure 108 : Représentation schématique de la solution proposée pour obtenir des NFs d'InP verticaux sur Si(001).

L'idée d'utiliser une couche tampon de STO pour favoriser la croissance verticale de NFs III-V sur Si(001) est inspirée de travaux récents menés à l'INL sur l'intégration de semiconducteurs III-V sur Si via une telle couche de STO épitaxiée sur Si(001)<sup>9,10</sup> et des propriétés spécifiques de l'interface III-V/oxyde pérovskite<sup>11,12,13</sup>. Ces travaux ont en effet abouti à des avancées majeures dans la compréhension du mécanisme de croissance et de relaxation des matériaux III-V, en particulier InP, sur l'oxyde pérovskite STO. La Figure 109 montre ainsi le savoir-faire INL en terme croissance d'une couche de STO sur Si(001) et des propriétés spécifiques de la croissance de l'InP sur cet oxyde en fonction de la température de croissance. Une des propriétés qui peut ainsi être utilisée pour notre objectif concerne l'orientation cristalline que peut avoir l'InP sur STO(001) en fonction de la température de croissance  $T_C$ . Si  $T_C$  est supérieure à 400°C, l'InP prend une orientation (001) (Figure 109-a) alors que si  $T_C$  est inférieure à 400°C, l'InP prend une orientation (111) (Figure 109-b).

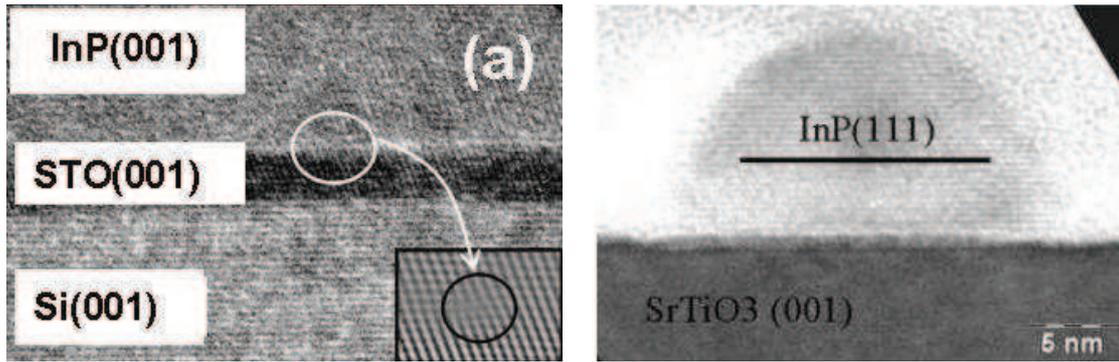


Figure 109 : Images TEM illustrant l'orientation cristalline de l'InP sur l'oxyde STO(001) en fonction de la température de croissance : a)  $T_c > 400^\circ\text{C}$ , b)  $T_c < 400^\circ\text{C}$ .

Dans ce dernier cas, la direction [111] de l'InP est donc perpendiculaire à la surface de STO(001). C'est cette relation d'épitaxie qui nous a amené à penser qu'elle permettrait de faire croître des NFs d'InP perpendiculaires à la surface du STO(001) et donc perpendiculaires à la surface de Si(001).

Une autre caractéristique des systèmes III-V/oxyde pérovskite concerne la propriété spécifique de son interface à relaxer les contraintes<sup>11</sup>. Cet effet dit de « compliance » est caractéristique des systèmes à forte énergie d'interface, comme le cas des systèmes semi-conducteur/oxyde. Dans ce cas, les contraintes sont intégralement accommodées par la formation d'un réseau dislocations confinées à l'interface et le matériau déposé est alors quasiment exempt de défauts étendus dits traversants. Pour ce qui est du cas des NFs désaccordés en maille avec le substrat, ce mode de relaxation pourrait permettre de s'affranchir des limites du diamètre critique<sup>14</sup> et donc de faire croître des NFs aussi larges que souhaité sans faire appel à la croissance latérale et en garantissant leur qualité structurale.

C'est sur la base de ces différentes idées que nous avons démarré une étude sur la croissance VLS de NFs d'InP sur substrat de STO(001).

## IV.2 Croissance de NFs d'InP / STO

### IV.2.1 Avec Au comme catalyseur

#### IV.2.1.1 Démouillage de Au sur STO

Comme pour les substrats de Si, les substrats de STO sont traités chimiquement avant le dépôt d'or avec une solution chimique commerciale BOE (buffered oxide etch) diluée à

10%, pendant 30 secondes. Ils sont ensuite rincés à l'eau dé-ionisée. Le dépôt d'or est réalisé dans les mêmes conditions décrites dans le chapitre 2. Les conditions de démouillage sous UHV sont par contre différentes de celles réalisées sur des substrats de Si. En effet, alors que la réaction de l'or avec le Si permet la formation d'un alliage eutectique liquide à 700°C qui aide au démouillage, sur STO, il n'y a pas de réaction notable pour former un eutectique avec les éléments du substrat tels que le Sr ou le Ti. On peut donc penser que le substrat est chimiquement inerte et que l'or reste à l'état solide. Le « démouillage » nécessite donc plus d'énergie thermique et de temps pour se réaliser.

La Figure 110 montre une image MEB du résultat d'un démouillage de 1 nm d'or sur STO effectué à 800°C pendant 15 min.

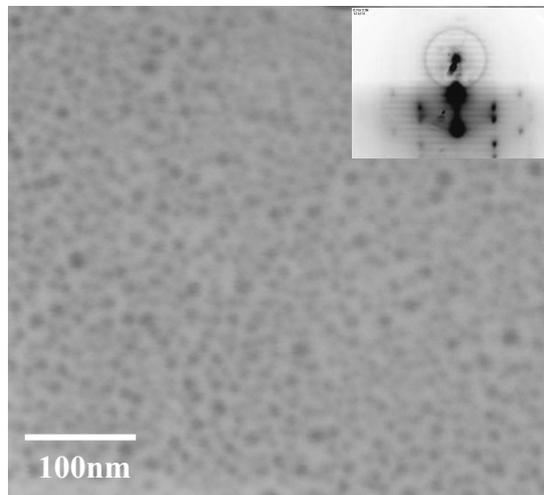


Figure 110 : Image MEB du « démouillage » à 800°C de 1 nm d'or sur le substrat de STO(001) et diagramme RHEED correspondant.

Malgré la température élevée du traitement thermique utilisée pour le « démouillage », les particules d'or ont un diamètre de  $10 \pm 5$  nm et une densité voisine de  $1 \times 10^{11}$  /cm<sup>2</sup>. Le diagramme RHEED correspondant au démouillage, inséré dans Figure 110, nous indique que les particules d'or sont solides. L'indexation des taches de diffraction de ce cliché s'est révélée impossible dans la mesure où les distances inter-plan mesurées ne correspondent à aucune phase référencée dans la littérature. La composition de ces particules reste donc inconnue et on considère qu'elles sont constituées d'or seul. Nous verrons par la suite que le catalyseur à l'état solide pose des difficultés pour assurer la nucléation et la croissance des NFs.

## IV.2.1.2 Croissance de NFs d'InP sur Au/STO

Nous présentons maintenant les résultats des croissances de NFs d'InP sur les substrats de STO effectuées après le démouillage d'un film d'or. Avant chaque croissance le substrat subit un traitement chimique avec la solution BOE avant d'être réintroduit dans la chambre d'épitaxie. Il est aussi traité thermiquement à 550°C pendant une minute. De façon similaire à ce qui a été fait sur le substrat de Si, nous avons étudié l'influence des paramètres de croissance.

**a) Influence de  $T_c$** 

Pour l'étude de l'influence de la température de croissance, nous avons utilisé une PEF d'In de  $7,5 \times 10^{-7}$  torr pour obtenir une vitesse de croissance des NFs de 200 nm/mn et une PEF de phosphore de  $10^{-5}$  torr pour avoir un rapport V/III de 14. Le temps de croissance était de 10 mn. La Figure 111 montre les images MEB des NFs d'InP obtenus respectivement à 340, 380 et 420°C.

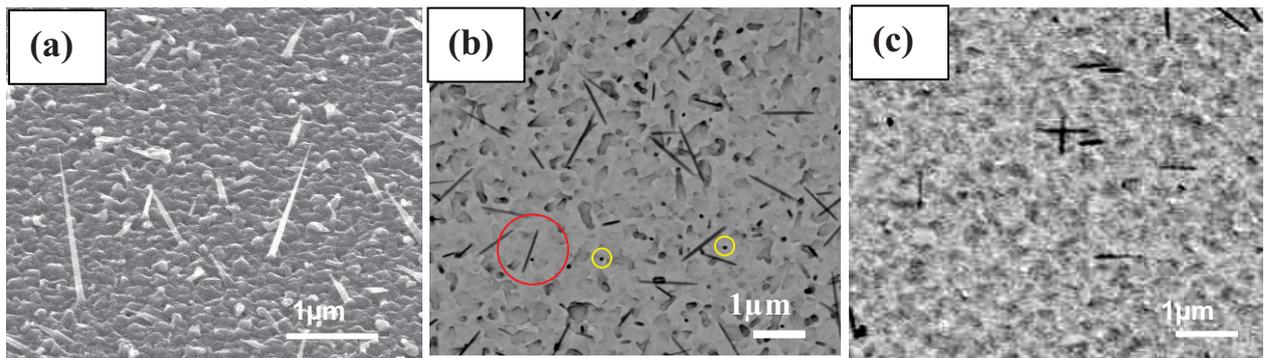


Figure 111 : Images MEB de NFs d'InP crus sur STO(001) à : a) 340°C, b) 380°C et c) 420°C.

La première information est qu'il est possible de faire croître des NFs d'InP sur substrat STO par croissance VLS. Cependant, on observe que, quelle que soit la température de croissance, la densité des NFs est relativement faible ( $10^7$  à  $10^8$  NFs/cm<sup>2</sup>) et ceci malgré la forte densité de particules de catalyseur ( $\sim 10^{11}$  NFs/cm<sup>2</sup>). L'évolution de la densité de NFs avec la température de croissance est présentée sur la Figure 112-a.

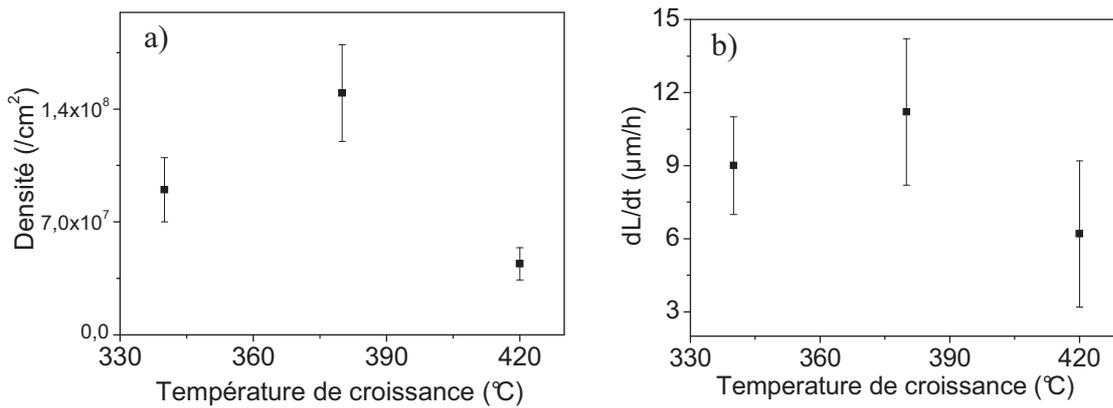


Figure 112 : a) Evolutions : a) de la densité et b) de la vitesse de croissance axiale des NFs d'InP sur STO(001) en fonction de la température de croissance.

Comme pour les NFs sur substrat de Si, la densité des NFs passe par un maximum à 380°C. La faible densité de ces NFs est très certainement due à l'état solide du catalyseur qui rend difficile l'incorporation et la sursaturation en indium des particules et donc retarde le départ de la croissance des NFs. Les particules du catalyseur peuvent alors être enterrées sous une couche « 2D/3D » d'InP qui croît sur le STO entre les NFs et devenir donc inopérantes pour la croissance VLS des NFs.

Sur la Figure 111-b, on peut aussi observer deux types de NFs :

1- des NFs (cerclés de rouge) inclinés et dont la direction de croissance est aléatoire, relativement longs et avec un diamètre de catalyseur voisin de 15-20 nm.

2- des NFs (cerclé de jaune) verticaux et dont la longueur n'a donc pu être mesurée, et qui semblent avoir un diamètre de catalyseur plus grand, voisin de 30-40 nm, et très supérieur au diamètre des particules du catalyseur.

Nous précisons la nature de ces deux types de NFs dans la suite de ce chapitre.

Concernant la vitesse de croissance axiale ( $dL/dt$ ) ( $L$  étant la longueur des nanofils et  $t$  le temps de croissance) des NFs inclinés, on peut noter qu'elle est similaire (Figure 112-b) à celle observée pour les NFs aiguille d'InP sur Si. Le maximum de la courbe est obtenu à 380°C pour une vitesse de croissance d'environ 12 μm/h, identique à celle obtenue sur Si avec les mêmes PEF d'indium et de phosphore. Nous en concluons que l'influence la température de croissance sur la vitesse de croissance axiale des NFs d'InP est la même sur le substrat de STO et sur le substrat Si. Pour la suite de l'étude nous avons conservé cette température de croissance de 380°C.

### b) Influence de la PEF de Phosphore

La Figure 113 montre que l'influence de la PEF de phosphore sur la vitesse de croissance axiale des NFs est similaire à ce nous avons observé sur le substrat de Si(001). On peut supposer qu'il en est de même pour l'influence de la PEF d'In (l'étude n'a cependant pas été faite).

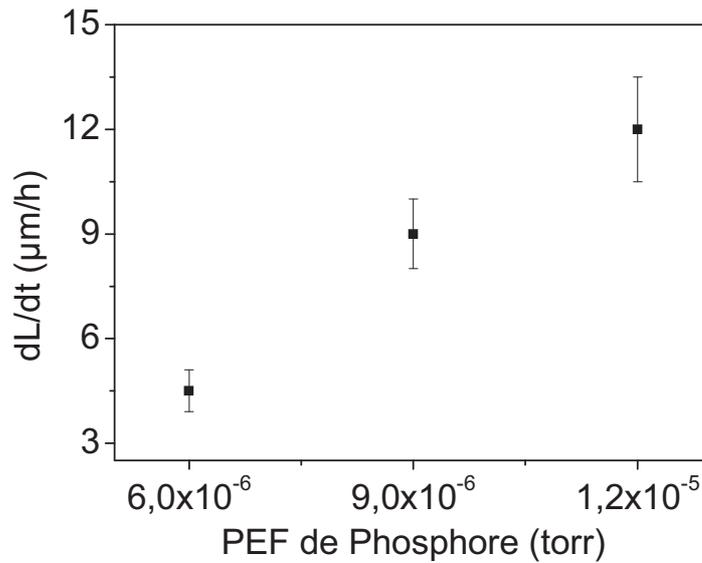


Figure 113 : Evolution de la vitesse de croissance axiale des NFs d'InP sur STO(001) en fonction de la PEF de Phosphore.

Le substrat de STO ne semble donc pas modifier la vitesse de croissance des NFs d'InP. Ce résultat est compréhensible dans la mesure où il a été démontré que la croissance des NFs est essentiellement alimentée par les facettes<sup>15</sup> et qu'à ce stade l'inclinaison des NFs sur STO est identique à celle observée sur Si.

De cette première partie de l'étude, on peut cependant dire que l'objectif initial d'obtenir des NFs verticaux sur STO n'est pas atteint et que, de plus, la densité des NFs est particulièrement faible. Nous pensons que ces deux points pouvaient s'expliquer par un démarrage retardé de la croissance des NFs lié à la nature solide du catalyseur. Afin d'obtenir un catalyseur liquide et faciliter la sursaturation en indium et donc la nucléation, nous avons donc opté pour une double couche d'indium et d'or, comme utilisé sur les substrats de Si.

## IV.2.2 Avec Au-In comme catalyseur

### IV.2.2.1 Démouillage de Au-In sur STO

Pour aller vers une phase liquide du catalyseur, nous avons cherché à former l'alliage Au-In. Nous savons que le diagramme de phase Au-In est similaire à celui d'Au-Si et qu'il présente lui aussi un eutectique à une température d'environ 425°C<sup>16</sup>. Nous avons donc introduit une couche d'indium (1 nm) entre la couche d'or (1 nm) et le substrat de STO. Afin de trouver, là aussi, les meilleures conditions de démouillage sous UHV et de contrôler le diamètre et la densité des particules de catalyseur, nous avons effectué une étude en fonction de la température et du temps de démouillage.

La Figure 114 présente les images MEB du démouillage d'une double couche Au-In d'environ 2 nm d'épaisseur à 750, 770 et 790°C pendant 15 mn.

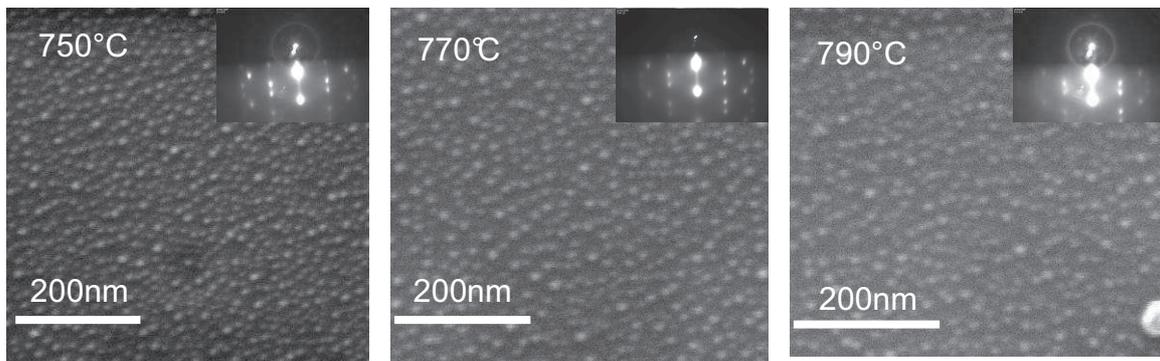


Figure 114 : Images MEB du démouillage de la double couche Au-In sur STO(001) à 750, 770 et 790°C. En insert, un diagramme RHEED correspondant.

On observe une faible influence de la température dans la gamme 750-790°C étudiée. La densité des particules diminue légèrement de  $2.5 \times 10^{11}$  particules/cm<sup>2</sup> pour le démouillage à 750°C à  $1 \times 10^{11}$  particules/cm<sup>2</sup> pour le démouillage à 790°C. Le diamètre moyen des particules passe de  $5 \pm 3$  nm à 750°C à  $8 \pm 5$  nm à 790°C.

La Figure 115 montre les images MEB des démouillages de la double couche Au-In effectués à 770°C pendant 15, 45 et 90 mn. On observe que les particules coalescent avec le temps, ce qui réduit leur densité de  $1.7 \times 10^{11}$  billes/cm<sup>2</sup> à  $1.5 \times 10^{10}$  billes/cm<sup>2</sup> et augmente leur diamètre moyen de  $8 \pm 5$  nm jusqu'à  $20 \pm 8$  nm, lorsque le temps de démouillage est augmenté de 15 mn à 90 mn.

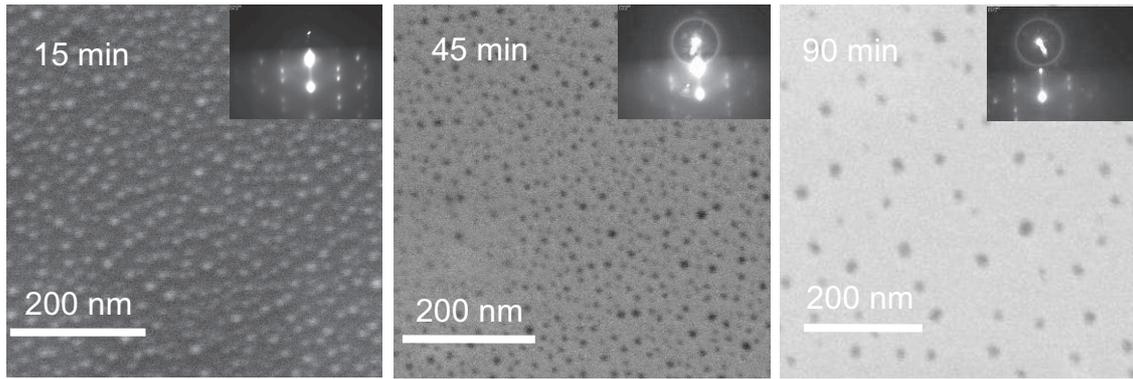


Figure 115 : Images MEB du démouillage de la double couche Au-In sur STO(001) à 770°C pendant : 15, 45 et 90 mn. En insert, un diagramme RHEED correspondant.

Bien que l'utilisation de la double couche In-Au semble légèrement améliorer le démouillage et conduire à de plus petites particules, le diagramme RHEED (voir en insert de la Figure 115) indique cependant que les particules sont toujours solides après le démouillage.

#### IV.2.2.2 Croissance de NFs d'InP sur Au-In/STO

La croissance des NFs d'InP a été effectuée un substrat de STO avec la double couche Au-In démouillée à 770°C pendant 15 mn. Le substrat démouillé est ensuite traité chimiquement avec la solution BOE et thermiquement pendant une minute à 550°C dans la chambre de croissance. La température de croissance est de 380°C. Les flux d'indium et de phosphore sont réglés pour obtenir une vitesse de croissance axiale d'environ 12 $\mu$ m/h et un rapport V/III de 10. L'image MEB de la croissance est montrée dans la Figure 116.a et comparée à celle qui avait été obtenue sur Si(001) (Figure 116-b). En insert sont présentés les diagrammes RHEED correspondants.

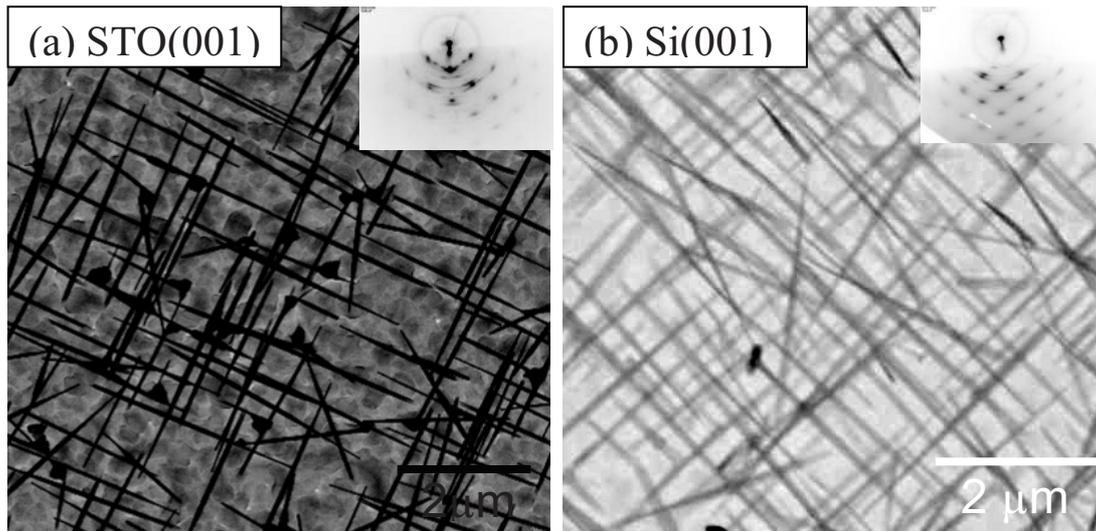


Figure 116 : Images MEB de NFs d'InP sur : (a) STO(001) et (b) Si(001). En insert, les diagrammes RHEED correspondants.

La densité des NFs est de  $4 \times 10^8 / \text{cm}^2$ , ce qui est supérieur à celle obtenue avec le démouillage de l'or seul et comparable à celle obtenue sur Si(001). Bien le catalyseur soit à l'état solide, on suppose que sa composition en In, même faible, ainsi que le plus petit diamètre des particules, facilitent la nucléation des NFs. Les NFs sont cependant tous inclinés et semblent donc croître suivant les quatre directions de croissance observées sur les surfaces orientées (001) (Figure 116-b). L'utilisation de la double couche de Au-In permet donc une augmentation de la densité des NFs d'InP mais ne permet pas d'obtenir des NFs verticaux.

L'état solide du catalyseur signifie que les particules formées sont encore trop pauvres en indium. Pour expliquer cette supposée faible composition en indium, on soupçonne que les températures élevées utilisées pour le démouillage entraînent l'évaporation et donc l'appauvrissement du catalyseur en indium. Afin de compenser l'indium évaporé, nous avons réalisé le démouillage de la double couche Au-In sous un flux d'indium.

### IV.2.3 Avec Au-In comme catalyseur et démouillage sous flux d'indium

#### IV.2.3.1 Démouillage sous flux d'indium

Le démouillage de la double couche Au-In a été réalisé à  $770^\circ\text{C}$  pendant 15 mn, sous une PEF d'In de  $1,6 \times 10^{-7}$  torr. La densité de particules obtenues est de l'ordre de  $10^{11}$  particules/ $\text{cm}^2$  (Figure 117), ce qui est similaire à ce qui a été obtenu pour le démouillage de

la double couche Au-In sans le flux d'indium. Leur diamètre moyen est de  $16 \pm 4$  nm. Le diagramme RHEED diffus (insert dans la Figure 117) indique le catalyseur est cette fois liquide. On peut donc supposer que sa composition en indium est supérieure à celle obtenue jusqu'alors sur les substrats de STO.

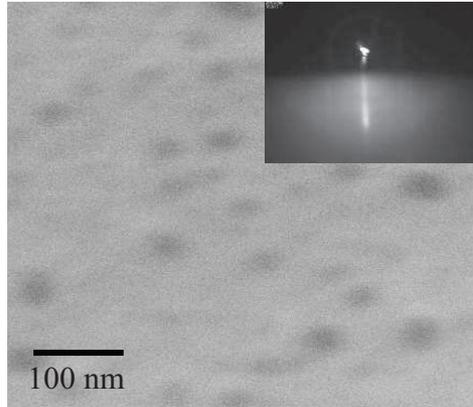


Figure 117 : Image MEB du démoillage de la double couche Au-In sous flux d'In. En insert, le diagramme RHEED correspondant.

#### IV.2.3.2 Croissance des NFs d'InP sur Au-In/STO démoillé sous un flux d'In

La croissance des NFs d'InP a été réalisée dans les mêmes conditions décrites précédemment. L'image MEB en vue de dessus de cette croissance est présentée sur la Figure 118 et comparée à celle qui avait été obtenue sur Si(111). En insert de la Figure 118 sont présentés les diagrammes RHEED correspondants.

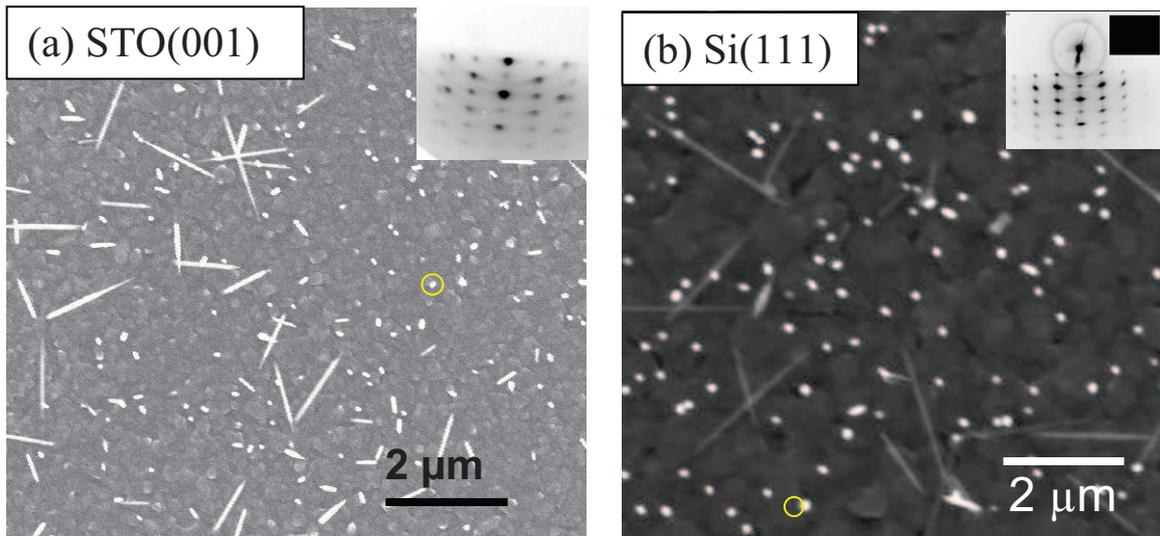


Figure 118 : Images MEB de NFs d'InP sur : (a) STO(001) et (b) Si(111). En insert, les diagrammes RHEED correspondants.

La densité des NFs (quelques  $10^8/\text{cm}^2$ ) est semblable à celle obtenue avec un démouillage sans flux d'indium et à celle obtenue sur Si(111). Les tâches brillantes (telles que celles cerclées en jaune) sur les deux images en vue de dessus, indiquent que les NFs d'InP sont perpendiculaires à la surface des substrats. Les clichés RHEED correspondants sont identiques pour les deux échantillons et confirment la présence de NFs verticaux sur STO(001). Les images MEB indiquent qu'environ 70 à 80% des NFs sont verticaux. 20 à 30% de NFs sont inclinés avec une direction de croissance aléatoire.

Nous allons, dans le prochain paragraphe, préciser les différentes directions de croissance et leur origine possible ainsi que les propriétés structurales des différents types de NFs d'InP observés.

### IV.3 Propriétés structurales des NFs d'InP / STO

#### IV.3.1 Figure de pôle et directions de croissance

Pour préciser les différentes directions de croissance des NFs d'InP/STO(001) que nous avons observées, nous avons réalisé une figure de pôle sur un échantillon de même type que celui présenté sur la Figure 118-a, cad dont le catalyseur était une douche couche Au-In démouillée sous un flux d'indium. L'image MEB de cet échantillon (Figure 119) montre qu'il présente environ 70 à 80% de NFs verticaux (cerclés de jaune), des NFs de type « aiguille »

orientés selon les quatre directions observées sur les substrats orientés (001) (cerclés de rouge), et des NFs moins inclinés (cerclés de vert).

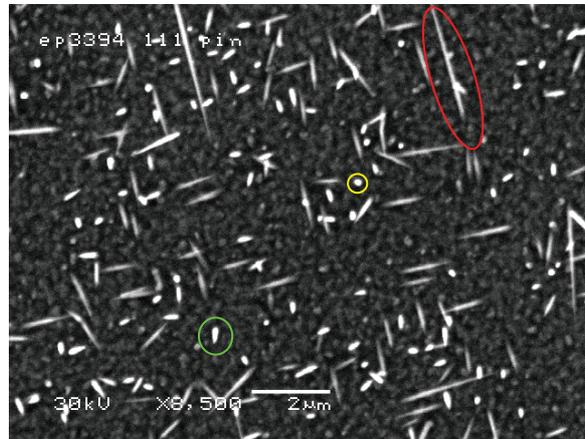


Figure 119 : Image MEB de l'échantillon utilisé pour réaliser la figure de pôle.

La figure de pôle de cet échantillon est présentée sur la Figure 120.

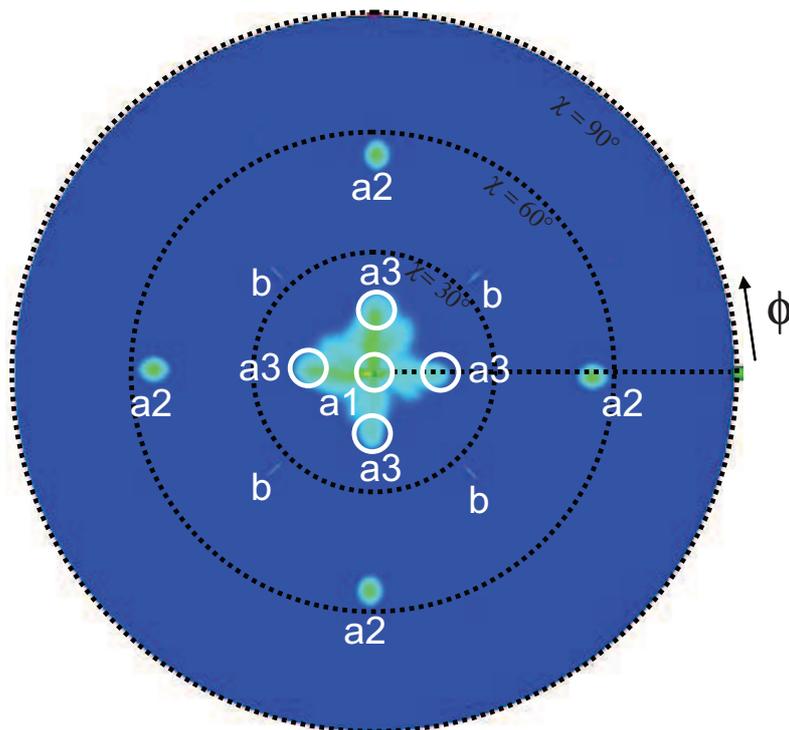


Figure 120 : Figure de pôle réalisée sur un échantillon présentant 70 à 80% de NFs verticaux.

La figure de pôle est réalisée sur la réflexion 0004 de l'InP Wz, cad que le diffractomètre est réglé en conditions de Bragg pour la réflexion 0004 de l'InP Wz ( $2\Theta =$

54,08°). Une faible résolution angulaire a été choisie pour cette mesure afin de détecter simultanément les réflexions du substrat de STO et des NFs d'InP, afin de pouvoir orienter les NFs par rapport à ce substrat.

La figure de pôle montre une tache centrale notée a1 et trois familles de taches symétriques notées a2, a3 et b. Les tâches notées b correspondent aux réflexions 112 du substrat de STO ( $2\Theta_{112} = 57,78^\circ$ ). Pour les autres tâches, leur origine est la suivante :

- La tache centrale notée a1 ( $\chi = 0^\circ$ ), qui est la plus intense, correspond à la réflexion de l'InP 0004 provenant des NFs d'InP. Sa position signifie que les plans (0004) de l'InP sont parallèles à la surface du substrat de STO(001) et que ce sont donc les NFs d'InP verticaux sur STO(001). Ils ont reproduit la relation d'épitaxie entre l'InP et le STO telle que montré sur la Figure 109-b (voir plus loin la Figure 121-b pour une vue schématisée de cette explication).

- Les tâches symétriques notées a2 et a3 correspondent à la réflexion de l'InP 0004 provenant de NFs orientés différemment.

- Les coordonnées des réflexions a2 ( $\chi = 55^\circ$ ,  $\phi = 0, 90, 180$  and  $270^\circ$ ) correspondent à des NFs faisant un angle de  $90-\chi(a2) = 35^\circ$  par rapport à la surface du substrat. On peut noter que cette direction de croissance est équivalente à celle des NFs aiguille sur Si(001) et identifiés sur l'image MEB de cet échantillon (Figure 116). On pourrait donc penser que les NFs croissent sur les plans (111) du STO comme c'est le cas sur Si(001). Nous avons cependant vu sur la figure de pôle que les tâches b des réflexions 112 du STO ne sont pas alignées avec les réflexions a2 des NFs mais à  $45^\circ$  de celles-ci. Cela indique tout d'abord que les NFs ne sont pas alignés avec les plans (111) du STO et qu'il n'y a donc pas de relation d'épitaxie entre les NFs et le substrat de STO. Ensuite, nous savons que dans le cas d'InP orienté (001) sur STO(001), la direction [110] de l'InP est alignée avec l'une des directions [100] du STO et donc que la maille de l'InP est tournée de  $45^\circ$  par rapport à la maille du STO<sup>11</sup>. Nous pensons donc que la couche d'InP 2D/3D d'InP croît avec une orientation (001) sur la surface de STO et que les NFs croissent sur les plans (111) révélés sur cette couche d'InP orienté (001) (voir plus loin la Figure 121.a pour une vue schématisée de cette explication).

- Les coordonnées des réflexions a3 ( $\chi = 16^\circ$ ,  $\phi = 0, 90, 180$  and  $270^\circ$ ) correspondent à des NFs dont la direction de croissance fait un angle de  $90-\chi(a3) = 74^\circ$  par rapport à la surface du substrat. On peut noter, là aussi, que cette direction de croissance est équivalente à celle des NFs crayon sur Si(001) dont nous avons montré au chapitre 2 que cette direction venait des plans (111) maclés de l'InP orienté (001) qui croît sur le Si(001). De la même

manière, nous pensons que ces directions trouvent leur origine dans les macles formées selon les plans (111) de l'InP orienté (001) qui croît sur STO. Ces NFs sont ceux qui ont été identifiés comme peu inclinés sur cet échantillon.

### IV.3.2 Discussion - Interprétation

Par cette étude, nous avons donc pu montrer que le principe de la couche tampon de STO(001) était une solution pour la croissance de NFs verticaux sur Si(001). Nous avons aussi montré que le taux de NFs verticaux était cependant très dépendant de qualité du démouillage, en particulier de la nature liquide ou solide des particules formées, du diamètre des particules et de la quantité d'indium qu'elles contiennent. Pour interpréter ces résultats nous avons vu qu'il faut mettre en cause la couche d'InP 2D/3D qui croît sur la surface de STO entre les particules du catalyseur. Nous pensons ainsi que si le temps de nucléation des NFs est trop long, alors cette couche 2D/3D d'InP peut former des facettes (111) qui vont induire la direction de croissance des NFs (Figure 121-a). Les mêmes directions {111} (sans macles) et {115} (avec macles), observées sur Si(001), vont être alors aussi être privilégiées sur STO(001). Les NFs ne seront verticaux en respectant la relation d'épitaxie recherchée (Figure 121-b), plans STO(001)//plans InP(111), que si les conditions de démouillage conduisent :

- soit à une sursaturation rapide en indium du catalyseur pour permettre la nucléation des NFs directement sur la surface de STO. Cette condition est celle d'une double couche Au-In démouillée sous un flux d'indium.

- soit à particules suffisamment grandes (en hauteur et diamètre) pour ne pas être enterrées avant la nucléation des NFs et donc permettre aussi la nucléation des NFs directement sur STO. Cette condition est celle du démouillage d'une couche d'or seule.

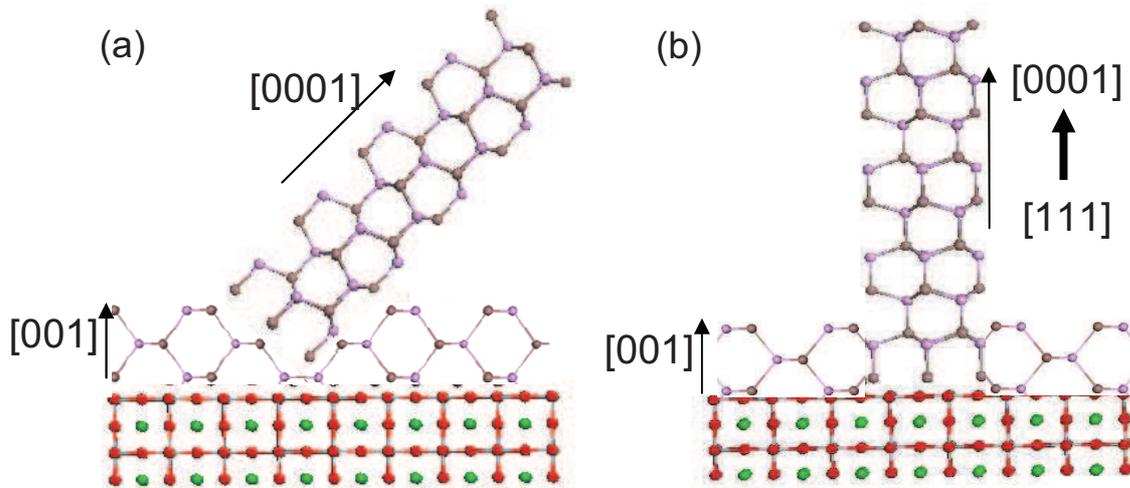


Figure 121 : Schéma explicatif des directions de croissance des NFs d'InP sur STO(001) : (a) pour les NFs inclinés et (b) pour les NFs verticaux.

### IV.3.3 Propriétés structurales par microscopie TEM

Les propriétés structurales des NFs d'InP/STO(001) ont été caractérisées par TEM. Deux échantillons ont été étudiés :

- l'échantillon noté A, montré sur la Figure 116-a, dont le catalyseur était une double Au-In démouillée sans flux d'indium et qui ne conduisait qu'à des NFs inclinés de type « aiguille ».

- l'échantillon noté B, montré sur la Figure 111.b, dont le catalyseur était de l'or pur et qui conduisait à des NFs verticaux et inclinés aléatoirement.

Les images MEB de ces 2 échantillons sont rappelées sur la Figure 122.

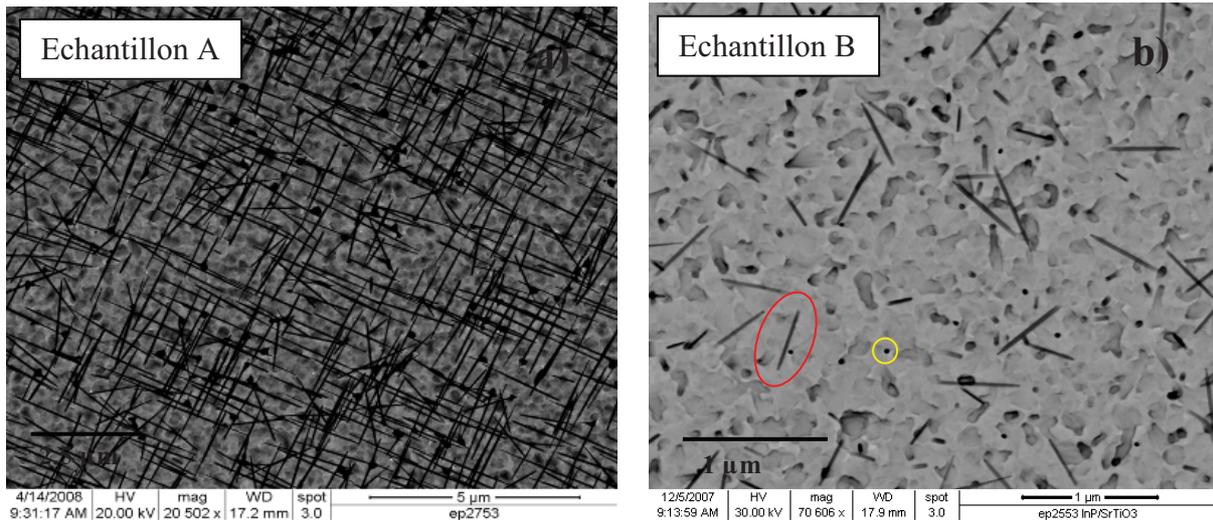


Figure 122: Images MEB des deux échantillons de NFs InP/STO(001) étudiés en TEM : a) échantillon A et b) échantillon B.

#### - NFs de l'échantillon A

La Figure 123 montre des images TEM d'un NF d'InP caractéristique de l'échantillon A. Il est de structure Wz avec un axe de croissance orienté [0001]. On y retrouve quelques propriétés des NFs aiguille crûs sur Si. D'abord sa longueur de voisine de 3 µm (pour un temps de 10 mn) indiquant une vitesse de croissance élevée en raison de l'inclinaison de ces NFs. Ensuite sa forme qui s'affine vers le sommet démontrant une croissance latérale, mais qui est cependant moins importante que sur Si. On notera que, comme dans le cas des NFs aiguille sur Si, ils ont un diamètre de catalyseur inférieur à 15 nm. Le diamètre du NF passe ainsi, sur le NF observé, de 12 nm à 65 nm. Le diamètre augmente sur le 1<sup>er</sup> µm pour ensuite rester constant. Cette évolution différente de celle observée pour les NFs aiguille sur Si montre donc une croissance latérale différente et moindre que sur Si. Les images à plus haute résolution montrent la présence de nombreux segments cubiques, sur toute la longueur du NF, dont la présence est à associer au rapport V/III de 10 utilisé pour la croissance.

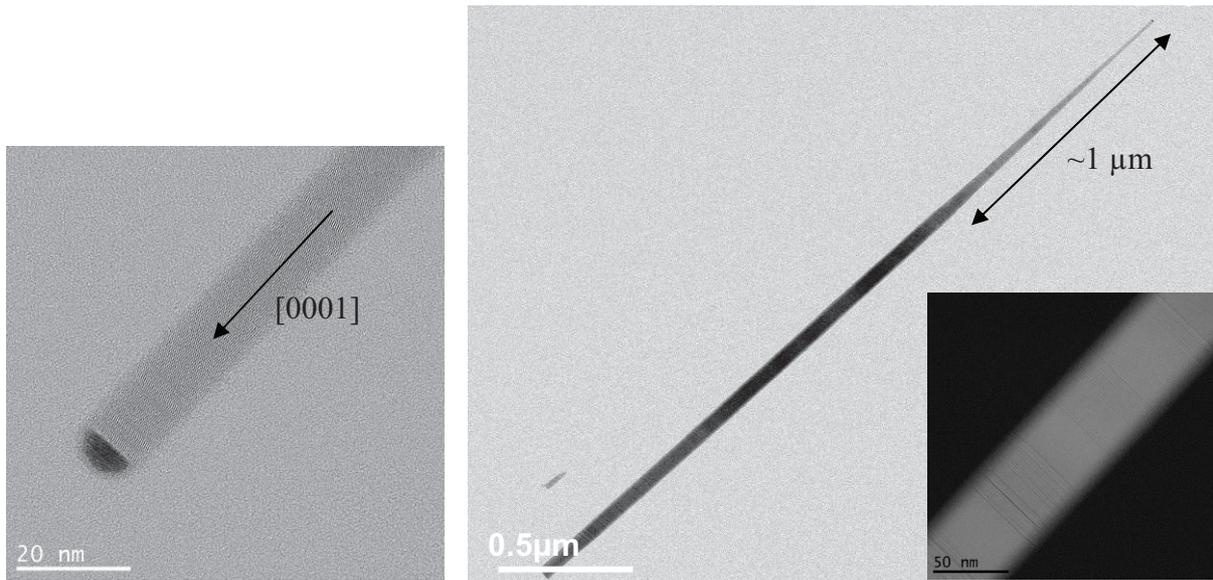


Figure 123: Images TEM d'un NF d'InP aiguille sur STO(001) provenant de l'échantillon A.

Les profils STEM HAADF (Figure 124) réalisés sur ce NF montrent que la nature des facettes change le long du NF, de facettes de type  $\{11-20\}$  sur les segments ZB à des facettes  $\{1-100\}$  pour les portions Wz, comme cela a été observé pour les NFs aiguille crûs sur Si(001) lorsque le diamètre du NF est inférieur à 70-80 nm (voir chapitre 2).

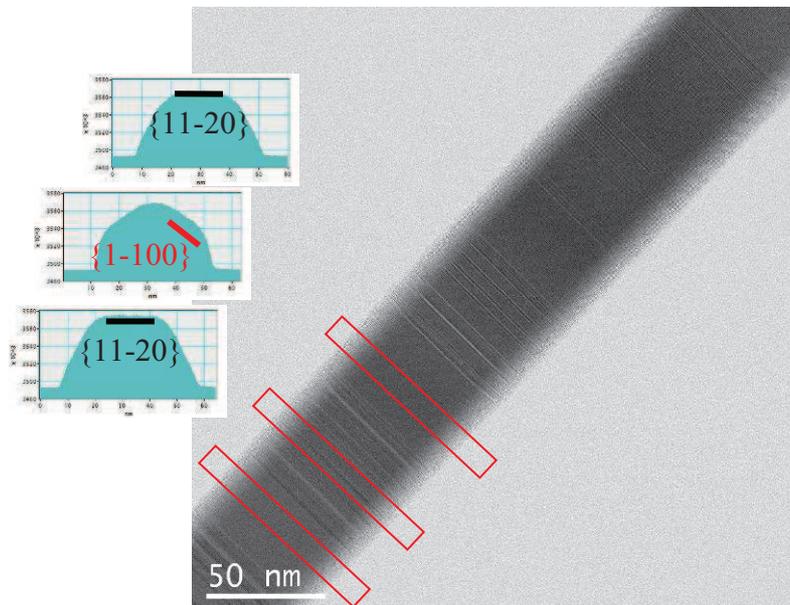


Figure 124 : Image TEM et profils STEM HAADF d'un NF aiguille défectueux sur STO(001).

Comme nous l'avons déjà démontré dans le chapitre 2, la nature des facettes dépend de la structure cristalline du NF. En effet, les facettes {11-20} apparaissent systématiquement dans les zones qui contiennent des segments cubiques alors que les facettes {1-100} apparaissent dans les portions Wz. Nous observons aussi, sur ces NFs aiguille sur STO(001), l'absence de zone d'accumulation de marches comme cela était observé sur Si(001). Ceci peut être attribué au fait que le diamètre de ces NFs, qui est voisin de 60 nm, est donc inférieur au diamètre critique à partir duquel les facettes {11-20} se développent par avancée de marches pour former des zones d'accumulation de marches. Il faut aussi noter que les zones avec segments cubiques, et donc avec des facettes {11-20}, ont un diamètre plus grand par rapport aux zones Wz.

Des mesures de PL à 12 K ont été réalisées par R. Ray à l'INL-INSA sur cet échantillon et sur un échantillon équivalent A'. Nous avons utilisé un laser Argon émettant à 514,5 nm comme source d'excitation focalisée sur un spot de 200 µm de diamètre. Le détecteur utilisé est une cellule de Ge refroidie à l'azote liquide. La Figure 125 montre les spectres de PL de ces NFs en fonction de la puissance d'excitation.

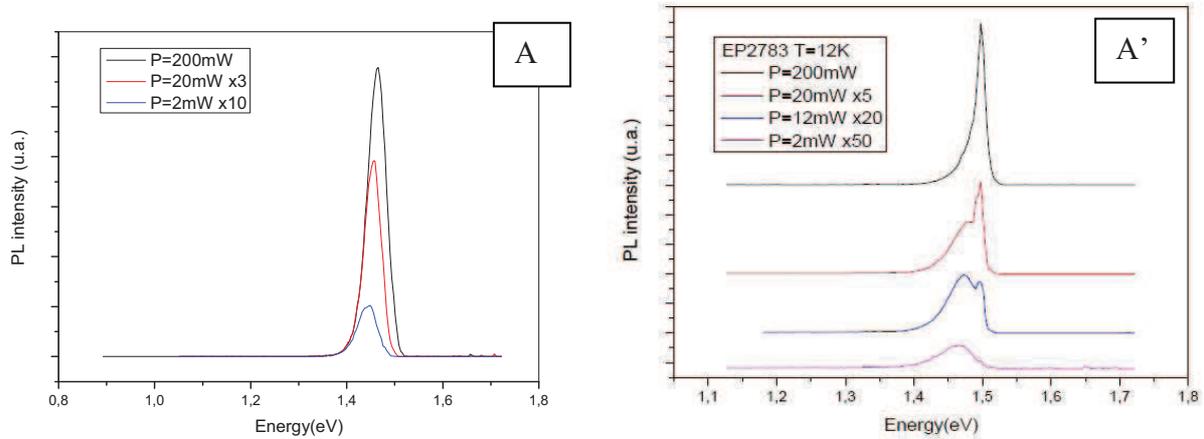


Figure 125 : Spectres de PL à 12K en fonction de la puissance d'excitation de NFs d'InP « aiguille » sur STO(001).

Nous observons la présence d'un ou deux pics d'émission : un pic fin situé à 1.497eV correspondant à l'émission de la phase Wz et dont l'intensité augmente avec la puissance d'excitation et un deuxième pic plus large qui apparait à plus faible énergie et qui correspond aux recombinaisons de type II entre les phases ZB et Wz<sup>17</sup>. Sur l'échantillon A, il n'est même observé que ce dernier pic, ce qui tend à confirmer la qualité structurale très déféctueuse de ces NFs en terme de densité de segments ZB.

### - NFs de l'échantillon B

L'image MEB de l'échantillon B montre deux types de NFs : des NFs inclinés et de direction aléatoire (cerclés de rouge sur la Figure 122-b) et des NFs verticaux (cerclés de jaune sur la Figure 122-b). La Figure 126 montre des images TEM de deux NFs que l'on peut supposer être, d'après leur forme et longueur, des NFs inclinés de l'échantillon B. Ils sont de structure Wz avec un axe de croissance orienté [0001]. Leur diamètre passe typiquement de 16 nm (taille de la goutte du catalyseur) à 21 nm sur les premiers 30 à 40 nm. Ensuite, leur diamètre reste constant sur toute la longueur du NF, d'où une forme en « crayon à bout large » un peu différente de celle observée sur Si(001). Cela traduit à nouveau une croissance latérale très faible et donc inférieure à celle observée pour les NFs crus sur Si. Enfin, ils sont exempts de fautes d'empilement et de segments cubiques sur toute leur longueur.

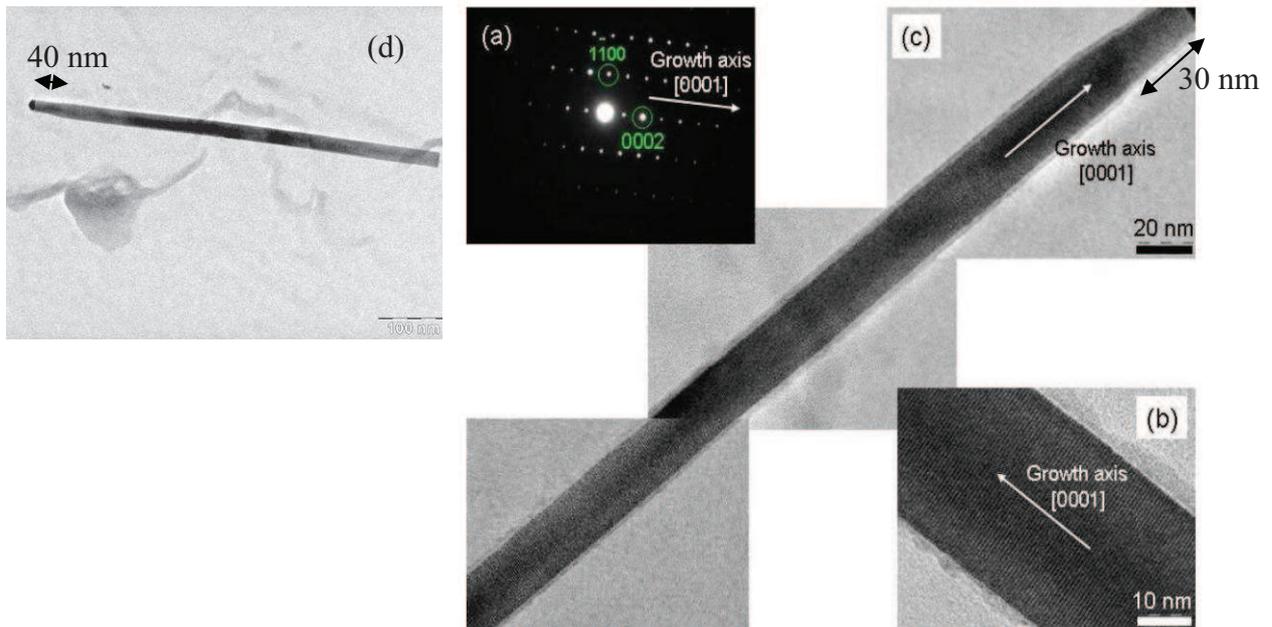


Figure 126: Images TEM de deux NFs inclinés sur STO(001) de type « crayon à bout large » provenant de l'échantillon B.

La Figure 127 montre les images TEM de quelques NFs de ce que l'on peut supposer être, d'après leur longueur relativement faible voisine de 300-400 nm, des NFs verticaux de l'échantillon B (cerclé de jaune sur la Figure 122-b). Ils sont aussi de structure Wz avec l'axe de croissance orienté [0001]. La spécificité de ces NFs est d'avoir un diamètre, voisin de 35

nm, qui est égal à celui de la goutte de catalyseur et qui est constant sur toute leur longueur du NF, d'où une forme en « colonne ». Les gouttes qui ont donné naissance à ces NFs colonne ont donc un diamètre supérieur au diamètre critique  $D_{CG}$  de 30 nm que nous avons observé sur Si(001).

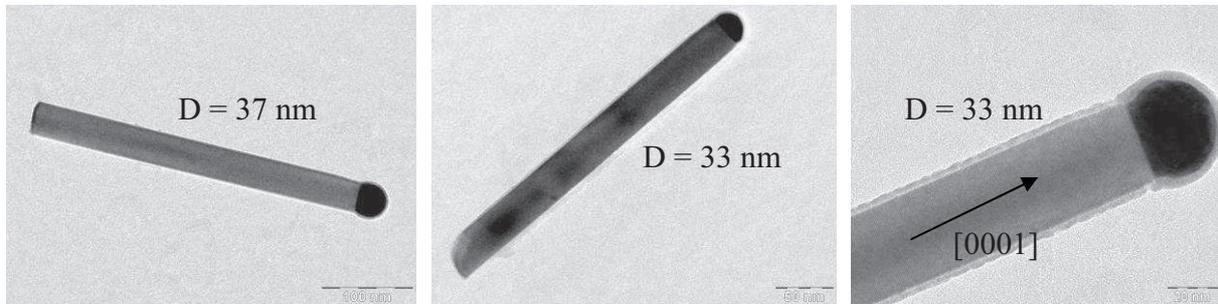


Figure 127. Images TEM de quelques NFs verticaux d'InP/STO(001) de type « colonne » provenant de l'échantillon B.

Les images TEM à plus haute résolution (Figure 128) montrent que ces NFs ne contiennent pas de segments cubiques et qu'ils sont structurellement parfaits sur toute leur longueur. Les profils STEM HAADF montrent que les facettes de ces NFs sont de type  $\{1-100\}$ .

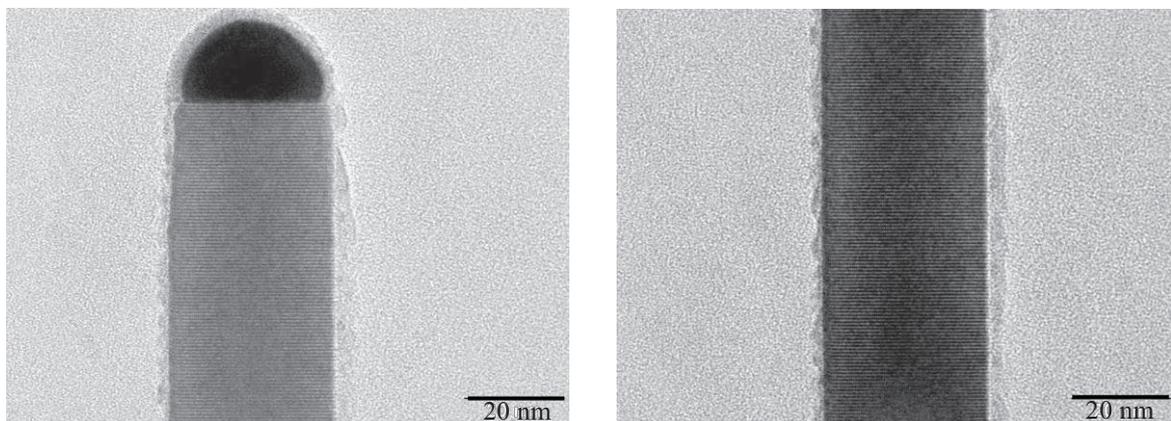


Figure 128: Images TEM à haute résolution des NFs verticaux d'InP/STO(001) de type « colonne ».

La propriété caractéristique de ces NFs colonne est donc qu'aucune croissance latérale n'y est observée sur toute leur longueur. Pour expliquer cette caractéristique (qui a été observée d'une manière générale sur tous les NFs d'InP crus sur STO(001)), on mentionnera que nous avons déjà obtenu ce type de NFs colonne pour les NFs d'InP verticaux crus sur InP(111) (Figure 129).

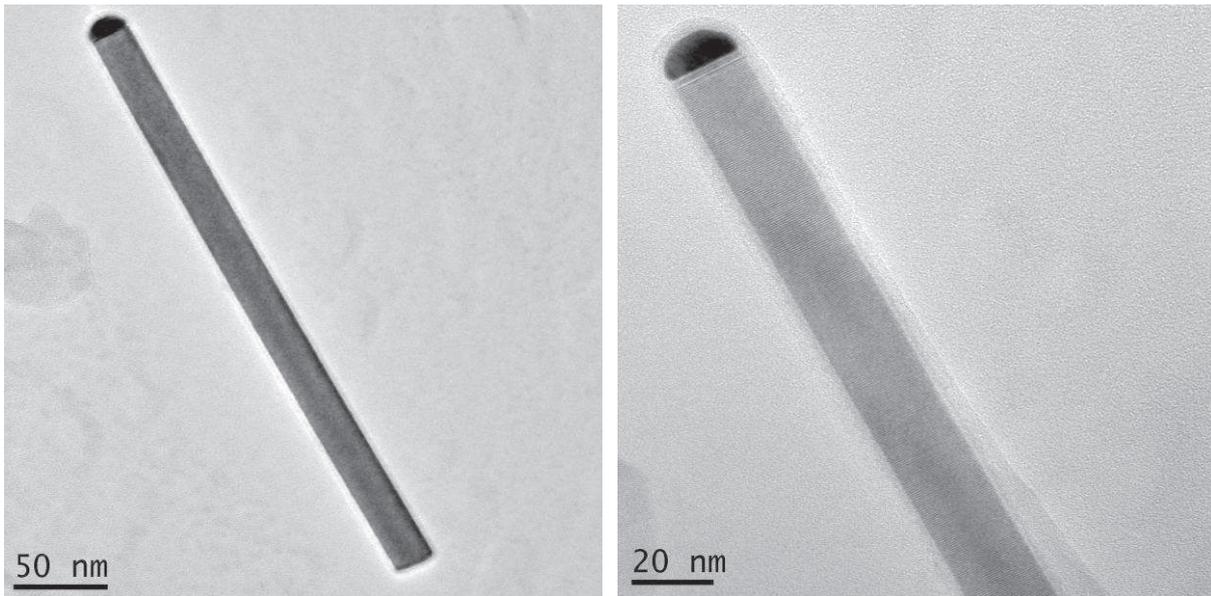


Figure 129: Images TEM de NFs verticaux d'InP/InP(111) de type « colonne ».

Pour expliquer l'absence de croissance latérale observée dans ces deux cas (sur InP(111) et sur STO(001)), et en comparaison avec la très forte croissance latérale sur Si(001) et Si(111), nous pensons qu'il faut mettre en cause la nature de la couche d'InP 2D/3D présente entre les NFs. Par nature, cette couche n'est pas contrainte sur InP(111). De par les propriétés précédemment décrites de l'interface STO/InP, elle n'est pas non plus contrainte sur STO. Au contraire, sur Si, même si la contrainte est en grande partie relaxée par un mode de croissance 3D et par des dislocations, on sait qu'une partie de la contrainte initiale est encore présente dans cette couche de 150 nm d'épaisseur. Nous mettons donc en cause cette contrainte résiduelle pour expliquer que la croissance d'InP sur cette couche 2D/3D n'y soit pas favorable et que la longueur de diffusion des adatoms In et P y soit plus grande. Nous pensons alors que cela conduit à une alimentation plus grande des facettes des NFs en adatoms In et P venant de la surface de cette couche 2D/3D. C'est cette alimentation supplémentaire à celle qui vient des flux d'atomes qui s'adsorbent directement sur les facettes, qui est responsable de la plus grande vitesse de croissance radiale observée sur les NFs d'InP crus sur Si(001) ou sur Si(111). Au contraire, la plus faible alimentation en adatoms des facettes des NFs par diffusion sur la couche 2D/3D d'InP formée sur STO(001) et sur InP(111), qui est responsable de la très faible, voire nulle, vitesse de croissance latérale observée pour les NFs colonne d'InP/STO et d'InP/Si(111).

Devant la grande qualité structurale des NFs colonne d'InP crus sur STO(001) de l'échantillon B, nous avons décidé de caractériser individuellement quelques uns de ces NFs

par  $\mu$ PL après transfert sur un substrat de SiO<sub>2</sub>. Cette étude a été réalisée par M. Hocevar et V. Zwiller de l'Université de Delft. Plusieurs NFs ont été mesurés. Les spectres de  $\mu$ PL à 4,5K de 4 NFs les plus caractéristiques sont présentés sur la Figure 130. On retrouve les signatures ZB avec des pics assez larges autour de 1,4-1,45 eV, et Wz avec des pics fins autour de 1,46-1,47 eV.

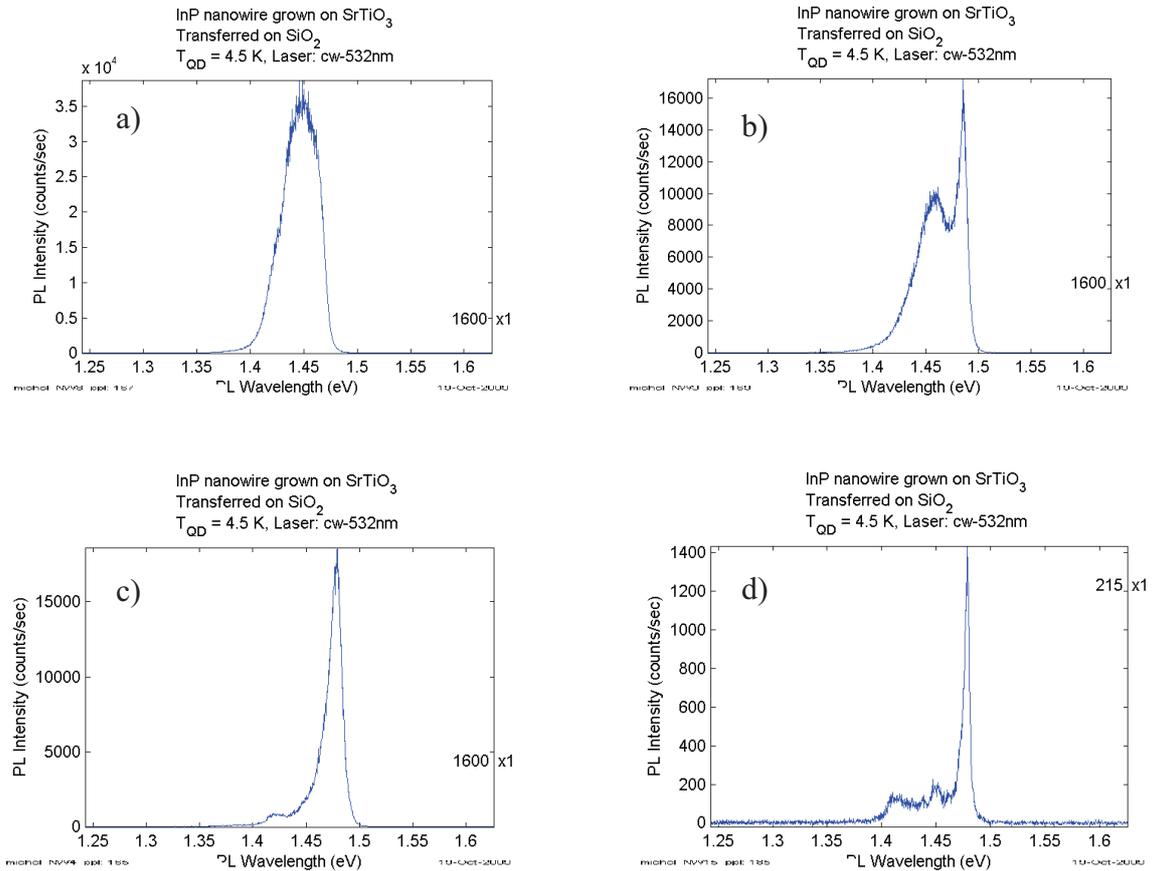


Figure 130 : Spectres de  $\mu$ PL à 4,5K de NFs d'InP/STO(001) de type « crayon à bout large » ou « colonne » provenant de l'échantillon B.

Bien que non mis en évidence sur les NFs observés en TEM, il apparaît donc que ces NFs peuvent contenir des segments cubiques (Figure 130-a et-b). Nous pensons que ces spectres sont issus de NFs « crayon à bout large ». Les deux derniers spectres (Figure 130-c et -d) sont caractéristiques de NFs de structure Wz pure. Les pics de faible intensité à plus basses énergies, avec des décalages de 20 meV et 50 meV, peuvent être attribués à des segments très courts et en très faible densité qui auraient pu être évités en travaillant avec un rapport V/III de 19. D'après des calculs récents de Jancu et al<sup>17</sup>, de tels décalages pourraient correspondre à des segments de longueur respectivement de 3 MC et 6 MC.

La Figure 131-a montre un spectre de  $\mu$ PL avec une très faible largeur à mi-hauteur de 6 meV, d'un NF sans doute de forme « colonne » et de structure Wz quasi-parfaite, tel que montré sur la Figure 131-b.

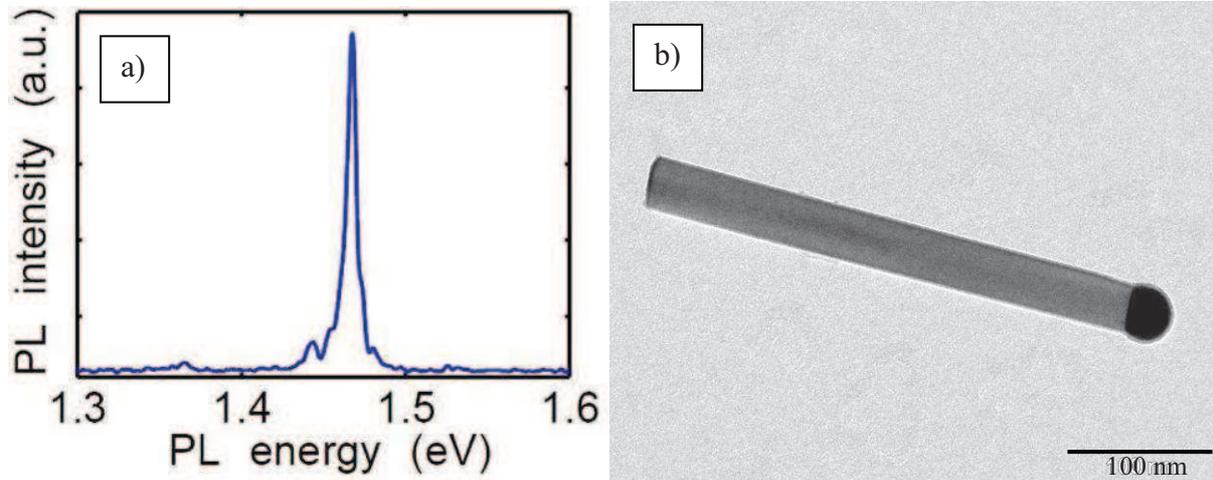


Figure 131 : a) Spectre de  $\mu$ PL d'un NF d'InP/STO sans doute de forme « colonne » et de structure Wz quasi-parfaite, tel que celui montré en b).

#### IV.4 Conclusion

Les résultats obtenus sur substrat de STO montrent que cette voie semble être la bonne pour obtenir des NFs d'InP verticaux sur Si(001) à condition qu'un critère soit rempli : pour respecter la relation d'épitaxie visée entre l'InP et le STO, la nucléation du NF devra avoir lieu sur la surface de STO et non sur la couche 2D/3D d'InP qui se forme entre les gouttelettes du catalyseur. Ce critère peut être rempli selon deux possibilités : soit les gouttes du catalyseur, l'or en l'occurrence, sont assez grosses pour ne pas être recouvertes par la couche 2D/3D pendant le temps nécessaire à la sursaturation en In et P nécessaire à la nucléation du NF; soit les gouttes du catalyseur sont préalablement enrichies en indium par un démouillage d'une double couche In-Au sous un flux d'indium pour atteindre la sursaturation plus rapidement et ne pas recouvrir les petites gouttes.

On obtient alors non seulement des NFs d'InP verticaux sur STO, mais aussi présentant de très bonnes propriétés structurales en terme de limitation, voire d'annulation, de la présence de segments ZB. Nous pensons que la raison principale à cette qualité bonne structurale est la plus faible vitesse de croissance axiale des NFs verticaux, en évoquant le même mécanisme présenté dans le paragraphe III.2.1.3 du chapitre 2. On signalera enfin que,

de par les propriétés spécifiques de l'interface STO/InP, la croissance latérale peut être complètement annulée sur les NFs d'InP/STO.

## V Conclusion

Au début de ce chapitre, nous avons montré l'importance d'obtenir des NFs verticaux par rapport à la surface du substrat, en particulier sur une surface de Si(001). Nous avons d'abord montré que le contrôle de la composition du catalyseur, en l'occurrence son enrichissement en indium pour les NFs d'InP, était une voie très efficace pour les NFs d'InP que l'on fait croître sur Si(111). Elle s'est malheureusement montrée totalement inefficace sur Si(001).

Pour la croissance sur Si(001), nous avons donc proposé une solution plus originale qui consiste à utiliser une couche d'oxyde tampon de SrTiO<sub>3</sub> epitaxiée sur Si(001) pour imposer la direction verticale aux NFs d'InP/Si(001). Nous avons montré quel était le critère à remplir et les conditions opératoires qui en découlent (soit des particules/gouttes de catalyseur assez larges, soit un catalyseur enrichi en indium), pour imposer cette verticalité : établir la relation d'épitaxie entre l'InP et le STO sous la particule/goutte du catalyseur.

De très bonnes propriétés structurales et de photoluminescence ont alors été obtenues pour des NFs dits « colonne » pour lesquels, de plus, la croissance latérale pouvait être annulée en raison de la propriété spécifique de compliance de l'interface InP/STO et de son impact sur la nature de la couche 2D/3D d'InP qui croît entre les NFs.

Concernant notre objectif de verticalité des NFs d'InP/Si(001), ces résultats très encourageants obtenus sur des substrats de STO devront maintenant être validés sur une couche tampon de STO épitaxiée sur Si(001).

- <sup>1</sup> K. Tomioka, J. Motohisa, S. Hara and T. Fukui, *Nano Lett.*, 8, 10 (2008).
- <sup>2</sup> L. Gao, R. L. Woo, B. Liang, M. Pozuelo, S. Prikhodko, M. Jackson, N. Goel, M. K. Hudait, D. L. Huffaker, M. S. Goorsky, S. Kodambaka and R. F. Hicks, *Nano Lett.*, 9, 2223 (2009).
- <sup>3</sup> U. Krishnamachari, M. Borgstrom, B. J. Ohlsson, N. Panev, L. Samuelson, W. Seifert, M. W. Larsson and L. R. Wallenberg, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 11 (2004).
- <sup>4</sup> A. L. Roest, M. A. Verheijen, O. Wunnicke, S. Serafin, H. Wondergem and E. Bakkers, *Nanotechnology*, 17, S271 (2006).
- <sup>5</sup> S. T. Boles, C.V. Thompson, E.A. Fitzgerald, *J. of Cryst. Growth*, 311, 1446 (2009).
- <sup>6</sup> K. Hiruma, M. Yazawa, T. Katsuyama, K. Ogawa, K. Haraguchi, M. Koguchi, H. Kakibayashi, *J. Appl. Phys.*, 77, 447 (1995).
- <sup>7</sup> A. Fontcuberta, C. Colombo, G. Abstreiter, J. Arbiol and J. R. Morante, *Appl. Phys. Lett.*, 92, 063112 (2008).
- <sup>8</sup> M. Mattila, T. Hakkarainen, H. Lipsanen, H. Jiang and E. I. Kauppinen, *Appl. Phys. Lett.*, 89, 063119 (2006).
- <sup>9</sup> G. Niu, G. Saint-Girons, B. Vilquin, G. Delhaye, J.L. Maurice, C. Botella, Y. Robach, G. Hollinger, *Appl. Phys. Lett.*, 95, 062902 (2009).
- <sup>10</sup> G. Delhaye, C. Merckling, M. El-Kazzi, G. Saint-Girons, M. Gendry, Y. Robach, G. Hollinger, L. Largeau, G. Patriarche, *J. Appl. Phys.*, 100, 124109 (2006).
- <sup>11</sup> G. Saint-Girons, C. Priester, P. Regreny, G. Patriarche, L. Largeau, V. Favre-Nicolin, G. Xu, Y. Robach, M. Gendry and Guy Hollinger, *Appl. Phys. Lett.*, 92, 241907 (2008).
- <sup>12</sup> J. Cheng, L. Largeau, G. Patriarche, P. Regreny, G. Hollinger and G. Saint-Girons, *J. Cryst. Growth*, 311, 1042 (2009).
- <sup>13</sup> G. Saint-Girons, J. Cheng, P. Regreny, L. Largeau, G. Patriarche and G. Hollinger, *Phys. Rev. B*, 80, 155308 (2009).
- <sup>14</sup> L. C. Chuang, M. Moewe, C. Chase, N. P. Kobayashi, C. Chang-Hasnain and S. Crankshaw, *Appl. Phys. Lett.*, 90, 043115 (2007).
- <sup>15</sup> J. C. Harmand, F. Glas and G. Patriarche, *Phys. Rev. B*, 81, 235436 (2010).
- <sup>16</sup> *Binary Alloy Phase Diagrams*, edited by T. B. Massalski, 2nd ed. (ASM International, Metals Park, OH, 1990), Vol. 1, p. 369.
- <sup>17</sup> J.M. Jancu, K. Gauthron, L. Largeau, G. Patriarche, J.C. Harmand and P. Voisin, *Appl. Phys. Lett.*, 97, 041910 (2010).



## Chapitre IV : Vers l'intégration des NFs d'InP sur Silicium.

### Sommaire

---

---

I	Introduction .....	177
II	Insertion de segments d'InAs dans les NFs d'InP/Si .....	179
II.1	Gamme de température de croissance .....	179
II.2	Procédures de croissance des segments d'InAs .....	181
II.3	Etude sur le temps de croissance du segment d'InAs .....	185
II.3.1	Formation d'un puits quantique cylindrique d'InAs .....	187
II.4	L'interface InP/InAs .....	190
II.5	Propriétés optiques des segments d'InAs insérés dans les NFs d'InP .....	192
II.6	Conclusion .....	193
III	Dopage des NFs III-V/Si (001) .....	193
III.1	Introduction .....	193
III.2	NFs d'InP dopés Si .....	194
III.2.1	Caractérisations structurales .....	194
III.2.2	Sur la mesure du dopage .....	197
III.3	NFs d'InP dopés Be .....	199
III.3.1	Caractérisations structurales .....	199
III.4	Conclusion .....	201
III.5	Compléments .....	202
IV	Localisation .....	204
IV.1	Introduction .....	204
IV.2	Résultats expérimentaux .....	206
IV.2.1	Patterning .....	206
IV.2.2	Croissance des NFs sur substrats « patternés » .....	208
IV.3	Cage à photons .....	210
IV.4	Conclusions .....	213
V	Conclusion .....	213



## I Introduction

Le degré d'avancement de ces travaux de thèse et la relative maîtrise de la croissance des NFs III-V sur silicium ont permis de commencer à mettre en œuvre certaines étapes nécessaires aux applications de ces NFs que nous envisageons dans les domaines de la photonique et du photovoltaïque. Ces projets sont tous basés sur la croissance de NFs III-V (principalement InP et GaAs) sur le substrat de Si mais visent soit, des fonctions optoélectroniques d'émission ou de détection, soit des fonctions purement photoniques de guidage ou de confinement de la lumière. Dans certains projets ces deux fonctions peuvent être additionnées.

Pour la photonique, deux projets sont en gestation. Le premier projet appelé « cage à photons »<sup>1,2</sup> est développé dans le cadre d'une collaboration entre l'INL et le CEGI de l'Université de Sherbrooke. Il s'agit de développer une technologie « bottom-up » (à côté et en comparaison d'une technologie « top-down ») pour réaliser des micro-cavités optiques à base de réseaux circulaires de colonnes permettant de contrôler des photons dans l'air (Figure 132-a). Le deuxième projet appelé INSCOOP fait l'objet de demandes de financement aux programmes ANR P2N en collaboration avec le LPN, le LTM et le LETI. Il s'agit de coupler la lumière émise par des NFs d'InP à jonction p-n cœur-coquille avec un guide d'onde silicium sur substrat SOI (Figure 132-b).

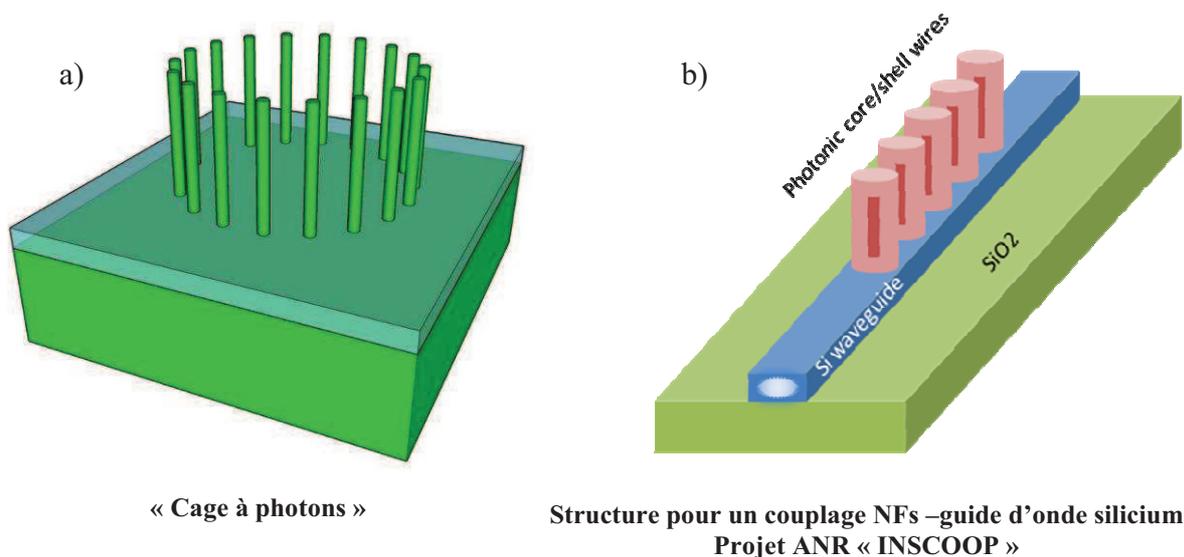


Figure 132 : Représentations schématiques de structures à NFs pour la Photonique.

Pour le Photovoltaïque, un projet soumis au programme ANR Habisol appelé « PHOTOFIL » consiste à développer une cellule solaire de 3<sup>ème</sup> génération à base de NFs de GaAs à jonction p-n cœur-coquille sur un substrat de Si (Figure 133).

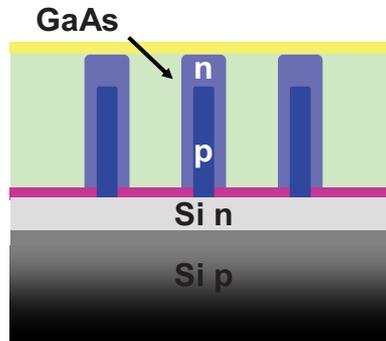


Figure 133: Représentation schématique d'une structure à jonction p-n cœur/coquille dans des NFs de GaAs pour la réalisation de cellule solaire tandem de 3<sup>ème</sup> génération (projet ANR « PHOTOFIL »).

L'utilisation des NFs dans des composants optoélectroniques, photoniques ou photovoltaïques passe donc le plus souvent par la fabrication d'une jonction p-n (axiale ou radiale) et nécessite non seulement la maîtrise de la croissance de ces NFs et de leurs propriétés structurales mais aussi la maîtrise des dopages n et p. C'est dans cette optique que nous avons commencé une étude sur les dopages n et p des NFs d'InP et de GaAs, respectivement par du silicium et du béryllium. Il est aussi nécessaire d'insérer des zones émettrices de lumière dans les NFs. Pour les NFs d'InP, des émetteurs très efficaces à 1,55  $\mu\text{m}$  peuvent être obtenus en insérant des segments d'InAs(P) permettant d'émettre dans la gamme 1,3 -1,5  $\mu\text{m}$  des télécommunications. C'est dans ce but que nous avons démarré une étude sur l'insertion de segments d'InAs dans les NFs d'InP/Si. Un autre point clé pour une application réelle des NFs sera de savoir les positionner sur une surface et d'en contrôler leur diamètre (voir l'exemple de la « cage à photons »). Nous avons donc aussi initié une étude sur la localisation et le contrôle du diamètre des NFs d'InP sur une surface de silicium. Ces aspects nécessitent des étapes pré-croissance qui consistent à localiser les particules du catalyseur métallique et à en contrôler leur diamètre. Il existe plusieurs voies pour réaliser cette localisation parmi lesquelles la lithographie électronique est très utilisée pour son caractère déterministe et c'est donc cette approche que nous avons développée.

Nous commencerons ce chapitre par présenter les résultats obtenus sur l'insertion de segments d'InAs dans les NFs d'InP, puis nous présenterons les études menées sur les dopages n et p des NFs d'InP et de GaAs et sur la caractérisation de ce dopage. Ensuite, nous

présenterons les résultats obtenus sur la localisation des particules de catalyseur d'or et des croissances de NFs réalisées sur ces substrats patternés.

L'ensemble de ces études à été mené en collaboration avec plusieurs laboratoires dont le LTM de Grenoble (collaboration avec B. Salem) pour l'évaluation du dopage des NFs et le CRN2 de l'Université de Sherbrooke (collaboration avec D. Drouin et V. Aimez en lien avec P. Rojo-Roméo et J.L. Leclercq de l'INL) pour les premières études de localisation de particules d'or par lithographie électronique.

## **II Insertion de segments d'InAs dans les NFs d'InP/Si**

Sur la base de l'étude relative aux propriétés structurales et optiques de NFs d'InP présenté dans le chapitre 2, nous avons réalisé une nouvelle étude sur l'insertion de segments (ou boîtes quantiques) d'InAs dans les NFs d'InP/Si pour viser une émission dans la gamme 1,3- 1,5 $\mu$ m.

Cette étude a été menée dans le cadre d'un stage de H. Khmissi (contrat CMCU avec le LPSCE de l'Université de Monastir), en collaboration avec H. Alouane (LPSCE-Université de Monastir), N. Chauvin et C. Bru-Chevallier (INL-site INSA) pour la partie spectroscopie optique et G. Patriarche (LPN-Marcoussis) pour la partie propriétés structurales par microscopie TEM.

### **II.1 Gamme de température de croissance**

De la même manière que nous l'avons fait pour les NFs d'InP, nous avons d'abord cherché à définir la gamme de température de croissance pour la croissance EJM-VLS de NFs d'InAs/Si(001) et Si(111) avec l'or comme catalyseur (Figure 134). La PEF d'arsenic a été fixée à  $1 \times 10^{-5}$  torr.

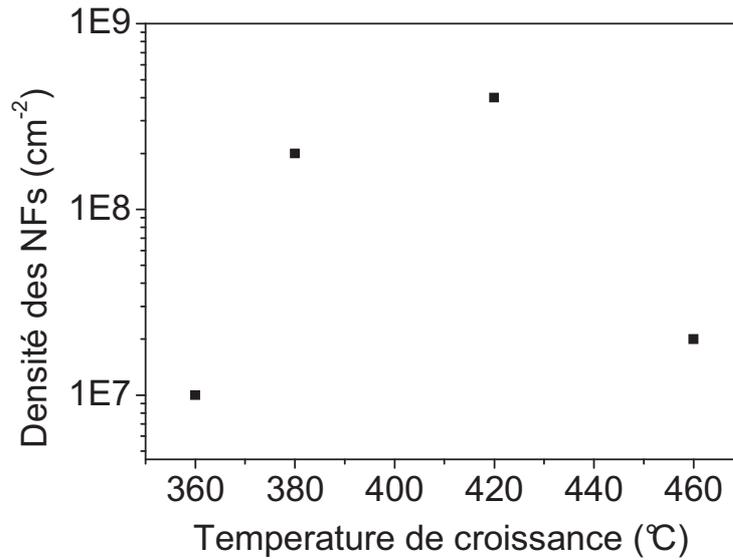


Figure 134 : Densité des NFs d'InAs/Si en fonction de la température de croissance.

Nous observons une évolution similaire à celle des NFs d'InP/Si mais ici dans la gamme de température comprise entre 360 et 460°C, c'est à dire décalée d'une vingtaine de degrés. La densité de NFs est constante et maximum dans la gamme de 380-440°C. On notera enfin que la densité des NFs d'InAs/Si est plus faible d'environ un ordre de grandeur par rapport à celle des NFs d'InP/Si. Cette différence est à mettre en regard du désaccord de maille vis à vis du Si qui plus élevé pour l'InAs (~ 11 %) que pour l'InP (~ 8 %) et donc au diamètre critique  $D_{CD}$ , défini dans le chapitre 2, qui est donc plus faible pour les NFs d'InAs (~26 nm) que pour les NFs d'InP (~36 nm). Un moins grand nombre de gouttes de catalyseur conduira à la nucléation de NFs d'InAs comparativement aux NFs d'InP.

En comparant les gammes de températures optimales pour les NFs d'InP et d'InAs (Figure 135), une gamme de températures comprises entre 380 et 420°C se dégage pour réaliser une insertion d'InAs dans un NF d'InP avec une température de croissance commune aux deux matériaux.

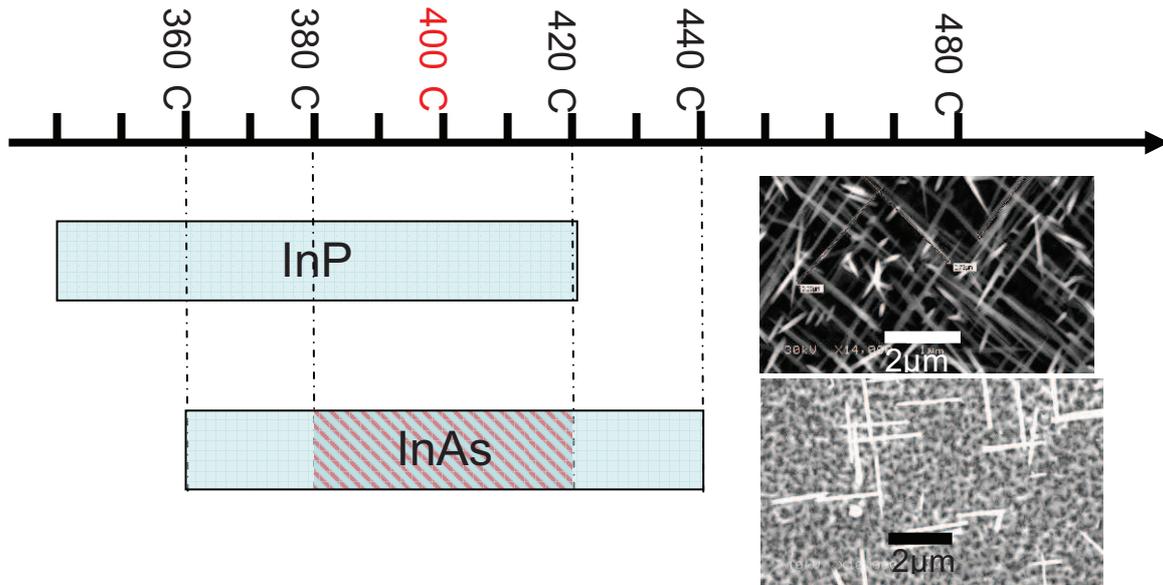


Figure 135 : Gammes des températures de croissance des NFs d'InP et d'InAs.

Pour la suite de cette étude nous avons choisi une température de croissance de 400°C. La PEF d'indium a été fixée à  $8,5 \times 10^{-7}$  torr pour avoir une vitesse de croissance axiale d'environ 3 nm/s et les PEF de phosphore et d'arsenic ont été fixées à  $1,2 \times 10^{-5}$  torr pour obtenir un rapport V/III de 14.

## II.2 Procédures de croissance des segments d'InAs

La réalisation d'un segment d'InAs dans un NFs d'InP demande de commuter les flux d'éléments V avec tout d'abord une commutation P/As puis une commutation As/P. Ces commutations peuvent être réalisées en coupant le flux d'indium ou bien en le maintenant constant. Les deux procédures ont été testées avec un temps de croissance d'InAs fixé à 10s et un temps de croissance de 10 mn pour l'InP avant et après le segment d'InAs. Les croissances ont été réalisées simultanément sur des substrats de Si(001) et Si(111) collés sur un même « molyblok ». La première méthode consiste donc à commuter le phosphore et l'arsenic tout en laissant la goutte sous le flux d'In ouvert comme schématisé sur la Figure 136.

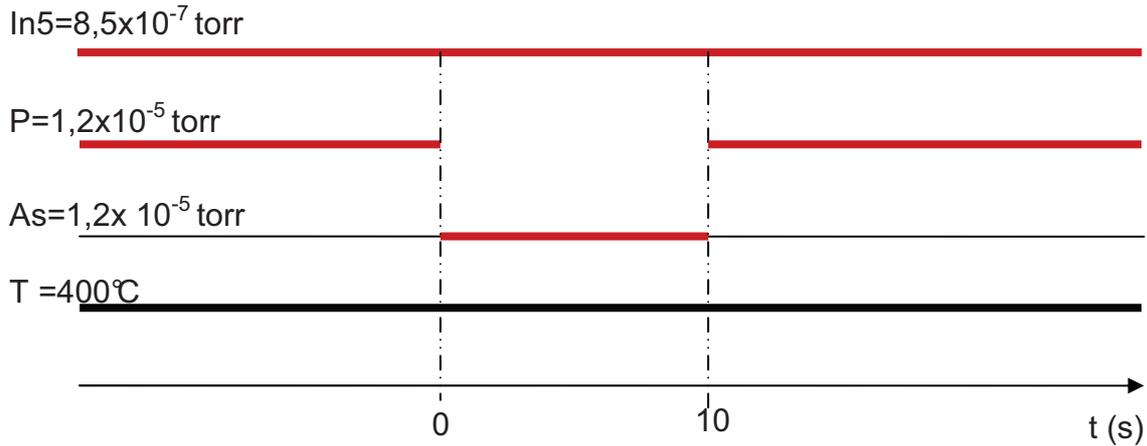


Figure 136 : Procédure de commutation des flux pour la croissance de segments d'InAs dans les NFs d'InP sans stopper le flux d'indium.

La Figure 137 montre l'évolution de diagramme RHEED au cours de la croissance sur le substrat de Si(111). Avant la commutation P/As, le diagramme est un diagramme de taches caractéristique des NFs d'InP majoritairement verticaux sur Si(111) (Figure 137-a). Lors de la commutation P/As, le diagramme de tache évolue assez rapidement vers un diagramme d'anneaux (Figure 137-b et -c).

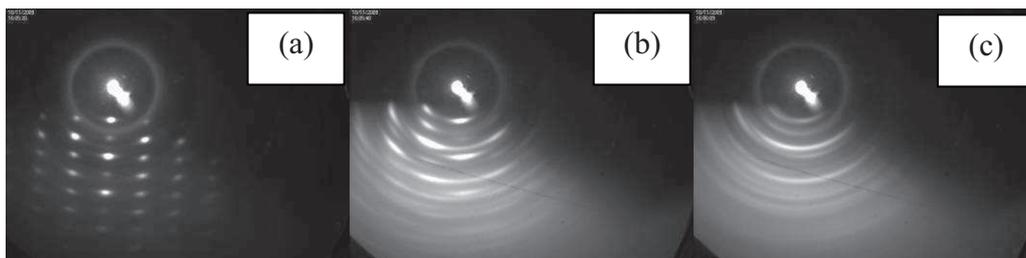


Figure 137 : Diagrammes RHEED au cours de la croissance des NFs d'InP:InAs : (a) 5 s avant l'InAs, (b) 10s après l'InAs, (c) 10 min après l'insertion d'InAs.

Ce diagramme n'évoluera plus même après la commutation As/P. Ce diagramme d'anneaux peut être associé soit à un composé poly-cristallin, soit à des NFs croissant dans des directions aléatoires. L'image MEB (vue de coté) des NFs obtenus sur Si(111) avec cette procédure est montrée sur la Figure 138.

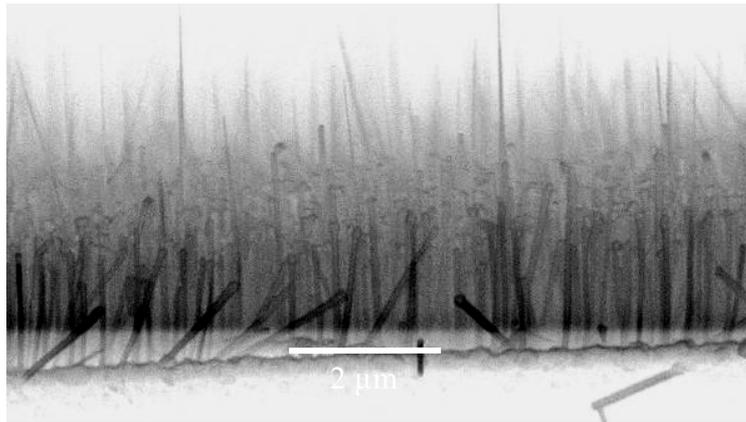


Figure 138 : Image MEB des NFs d'InP avec une insertion d'InAs réalisés avec la procédure schématisée sur la Figure 136.

Au sommet d'une majorité de NFs, on observe des particules dont le diamètre est supérieur au diamètre des NFs. Il semble donc que les gouttes aient cristallisé au moment de la commutation P/As et que la croissance des NFs ait donc été stoppée. La longueur d'environ 2µm des NFs avec particules confirme cette hypothèse. On peut cependant observer quelques NFs dont la croissance n'a pas été stoppée. Pour expliquer cette cristallisation de la goutte, nous pensons qu'il faut mettre en cause les transitoires de flux qui accompagnent la fermeture d'une vanne d'élément V. En effet, le transitoire de flux dure environ une dizaine de seconde pour que la PEF de phosphore passe, à la fermeture de la vanne, de  $1,2 \times 10^{-5}$  torr à quelques  $10^{-8}$  torr. Au contraire, l'établissement de la PEF d'arsenic est quasi immédiat à l'ouverture de la vanne. Il va donc y avoir quelques secondes où les deux flux de phosphore et d'arsenic vont s'ajouter pour conduire, avec le flux d'In toujours présent, à la cristallisation d'un alliage InAsP dans la goutte.

Pour éviter cette cristallisation de la goutte nous avons opté pour l'arrêt du flux d'In avant la commutation des flux d'éléments V, tel que schématisé sur la Figure 139.

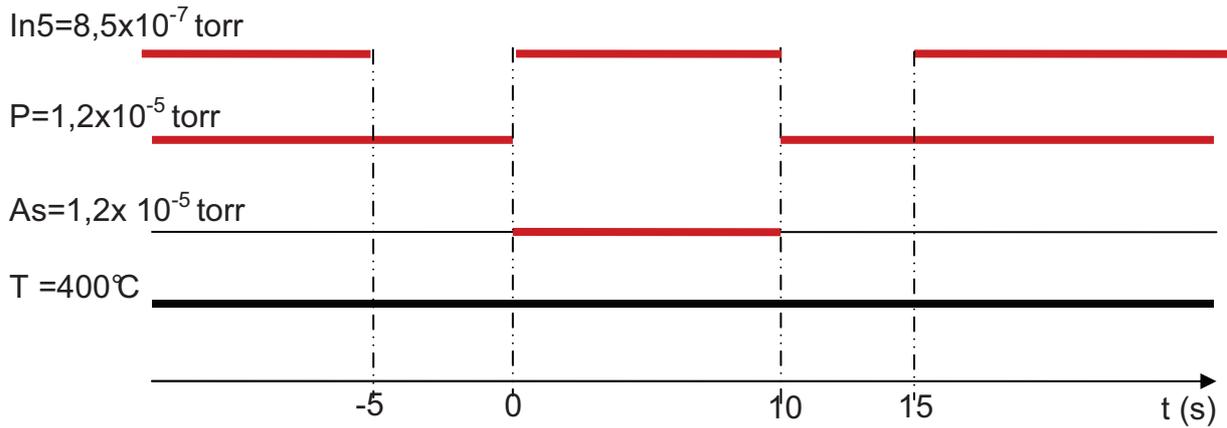


Figure 139 : Procédure de commutation des flux pour la croissance de segments d'InAs dans les NFs d'InP en stoppant le flux d'indium.

La Figure 140 montre l'évolution du diagramme RHEED au cours de la croissance sur Si(111).

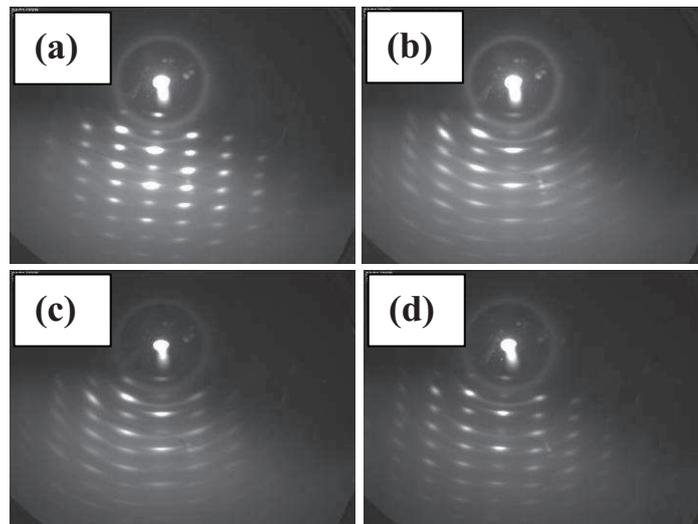


Figure 140 : Diagrammes RHEED au cours de la croissance des NFs d'InP:InAs : (a) 5 s avant l'InAs, (b) après 5 s d'InAs, (c) après 30 s d'InAs et (d) après 10 min d'InP.

Cinq secondes avant la commutation P/As, le diagramme est un diagramme composé de taches caractéristiques des NFs d'InP majoritairement verticaux sur Si(111) (Figure 140-a). Après la commutation P/As, les taches s'élargissent légèrement (Figure 140-b) et restent élargies environ une minute après la commutation As/P. Enfin, on retrouve progressivement le diagramme des NFs d'InP observés avant l'insertion d'InAs (Figure 140-d).

La Figure 141 montre l'image MEB (vue de dessus) des NFs obtenus sur Si(001) et Si(111).

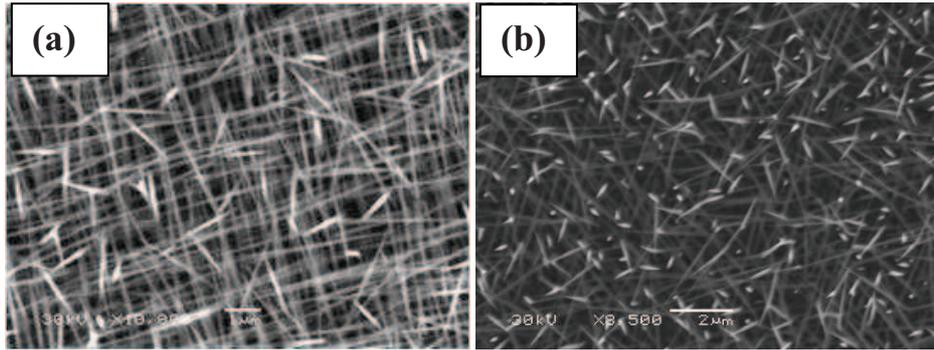


Figure 141 : Images MEB de NFs d'InP:InAs réalisés : a) sur Si(001) et b) sur Si(111) avec la procédure schématisée sur la Figure 139.

Les NFs sont semblables à ceux obtenus lors d'une croissance de simples NFs d'InP. La cristallisation de la goutte semble donc avoir été évitée avec cette deuxième procédure pour laquelle le flux d'In a été stoppé pendant les commutations d'éléments V. C'est donc cette deuxième procédure que nous avons utilisée pour faire l'étude sur le temps de croissance du segment d'InAs.

### II.3 Etude sur le temps de croissance du segment d'InAs

Avec la procédure de commutation d'éléments V optimisée, nous avons réalisé une étude en fonction du temps de croissance (entre 10 et 40s) des segments d'InAs. Les images MEB des NFs crus sur Si(001) (Figure 142-a, b et c) montrent qu'il n'y a pas eu de cristallisation de la goutte et que la croissance axiale n'a pas été interrompue.

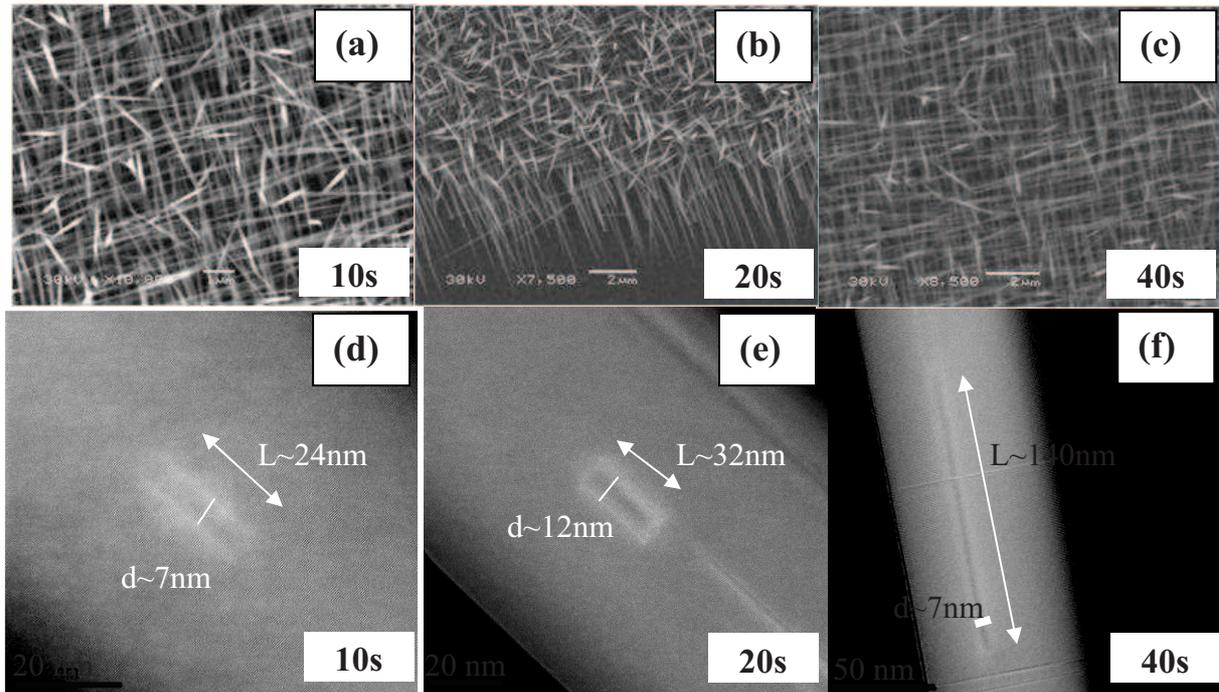


Figure 142 : Images MEB de NFs d'InP avec segment d'InAs cru pendant : (a) 10 s, (b) 20 s et (c) 40 s. Images TEM de ces insertions pour (d) 10 s, (e) 20 s et (f) 40 s.

La caractérisation des segments d'InAs a été réalisée par TEM (Figure 142-d, e et f). Les NFs (segment compris) ont une structure Wz pure. Le diamètre des segments est constant et a une valeur comprise entre 7 et 12 nm, en fonction du NF observé. Ce diamètre qui correspond au diamètre de la goutte du catalyseur indique que ce sont des NFs aiguilles qui ont été observés. Les segments d'InAs sont entourés par une coquille d'InP formée par la croissance radiale. Bien que les segments soient relativement bien définis, les contrastes indiquent que les interfaces entre l'InP et l'InAs sont un peu diffus. Cela peut être attribué à la formation de l'alliage InAsP aux interfaces malgré la procédure employée. A partir de ces images on peut tracer l'évolution de la longueur des segments d'InAs avec le temps de croissance de l'InAs (Figure 143).

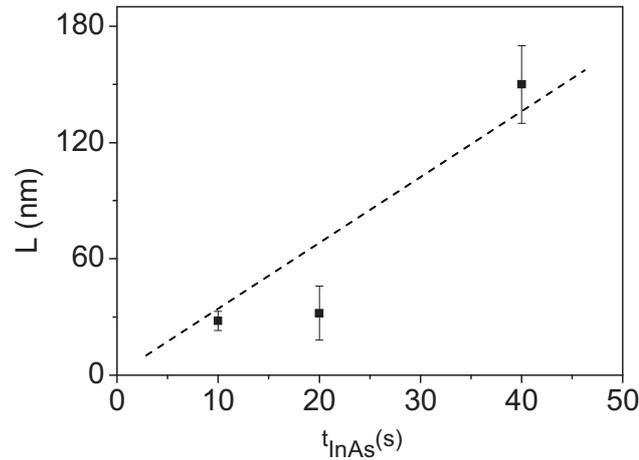


Figure 143 : Evolution de la longueur du segment d'InAs dans les NFs d'InP en fonction du temps de croissance de l'InAs.

Bien que difficile de tirer une tendance avec trois points expérimentaux, la longueur des segments d'InAs semble augmenter linéairement avec le temps de la croissance. En effet, la longueur du segment à  $t = 20$ s peut être moindre que celle attendue en raison d'un diamètre supérieur de la goutte (12 nm) comparativement aux diamètres des deux gouttes (7 nm) et qui a donc du conduire à une vitesse de croissance plus faible du segment. Cette variation linéaire avec le temps de croissance indique que la croissance de l'InAs respecte le temps entre l'ouverture et la fermeture du cache In et ne semble donc pas sensible à un mécanisme de vidage et de remplissage de l'In et des éléments V durant le temps nécessaire ( $t = 15$  s) à la commutation des éléments V.

### II.3.1 Formation d'un puits quantique cylindrique d'InAs

La Figure 144 montre les images TEM de la partie inférieure d'un NF située sous le segment d'InAs.

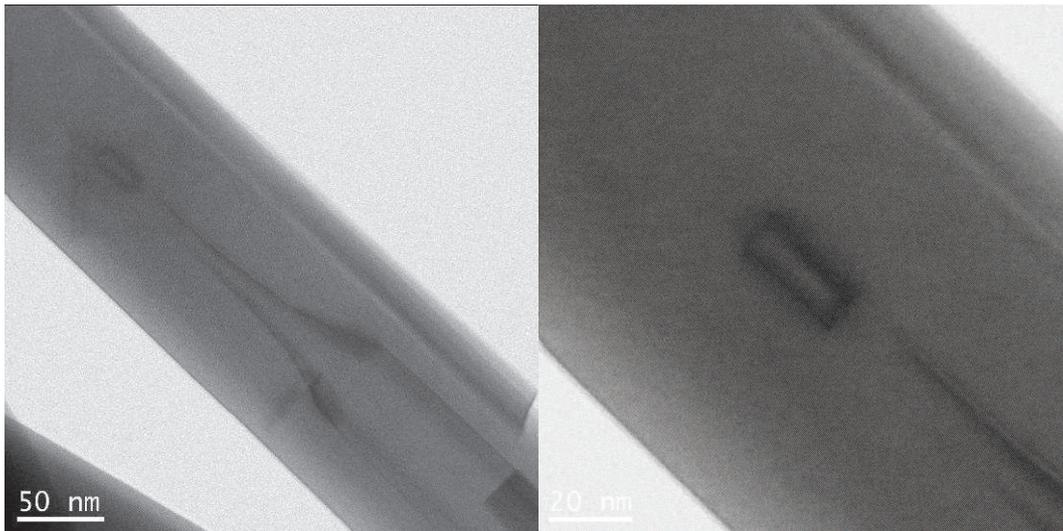


Figure 144 : Images TEM à proximité du segment d'InAs.

Ces images révèlent deux liserés de contraste différent visible pratiquement tout le long de cette partie inférieure du NF. Nous avons attribué ces liserés à un « cylindre » d'InAs formé par la croissance radiale pendant la croissance du segment d'InAs. De cette croissance radiale de l'InAs résulte donc un puits quantique cylindrique (voir le schéma de la Figure 145) qui prend la forme du NFs d'InP (aiguille ou crayon) qu'il avait avant la croissance de l'InAs. Leur largeur augmente évidemment avec le temps de croissance de l'InAs.

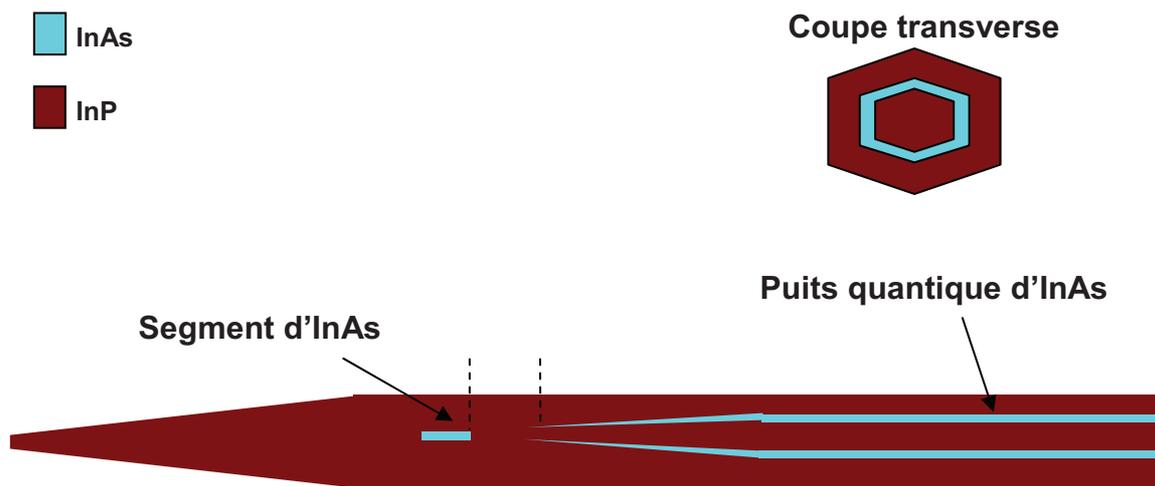


Figure 145 : Représentation schématique des NFs d'InP avec un segment d'InAs.

A partir des images TEM, la vitesse de croissance radiale de l'InAs peut être estimée à 4 nm/mn, valeur similaire à ce que nous avons estimée pour la croissance radiale de l'InP.

Leur largeur change aussi le long du NF puisqu'elle est constante dans la partie basse du NF puis diminue progressivement jusqu'à ce que le cylindre disparaisse complètement à une distance  $d_L$  comprise entre 20 et 60 nm (voir le schéma de la Figure 145). Nous avons attribué cet effet à la longueur de diffusion des adatoms sur les facettes des NFs. En effet, les adatoms qui arrivent sur les facettes à proximité de la goutte à une distance inférieure à la longueur de diffusion vont pouvoir atteindre cette goutte et donc contribuer à la seule croissance axiale.

A partir des images TEM de différents NFs, nous avons pu évaluer l'épaisseur de ces puits quantiques et nous observons d'une manière générale une forte distribution en épaisseur. Par exemple, pour les NFs réalisés avec 10 s de croissance d'InAs (Figure 146) les épaisseurs peuvent aller de 1,5 nm pour un NF à plus de 3 nm pour un autre, ou bien en fonction de la position de la mesure sur un même NF, ou bien encore sur quelle face du NF la mesure est faite. Ces résultats montrent toute la difficulté qu'il y a aussi à contrôler la croissance radiale des NFs.

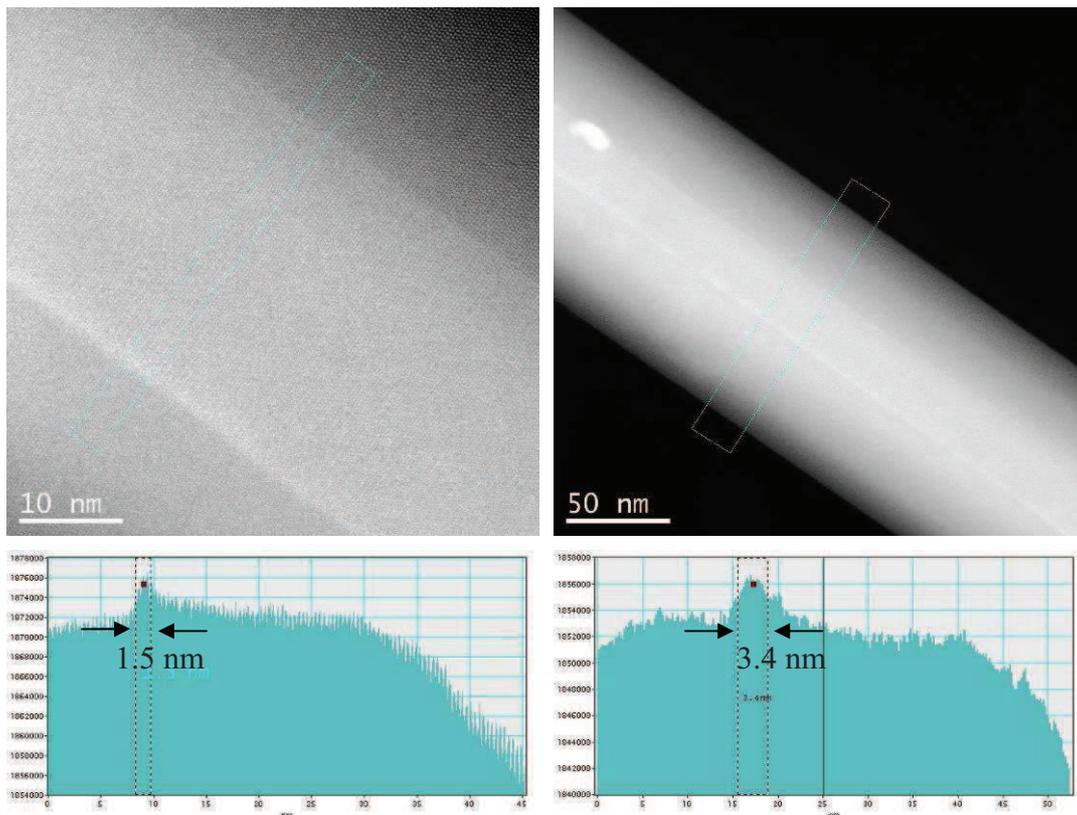


Figure 146 : Images et profils STEM HAADF permettant de mesurer les épaisseurs des puits quantiques cylindriques d'InAs.

## II.4 L'interface InP/InAs

On peut voir sur les images TEM de la Figure 142 que les interfaces formées entre les segments d'InAs et l'InP n'étaient pas complètement abruptes, probablement en raison de la présence simultanée du phosphore et de l'arsenic au moment des commutations de ces deux éléments. Pour améliorer ces interfaces, nous avons donc développé une troisième procédure qui consiste à utiliser le cache général du réacteur d'épitaxie pour isoler complètement l'échantillon au moment des commutations de flux d'éléments V (Figure 147).

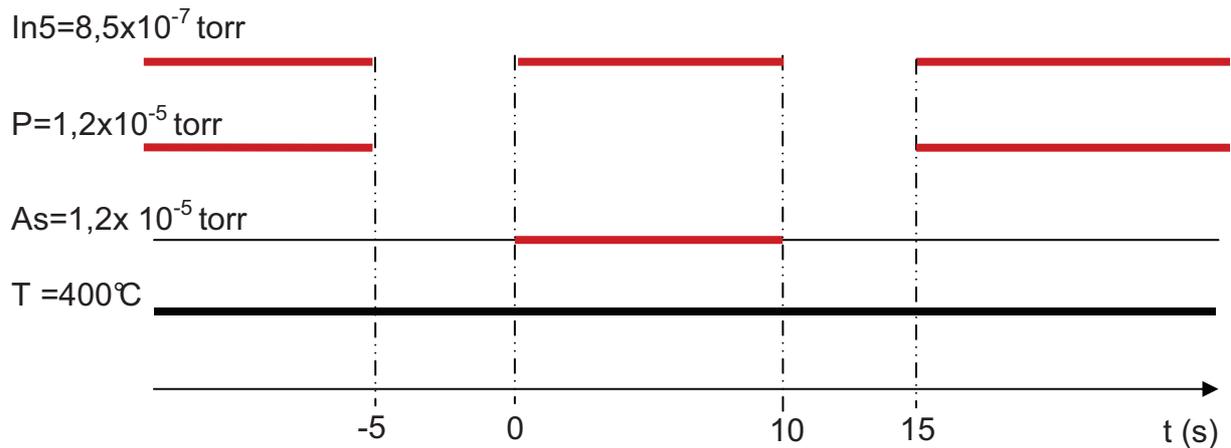


Figure 147 : Procédure de commutation des flux pour la croissance de segments d'InAs dans les NFs d'InP en utilisant le cache général pour isoler l'échantillon au moment de la commutation des flux d'éléments V.

Pour évaluer cette nouvelle procédure nous avons fait croître deux segments d'InAs (10 s de croissance) séparés d'environ 5 nm d'InP (épaisseur visée). La Figure 148 montre l'image TEM d'un NF (de type aiguille car le diamètre de la goutte est égale à 11 nm) qui a cru avec ces conditions.

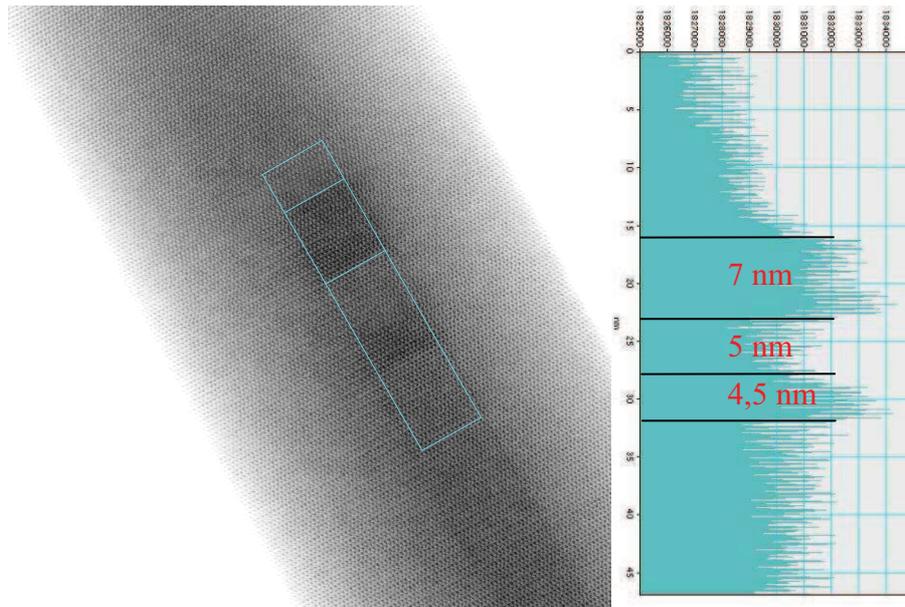


Figure 148 : Image TEM et profil STEM HAADF d'un NF d'InP avec deux segments d'InAs.

On constate que les interfaces apparaissent beaucoup mieux définies, validant cette procédure pour la réalisation d'interfaces InAs/InP plus abruptes. On constate aussi que les deux segments sont séparés d'environ 5 nm, c'est-à-dire égale de l'épaisseur visée. Par contre, les deux segments ne sont pas de longueur égale. Dans la mesure où les flux d'éléments V et d'indium sont arrêtés en même temps et donc que la goutte garde sa composition de sursaturation en indium, nous pensons que cette différence est probablement liée à la composition de la goutte en arsenic. En effet, pour amorcer la croissance du premier segment d'InAs, il faut d'abord saturer la goutte en arsenic. La longueur du premier segment mesurée ici 4,5 nm. Après la croissance du segment d'InP nous pensons que la goutte contient encore des atomes d'arsenic comme cela a été démontré par L. H. G. Tizei et al<sup>3</sup>. La sursaturation pour le deuxième segment d'InAs est donc plus rapide pour conduire à une longueur plus grande que le premier (7 nm). Les longueurs des deux segments d'InAs restent inférieures à la longueur qui a été obtenue avec la deuxième procédure (24 nm) avec 10 secondes de croissance. Cette différence peut être attribuée soit à la différence de diamètre de la goutte (11 nm contre 7 nm) soit à la manière dont ont été réalisées les commutations des éléments V. On notera enfin que les interfaces des puits cylindriques d'InAs/InP crus par croissance radiale sont elles aussi très abruptes.

## II.5 Propriétés optiques des segments d'InAs insérés dans les NFs d'InP

Des mesures de photoluminescence à 14K ont été réalisées sur ces échantillons pour lesquels nous avons fait varier le temps de croissance de l'InAs (Figure 149). Pour les échantillons avec 30 et 40s de croissance d'InAs nous avons utilisé un laser Argon émettant à 514.5 nm et un détecteur InGaAs refroidi par effet Peltier. Les échantillons avec 10 et 20 s d'InAs émettent à une énergie inférieure à 0.78 eV et ne peuvent pas être détectés par un détecteur InGaAs. Ces échantillons ont donc été étudiés sur un autre banc expérimental. Nous avons donc utilisé un détecteur InGaAs étendu refroidi à l'azote liquide qui peut détecter jusqu'à 0.56 eV. Le laser utilisé pour l'excitation était un laser He-Ne (632 nm) de 20 mW.

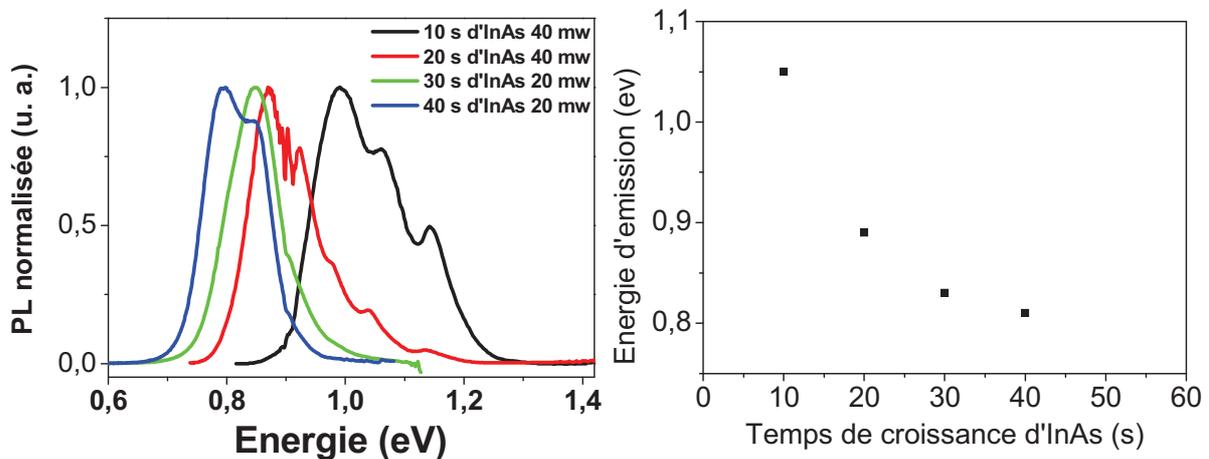


Figure 149 : Spectres de PL à 14K des échantillons de NFs d'InP avec des segments d'InAs et la courbe de l'énergie d'émission en fonction de la longueur des segments.

On observe un décalage vers les hautes énergies des positions des pics de PL en diminuant le temps de croissance du segment d'InAs. Les pics sont centrés à 0.8 eV, 0.84 eV, 0.88 eV et 1.05 eV, respectivement pour les temps de croissance d'InAs de 40 s, 30 s, 20 s et 10 s. Ces pics sont cependant constitués de plusieurs composantes. Ces différentes composantes n'ont pas été associées à des niveaux excités (étude avec la puissance d'excitation) mais à des structures de tailles différentes. Ces résultats sont particulièrement difficiles à interpréter dans la mesure où cette PL peut provenir, soit des segments d'InAs, soit des puits quantiques cylindriques d'InAs dont l'épaisseur augmente elle aussi avec le temps de croissance d'InAs. Sur la base des mesures effectuées précédemment, on peut estimer les épaisseurs des puits à : 3 à 4 nm, 2 à 3.5 nm et 1,5 à 3 nm, respectivement pour les temps de croissance d'InAs de 40 s, 30 s et 10 s. P. Mohan et al<sup>4</sup> ont réalisé des hétérostructures radiales d'InP/InAs/InP avec des épaisseurs de puits d'InAs variables. Ils observent des

émissions à 0,86 eV, 0,98 eV et 1.05 eV qu'ils ont associées par un calcul simple de potentiel à puits carré, respectivement à des épaisseurs de puits d'InAs de 2,08 nm, 1,16 nm et 0.856 nm. Ces valeurs sont assez proches de celles obtenues pour nos échantillons, ce qui nous incite à penser que la PL est donc issue de ces puits quantiques cylindriques d'InAs. Nous pensons donc que les différents pics peuvent être associés, pour l'essentiel, à des puits quantiques cylindriques d'InAs/InP dont l'épaisseur varie par fluctuation de monocouches. Nous pensons aussi que la PL des segments d'InAs, qui doit être de faible intensité au regard de la faible densité de segments, est noyée dans ces spectres. Des études de  $\mu$ PL et de cathodoluminescence sur NF unique sont prévues pour clarifier ce point.

## **II.6 Conclusion**

Ces résultats montrent tout le potentiel de la technologie « nanofils » pour intégrer des sources voisines de 1,5  $\mu$ m de très bonne qualité optoélectronique sur un substrat silicium. Ils montrent aussi que le contrôle de cette source émettrice passe par le contrôle des croissances axiale et radiale des insertions d'InAs dans les NFs d'InP. La difficulté qu'il y a à annuler complètement la croissance radiale en EJM-VLS (par exemple en augmentant la température de croissance au moment de la croissance de l'insertion d'InAs – voir résultats du chapitre 2) incite les groupes concernés à privilégier la maîtrise d'hétérostructures radiales pour la réalisation des sources émettrices en NFs.

## **III Dopage des NFs III-V/Si (001)**

### **III.1 Introduction**

Pour contrôler le dopage des NFs produits par VLS-EJM, il est nécessaire de répondre à un certain nombre de questions dont la première est relative au mécanisme d'incorporation des dopants dans les NFs. A l'heure actuelle, deux mécanismes sont proposés et les deux sont possibles : 1- l'incorporation à travers le mécanisme VLS où le dopant passe par la goutte du catalyseur avant de s'incorporer dans le NF et 2- l'incorporation directe des dopants par les facettes avec la croissance radiale<sup>5</sup>. Il est aussi intéressant de savoir sous quelles conditions ces mécanismes sont privilégiés ainsi que la quantité de dopants incorporés.

Une autre question importante concerne l'influence des dopants sur la croissance proprement dite des NFs et donc sur leur morphologie et leur structure cristalline. M. T. Borgström et al<sup>6</sup> a montré que l'incorporation du Zinc dans les NFs d'InP pouvait modifier la vitesse de croissance des NFs. Ce même effet à été observé pour les NFs d'InP crus en EJM et dopés avec du Si<sup>7</sup>. R. E. Algra et al<sup>8</sup> à trouvé que l'incorporation du Zn favorise la formation de la phase ZB ans les NFs d'InP. Une autre difficulté concernant le dopage des NFs III V vient du fait que certains dopants comme le Si, qui sont amphotères, peuvent s'incorporer par substitution en site III ou V. Il en résulte que le Si peut doper p ou n les semiconducteur III V. Le dopage Si est de type p s'il s'incorpore dans un site V et il est de type n s'il s'incorpore dans un site III. Cette propriété à été démontrée pour des NFs de GaAs de structure ZB<sup>9</sup>. Aucune étude n'a montré jusqu' alors que le même effet puisse avoir lieu avec des NFs III V de structure Wz.

Dans ce qui suit nous allons présenter et discuter les résultats expérimentaux concernant les effets des dopages silicium (Si) et béryllium (Be) sur la croissance VLS-EJM des NFs d'InP et de GaAs. Nous nous intéresserons plus particulièrement à l'influence du dopage sur les propriétés structurales des NFs. Nous présenterons aussi un premier résultat concernant les mesures électriques réalisées au LTM sur des NFs d'InP dopés Si afin d'en déterminer le type de dopage.

## III.2 NFs d'InP dopés Si

### III.2.1 Caractérisations structurales

Nous avons réalisé des croissances de NFs d'InP/Si(001) dopés Si avec différentes températures de la cellule de Si : 1060°C, 110°C et 1130°C. Une température de cellule de silicium de 1060°C correspond à un dopage de type n équivalent de  $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  pour une couche 2D d'InP avec une vitesse de 1  $\mu\text{m/h}$ . Les conditions de croissance des NFs étaient les suivantes : température de croissance de 380°C, PEF d'Indium de  $7 \times 10^{-7}$  torr et PEF de Phosphore ajustée pour un rapport V/III de 14. Dans ces conditions de croissance (et sans dopage), la vitesse de croissance axiale des NFs est typiquement de 200 nm/mn. La durée de la croissance a été fixée à 20 mn (sauf pour l'échantillon à  $T_{\text{Si}} = 1060^\circ\text{C}$  pour lequel elle était de 15 mn). La Figure 150 montre les images MEB des NFs d'InP dopés Si obtenus dans ces conditions.

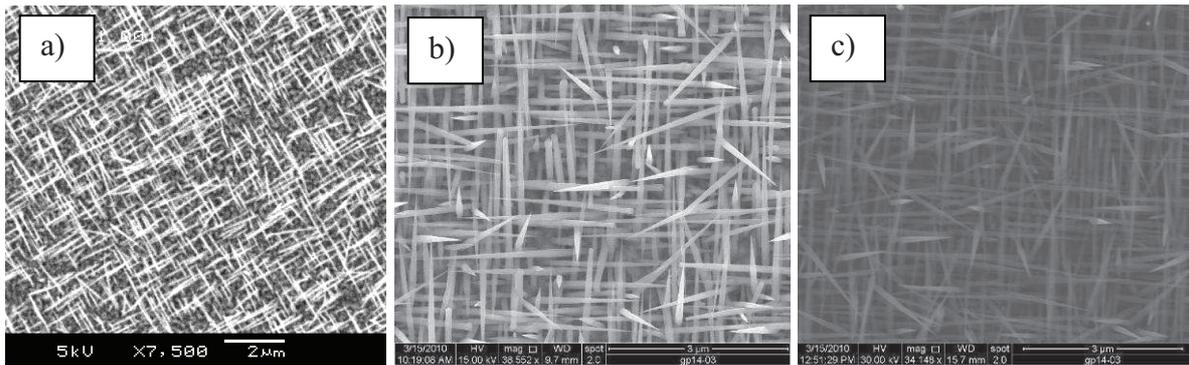


Figure 150: Images MEB de NFs d'InP/Si(001) dopés Si avec une température de la cellule de Si respectivement de : a) 1060° C, b) 1100°C et c) 1130°C.

Pour ces valeurs de  $T_{Si}$ , la densité des NFs est semblable à celle obtenue pour les NFs non dopés. Nous observons le « quadrillage » caractéristique de la croissance de NFs sur une surface Si orientée (001) avec une morphologie de type « aiguille ». On note cependant que la longueur moyenne des NFs dopés Si est de 1  $\mu\text{m}$  alors que, dans les mêmes conditions, les NFs non dopés font typiquement 2  $\mu\text{m}$ . La présence du flux de Si semble donc réduire fortement la vitesse de croissance axiale. Un effet semblable a déjà été observé dans des travaux de L. Rigutti et al<sup>7</sup> concernant la vitesse de croissance des NFs d'InP/InP réalisés aussi en EJM et avec l'or comme catalyseur. La vitesse de croissance est réduite en augmentant le flux de Si et le taux de dopage. Cet effet est expliqué par la diminution de la longueur de diffusion des adatoms sur les facettes des NFs qui se traduirait par le changement de morphologie des NFs. La Figure 151 montre les images TEM d'un NF d'InP dopés Si (avec  $T_{Si}=1060^{\circ}\text{C}$ ).

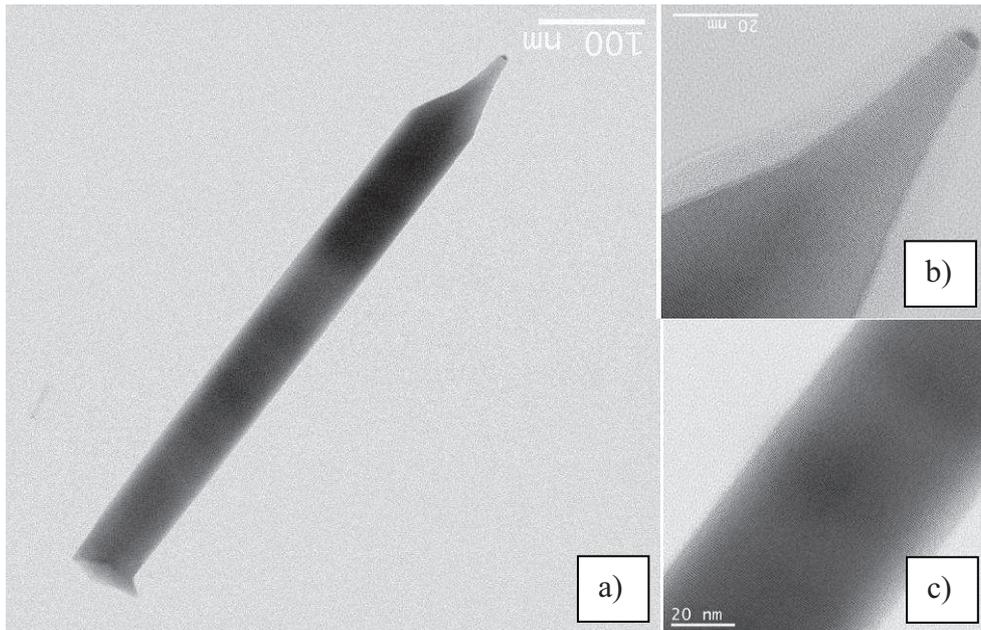


Figure 151: Images TEM d'un NF d'InP dopé Si ( $T_{Si}=1060^{\circ}C$ ).

La Figure 151-a montre que les NFs ont typiquement une forme « crayon » avec un diamètre constant le long du NF et qui ne s'affine qu'au sommet. On observe cependant que la forme est asymétrique comme pour les NFs « aiguille ». La Figure 151-b montre que le diamètre du catalyseur est d'environ 6 nm. Nous avons vu dans le chapitre 2 que les diamètres de catalyseur inférieurs à 15 nm donnent lieu à la croissance de NFs « aiguille » et que les diamètres supérieurs à 15 nm donnent lieu à des NFs « crayon ». A la vue du diamètre du catalyseur, les NFs auraient donc dû avoir une forme « aiguille ». Ces résultats contradictoires s'expliquent cependant par ce que nous avons vu au chapitre 2, à savoir que la différence entre les morphologies « aiguille » et « crayon » est due essentiellement à la différence entre les vitesses de croissance axiale et radiale, elle-même dépendante de l'inclinaison des NFs. L'obtention des NFs « crayon » confirme la faible vitesse de croissance des NFs en présence du Si et donc la faible longueur de diffusion des adatoms dans ces conditions. Le diamètre typique de ces NFs est de 70 nm, ce qui conduit à une vitesse de croissance radiale de l'ordre de 7 nm/mn. Cette vitesse de croissance est légèrement supérieure à ce qui est observé pour les NFs non dopés (4 à 6 nm/mn). L'augmentation de la croissance radiale confirme aussi la diminution de la longueur de diffusion des adatoms. Pour conclure, c'est donc la diminution de la vitesse de croissance axiale de ces NFs inclinés qui les conduit à se rapprocher d'une morphologie de type « crayon ».

Concernant les propriétés structurales proprement dites des NFs dopés Si, les images HRTEM (Figure 151-c) montrent que la densité de défauts est comparable à ce qui est observé pour les NFs non dopés dans les mêmes conditions de croissance. Le dopage des NFs d'InP avec du Si ne semble donc pas avoir d'influence particulière sur la structure cristalline de NFs d'InP/Si.

### III.2.2 Sur la mesure du dopage

Le type et la valeur du dopage des NFs sont des caractéristiques qui restent très difficiles à mesurer pour des structures unidimensionnelles. Les techniques classiques, l'effet Hall par exemple, sont en effet inadaptées à la mesure du dopage des NFs. Une des méthodes développées pour atteindre cet objectif, consiste d'abord à évaluer le type de dopage (n ou p), puis à en évaluer la valeur si possible, à partir de caractéristiques I-V mesurées sur un composant de type MOS à grille face arrière réalisé sur un NF unique<sup>10</sup>. Cette technologie a été mise en œuvre par B. Salem au LTM-CNRS -Grenoble sur nos NFs d'InP dopés Si. Pour cela, les NFs sont cassés mécaniquement aux ultra-sons dans une solution (par exemple l'isopropanol) et déposés aléatoirement sur une couche de SiO<sub>2</sub> de 200 nm d'épaisseur qui l'isole d'un substrat de Si dopé p<sup>+</sup> qui servira de contact de grille. Deux procédés sont développés en fonction du diamètre des NFs. Le premier procédé, pour des nanofils de diamètre inférieur à 50 nm, consiste à réaliser des croix d'alignement sur le substrat par lithographie électronique. Les NFs sont ensuite dispersés sur ce dernier. On repère les NFs par rapport à ces croix et on définit ainsi les contacts source et drain par lithographie électronique (Figure 153). Le deuxième procédé, pour les NFs de diamètre supérieur à 50 nm, consiste à disperser les NFs sur un substrat recouvert par un oxyde, puis par photolithographie à définir les contacts source et drain (Figure 152). Dans les deux cas, on dépose les métaux des contacts et on réalise le lift-off. Les contacts source et drain sont réalisés à partir d'un alliage Ti/Au/Ge/Au suivi par un recuit (400°C/1 min). Avant les dépôts du métal, les NFs subissent préalablement une gravure physique (plasma Ar) dans le bâti d'évaporation afin de graver l'oxyde natif afin d'améliorer le contact. A la fin de ces deux procédés on élimine les résiduels organiques par un plasma oxygène.

Le résultat d'une telle technologie réalisée au LTM par B. Salem sur les NFs d'InP dopés Si est présenté sur la Figure 152 et la Figure 153.

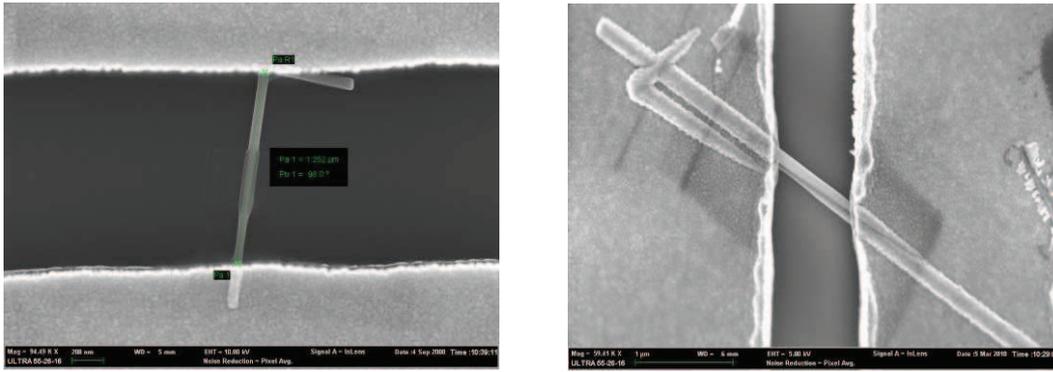


Figure 152 : Prises de contact source-drain sur des NFs d'InP dopés Si par photolithographie.

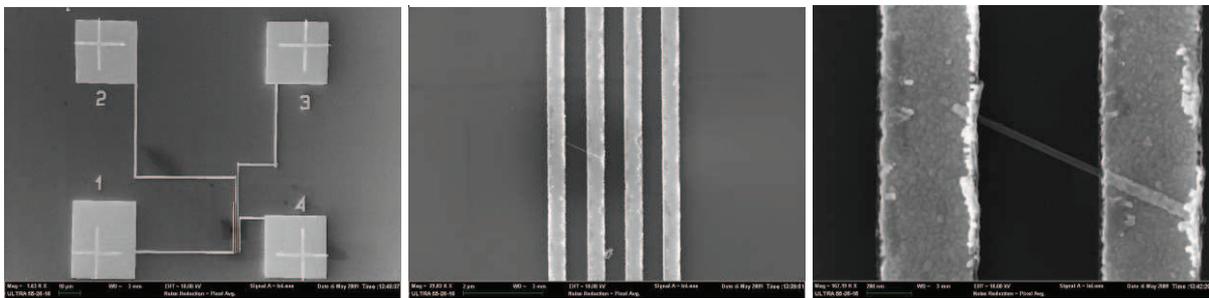


Figure 153 : Prises de contact source-drain par lithographie électronique.

La Figure 154 montre une caractéristique  $I_d-V_g$  d'un tel composant MOS à grille arrière réalisé sur un NF d'InP dopé Si.

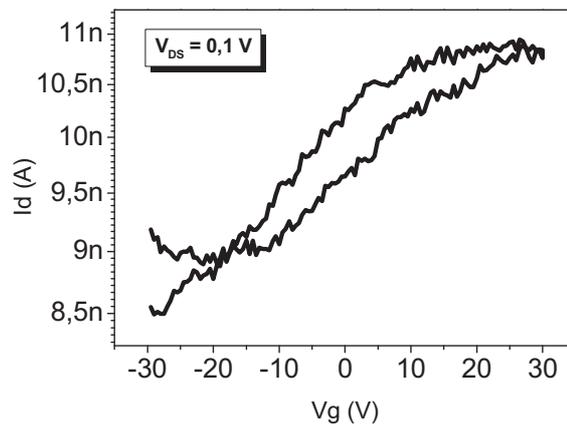


Figure 154 : Caractéristiques (a)  $I(V)$  et (b)  $I_d-V_g$  mesurées sur un NF d'InP dopé Si.

L'allure de la caractéristique  $I_d-V_g$  qui montre qu'une tension de grille négative diminue la valeur de  $I_d$  et donc diminue la concentration de porteurs libres, confirme bien que le NF dopé Si est bien de type n. Dans les conditions de croissance, le silicium s'incorpore

bien en site de substitution de l'élément III. Des mesures plus avancées seront réalisées pour évaluer la concentration en porteurs.

### III.3 NFs d'InP dopés Be.

#### III.3.1 Caractérisations structurales

Nous allons nous intéresser maintenant à l'influence du dopage Be sur les propriétés structurales des NFs d'InP crûs sur Si(001). Nous avons réalisé des croissances de NFs d'InP/Si(001) dopés Be avec différentes températures de la cellule de Be : 640°C, 680°C, 730°C, 760°C, 790°C et 820°C. Une température de cellule de Be de 760°C correspond à un dopage équivalent de  $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  pour une couche 2D d'InP avec une vitesse de  $1 \mu\text{m/h}$ . Les conditions de croissance des NFs étaient les suivantes : température de croissance de 380°C, PEF d'Indium de  $7 \times 10^{-7}$  torr et PEF de Phosphore ajustée pour un rapport V/III de 14. La durée de la croissance a été fixée à 20 mn. La Figure 155 montre des images MEB des NFs dopés Be obtenus dans ces conditions.

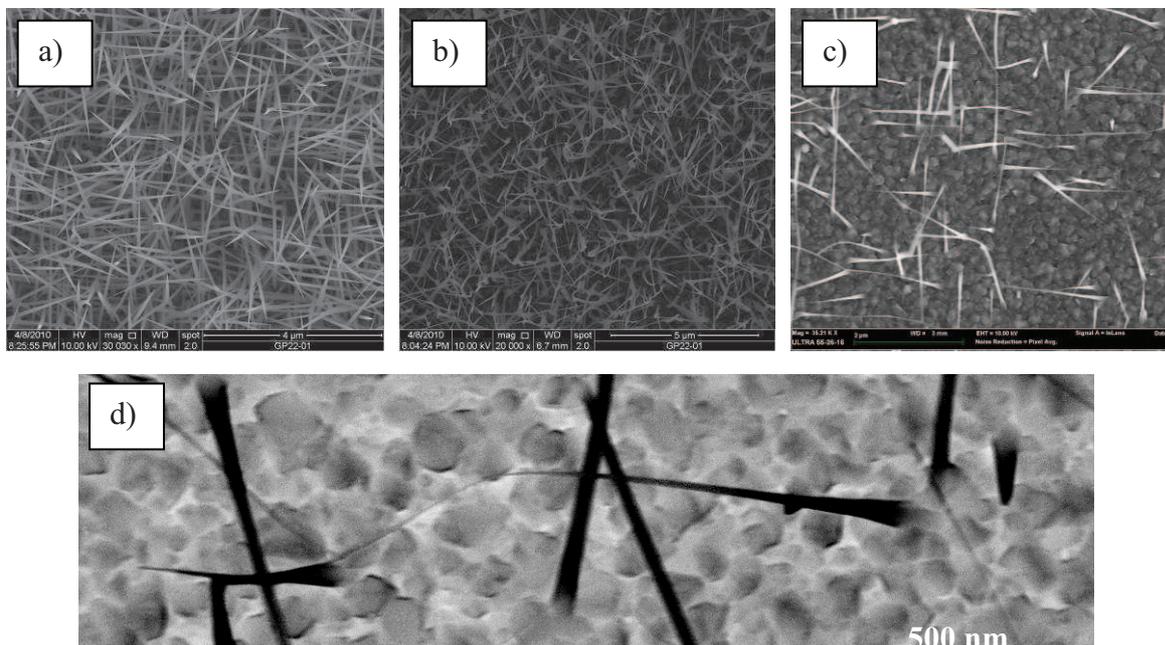


Figure 155: Images MEB de NFs d'InP/Si(001) dopés Be avec une température de la cellule de Be respectivement de : a) 640° C, b) 680°C et c) et d) 760°C.

Jusqu'à  $T_{Si}$  de 680°C, la densité des NFs est semblable à celle obtenue pour les NFs non dopés. Au-delà, elle diminue fortement. On observe que la direction de croissance des

NFs est très aléatoire. Pour  $T_{Be}=680^{\circ}\text{C}$  et au-delà, les NFs ne sont plus rectilignes. Contrairement aux NFs dopés Si, les NFs dopés Be atteignent voire dépassent les deux micromètres. Le dopant Be ne limite donc pas la vitesse de croissance axiale mais semble au contraire la favoriser. Les NFs sont par contre rapidement très fins avec un diamètre qui s'affine continuellement le long du 1<sup>er</sup> micron des NFs. Ce type de profil semble indiquer que la croissance radiale est très fortement limitée en présence de Be. La caractérisation par TEM d'un NF d'InP dopé Be (avec  $T_{Be}=760^{\circ}\text{C}$ ) est présentée sur la Figure 156.

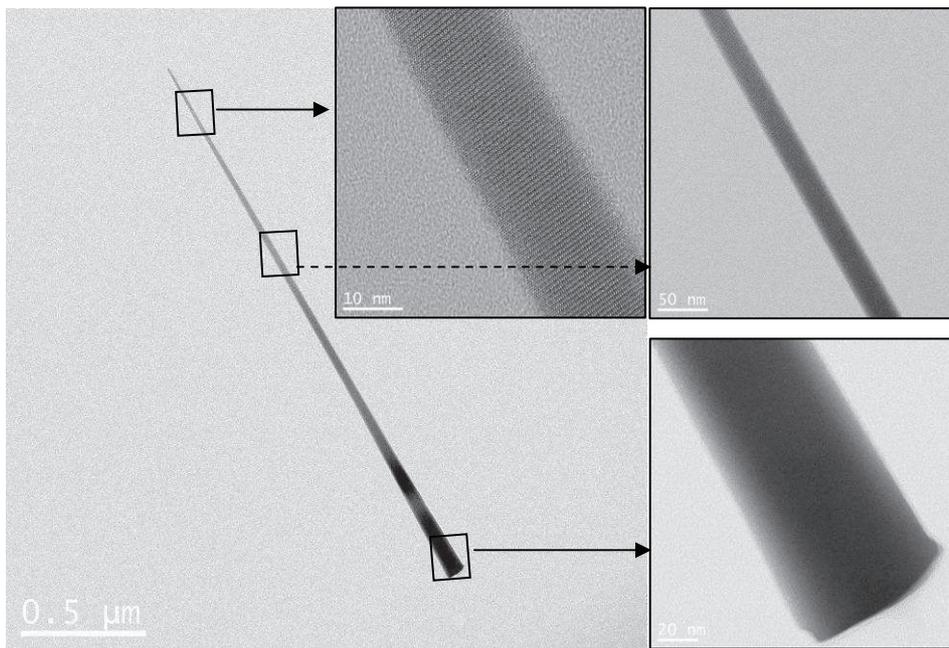


Figure 156 : Images TEM d'un NF d'InP dopé Be ( $T_{Be}=760^{\circ}\text{C}$ ).

Nous n'observons aucune zone d'accumulation de marches sur toute la longueur du NF. Cela confirme la diminution progressive du diamètre, celle-ci étant plus prononcée dans le 1<sup>er</sup> micron à la base du NF. Le dopage Be ne semble pas avoir d'effet sur la qualité cristalline des NFs d'InP dans la mesure où nous observons une structure Wz avec peu de défauts, comme observé pour les NFs non dopés crûs avec les mêmes conditions de croissance.

Le sommet des NFs étant très fin, il casse au cours de la préparation des échantillons pour les observations TEM et est donc difficile à imager. Par chance, une extrémité d'un NF cassé peut s'attacher à un autre NF et permettre son observation (Figure 157).

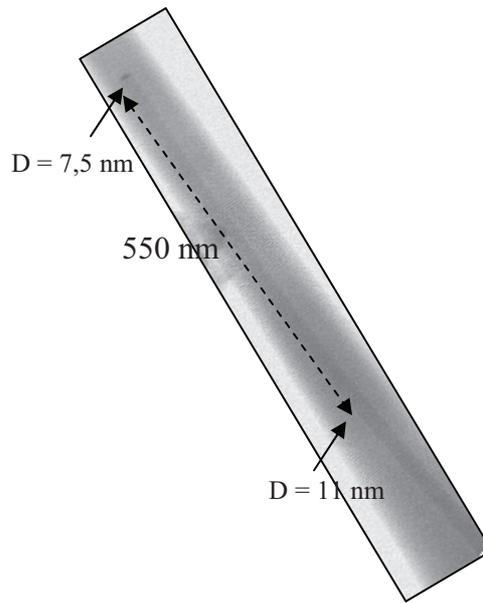


Figure 157: Image TEM de l'extrémité d'un NF d'InP dopé Be ( $T_{Be}=760^{\circ}C$ ).

Cette image confirme que la partie finale des NFs peut dépasser  $1\mu m$  de longueur avec une croissance latérale très faible. Une augmentation de 7,5 nm (taille de la goutte du catalyseur) à 11 nm est ainsi seulement observée à 550 nm de l'extrémité du NF. Le dopage Be produit donc un effet remarquable sur la croissance des NFs d'InP en réduisant considérablement la croissance radiale, l'effet étant d'autant plus important que le dopage (ou tout au moins le flux de Be) est élevé.

*Remarque : Au moment de la rédaction de ce manuscrit, l'évaluation de la nature et de la valeur du dopage Be n'avait pas encore été effectuée.*

### III.4 Conclusion

A partir des résultats de dopage n par Si et p par Be des NFs d'InP obtenus dans cette partie, on peut conclure que les dopants ont une influence sur la vitesse de croissance et la morphologie des NFs : le dopage Si augmente la vitesse de croissance radiale et diminue la vitesse de croissance axiale tandis que le dopage Be diminue la vitesse de croissance radiale. Ces observations tendent à indiquer qu'une croissance de jonction p-n cœur coquille se déroulera plus facilement avec un cœur dopé p et une coquille dopée n.

Ces effets engendrent des morphologies de NFs différentes en fonction du type de dopage: le type « crayon » est favorisé pour les NFs dopés Si et le type « aiguille » très fines et sans zone d'accumulation de marches pour les NFs dopés Be.

Nous avons montré, à partir de mesures I(V) réalisées sur les NFs d' InP dopés Si, que ces NFs sont bien dopés n.

Nous avons signalé l'existence de deux mécanismes d'incorporation possibles pour les dopants : mécanisme VLS par le catalyseur ou par les facettes avec la croissance radiale. Dans le cas du dopage Si, nous avons vu que la croissance radiale est importante en comparaison du diamètre du cœur du NF crûs par le mécanisme VLS. Comme cela a déjà été signalé<sup>7</sup>, on peut donc penser que la concentration de Si dans les NFs est fortement dépendante de son incorporation par les facettes.

Dans le cas du dopage Be, la croissance radiale étant au contraire très faible, la concentration de Be dépendra principalement de son incorporation par le mécanisme VLS.

### III.5 Compléments

*Complément 1 : Bien qu'inachevée cette étude nous a permis d'avancer dans le savoir-faire nécessaire à la réalisation de NFs d'InP à jonction p-n cœur-coquille et puits quantique radial d'InAsP, tels que visés dans le projet INSCOOP. Sur la base de ce savoir-faire partiel, des essais de croissance de tels NFs d'InP ont été réalisés sur Si(111) (voir Figure 158). Les structures n'ont cependant pu être analysées et exploitées au moment de la rédaction de ce manuscrit.*

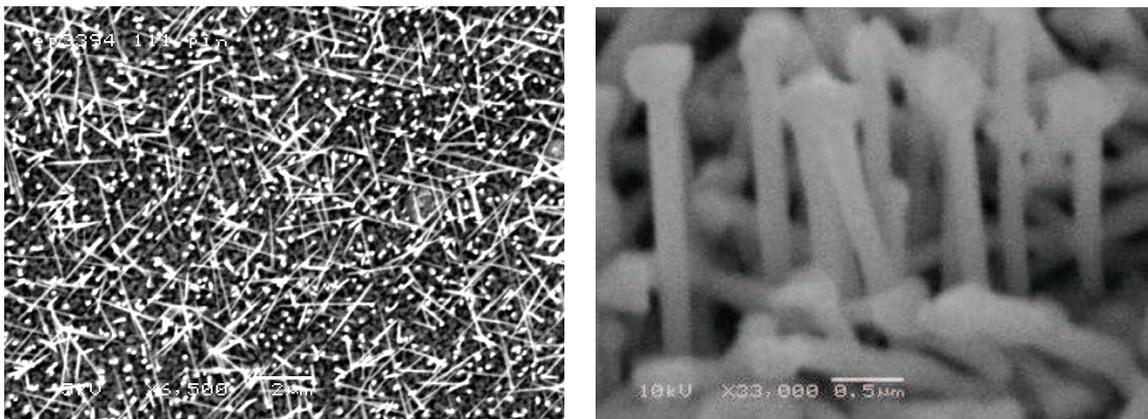


Figure 158 : Images MEB de NFs InP à jonction p-n cœur-coquille crûs sur Si(111). Le cœur a été crû à 380°C et la coquille à 310°C après avoir cristallisé la goutte sous un fort flux d'élément V.

**Complément 2** : L'autre étape nécessaire à l'intégration des NFs dans de futurs composants est l'étape délicate de l'encapsulation et de la planarisation, qui est nécessaire à la prise des contacts électriques. La Figure 159 montre les premiers essais d'encapsulation et de planarisation par un polymère, de NFs d'InP crûs sur un substrat de Si(111), réalisés au laboratoire DOPT du CEA-LETI-Minatec par L. Grenouillet. Bien que relativement encourageants du point de vue des espaces remplis par le planarisant, ces premiers essais ont montrés que les NFs pouvaient cassés sous le seul fait du dépôt et que le procédé demandait donc à être optimisé.

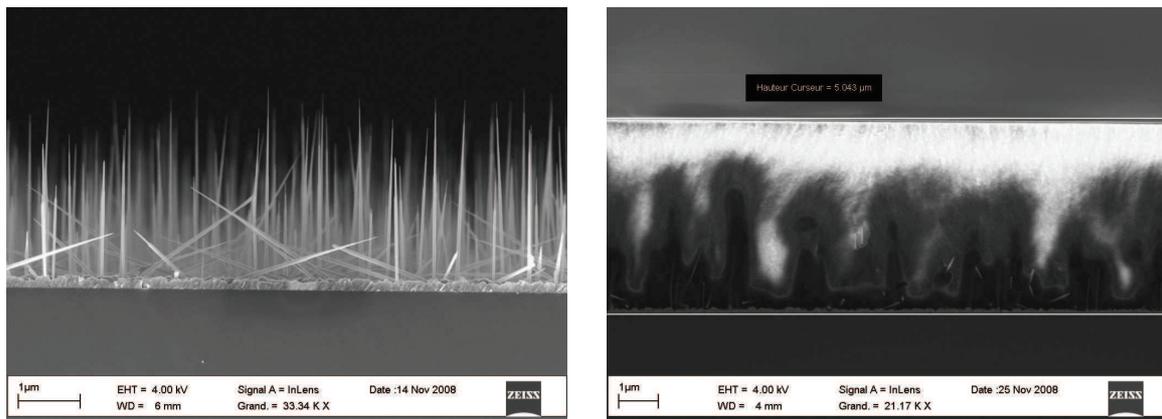


Figure 159: Images MEB de NFs InP/Si(111) : a) avant et b) après par une encapsulation/planarisation polymère réalisée au DOPT/CEA-LETI par L. Grenouillet

## IV Localisation

### IV.1 Introduction

La fabrication des composants optoélectroniques ou photonique à base de NFs nécessite le contrôle du diamètre, de la densité ainsi que de la position des NFs sur le substrat. Pour le couplage de la lumière émise par des NFs avec un guide d'onde silicium, il faudra savoir localiser les NFs sur celui-ci (Figure 132-b). Des composants prospectifs, tels les « cages à photons », nécessiteront par exemple le positionnement des NFs sur un cercle, avec des diamètres et écartements spécifiques.

La cage à photons est un concept de l'équipe Nanophotonique de l'INL<sup>1,2</sup> basé sur l'utilisation de nano-piliers semiconducteurs à haut indice optique pour « asservir » des photons dans l'air. Le concept consiste à prendre des miroirs PCM (Photonic Crystal Mirror)<sup>11</sup> et à les incurver afin d'en faire des cages à photons (Figure 160)

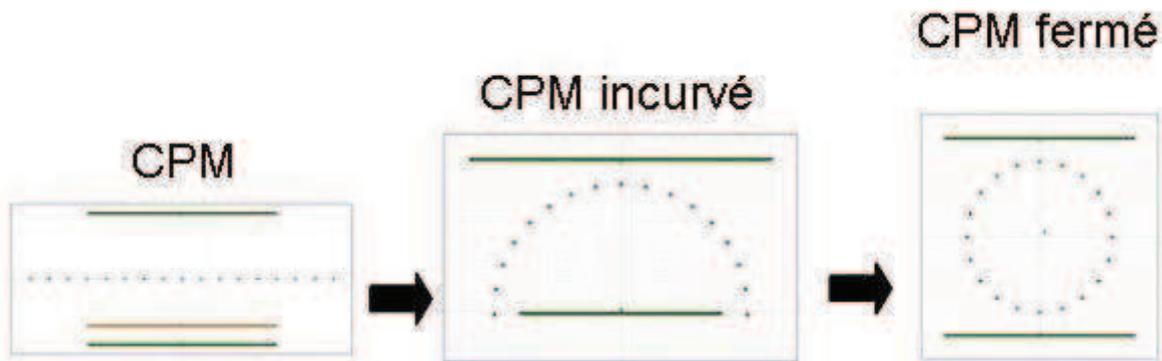


Figure 160: Concept de la « cage à photons » basé sur l'utilisation d'un CPM fermé.

L'optimisation des paramètres des nano-piliers (diamètre  $D=270$  nm, périodicité  $P=1$   $\mu\text{m}$ ) par FDTD 2D conduit à des réflectivités supérieures à 99,5% dans la gamme de longueur d'onde de 1,5-1,6  $\mu\text{m}$ . Le calcul FDTD 2D permet aussi de caractériser les modes résonnants d'une telle structure avec des nano-piliers de hauteur infinie (Figure 161). En raison de sa nature quasi-cylindrique, cette cavité montre des modes de galerie qui sont affectés par la corrugation périodique associée aux nano-piliers. Comme le but d'une telle cage à photons est de confiner l'énergie électromagnétique au centre de la cavité, le design doit être adapté pour renforcer le mode radial (Figure 161-a). Le calcul montre qu'avec de tels nano-piliers, le plus

haut facteur de qualité de la « cavité-cage »,  $Q=7000$ , est obtenu pour une cage de 18 nanopiliers et donc d'environ  $7\ \mu\text{m}$  de diamètre.

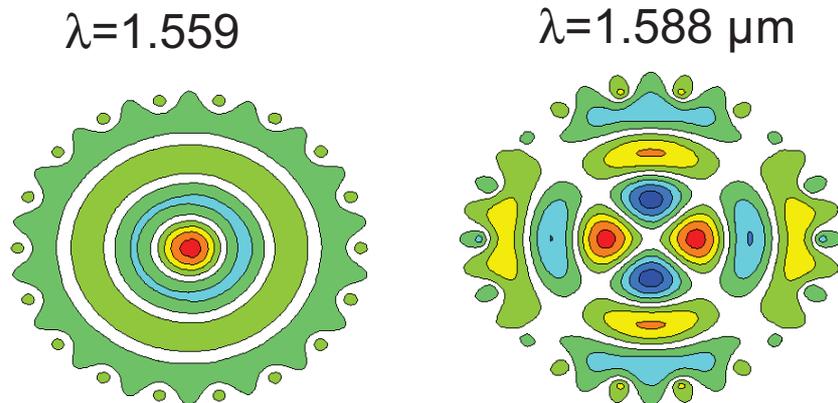


Figure 161: Distribution du champ électromagnétique pour deux modes résonnants d'une cage à 18 nanopiliers .

Un objectif ultime pourrait être de placer un NF émetteur (de diamètre différents de ceux de la cage) au centre de la cage à photons, tel que schématisé sur la Figure 162, pour y confiner les photons émis.

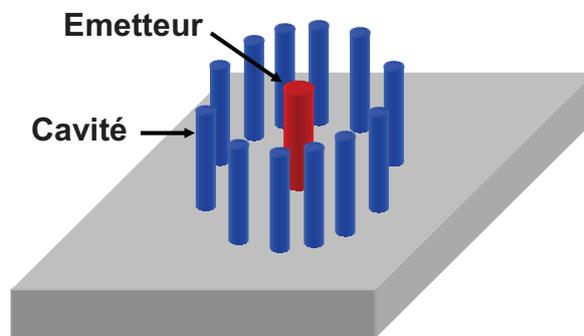


Figure 162: NF émetteur au centre d'une cage à photons.

De par le principe de la croissance EJM-VLS, la réalisation d'une telle structure est théoriquement possible par le contrôle du diamètre et de la position des particules du catalyseur. En parallèle avec une étude de faisabilité d'une cage à photons par lithographie et gravure (approche top-down), nous avons donc initié la même étude de faisabilité des nanopiliers de la cage à photons par croissance EJM-VLS (approche bottom-up).

L'objectif est donc réaliser un réseau circulaire de NFs III-V d'environ 270 nm de diamètre, répartis sur un cercle de 7  $\mu\text{m}$  de diamètre et espacés de 1  $\mu\text{m}$ , sur un substrat de Si. La localisation des particules (ou plots) a été réalisée par lithographie électronique et lift-off. Cette partie de l'étude a été réalisée lors d'un séjour de 7 semaines que j'ai effectué au CRN2 à l'Université de Sherbrooke au Québec. Le savoir-faire a d'abord été développé en réalisant des réseaux carrés de plots d'or de diamètre et périodicité différents. De part les diamètres visés et la difficulté de faire « démarrer » des NFs III-V de diamètres supérieurs à une trentaine de nm sur un substrat de Si (voir résultats du Chapitre 2), nous avons développé le « patterning » à la fois sur des substrats de Si(111) et des substrats de InP(111) pour ne pas être confronté au problème du désaccord de maille NF-substrat. L'orientation (111) a été naturellement choisie pour favoriser la croissance verticale des NFs, contrainte indispensable pour la réalisation de la structure de type « cage à photons ».

## **IV.2 Résultats expérimentaux**

### **IV.2.1 Patterning**

Les différentes étapes d'un patterning par la technique de lift-off sont les suivantes : le dépôt d'une double couche de résine (PMMA), la lithographie électronique, le développement de la résine, le dépôt d'or et enfin le lift off proprement dit. Ces étapes sont schématisées sur la Figure 163 .

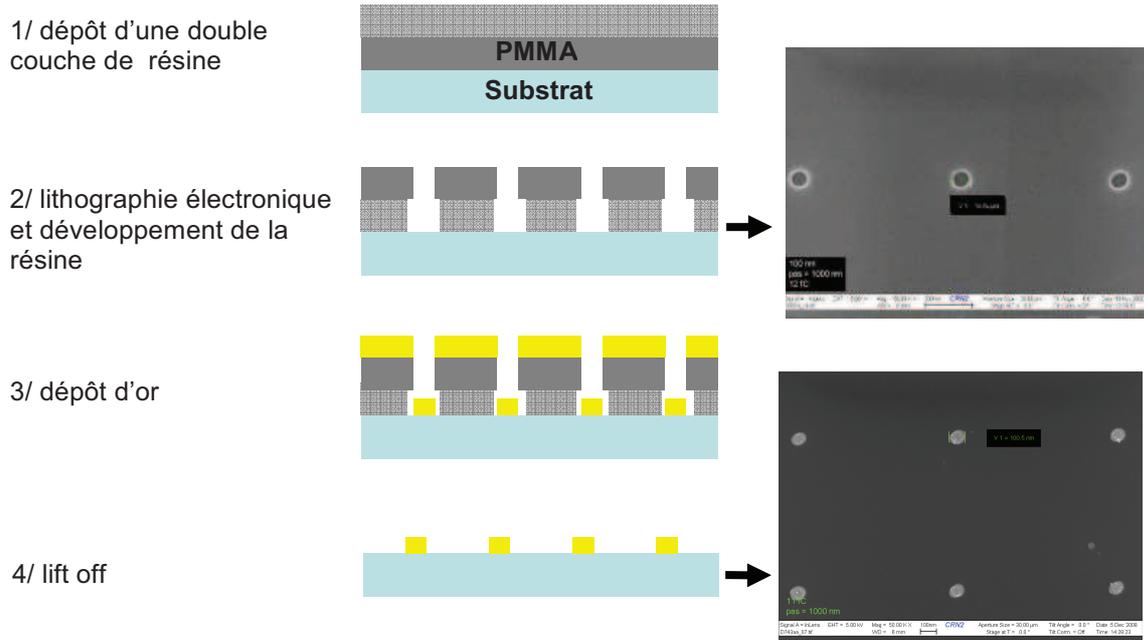


Figure 163 : Illustration des étapes conduisant à la localisation des plots d'or.

Différents réseaux carrés de plots d'or d'environ 20 nm de hauteur avec des diamètres allant de 50 à 250 nm et des périodicités allant de 500 nm à 2  $\mu\text{m}$ , ont été réalisés. La production de plots de petit diamètres (30 -50 nm) s'est avérée relativement difficile comparativement aux plots dont le diamètre est supérieur ou égal à 100 nm. La

Figure 164 montre des images MEB des réseaux obtenus.

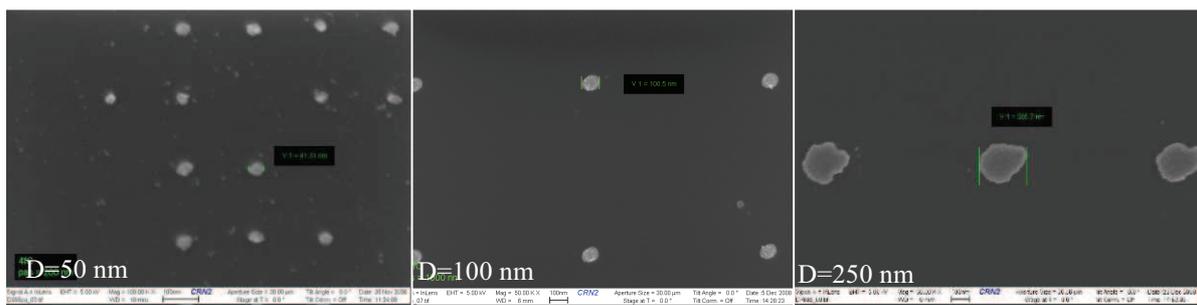


Figure 164 : Images SEM de réseaux de plots d'or localisés sur Si (111) avec des périodicités de : (a) 200 et (b et c) 1000 nm et des diamètres de : (a) 50 nm, (b) 100 nm et (c) 250 nm.

Pour les petits diamètres de 50 nm, nous observons typiquement deux problèmes : le premier vient du manque de plusieurs plots dans le réseau et le deuxième est la présence de particules parasites sur le substrat. L'absence de certains plots du réseau pour les petits diamètres peut avoir deux origines : le manque d'adhérence des plots sur le substrat au moment du lift-off (ce qui n'est pas observé pour les autres diamètres) ou bien que les trous

réalisés dans la résine n'arrivent pas jusqu'à la surface du substrat. La Figure 165 montre par exemple l'image MEB d'un tel réseau de trous avant le dépôt d'or.

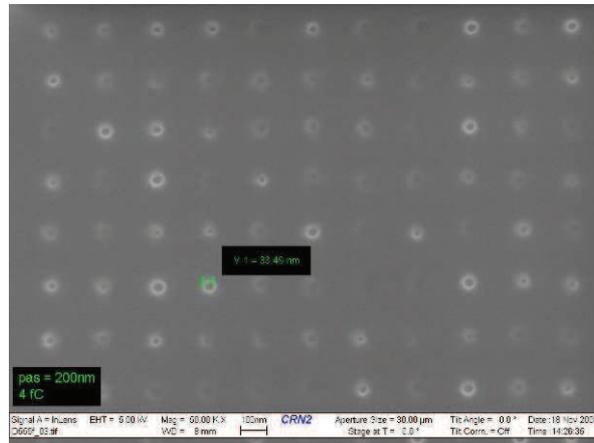


Figure 165 : Image MEB après lithographie électronique d'un réseau de trous de périodicité de 200 nm.

Il est clair que tous ces trous n'ont pas la même profondeur et que plusieurs trous ne seront pas assez profonds pour permettre le dépôt d'or sur le substrat. Il faut noter que par soucis de temps nous avons dû utiliser la même épaisseur de la double couche de PMMA pour tous les diamètres de trous visés, à savoir 160 nm. A cause de cette épaisseur importante, il est difficile de trouver des conditions de lithographie électronique (puissance et temps d'insolation de la résine par le faisceau d'électrons) permettant d'obtenir des trous de petit diamètre et assez profonds. Les études se poursuivent, en parallèle à l'INL et au CRN2, pour optimiser les conditions expérimentales permettant d'obtenir des plots d'or de quelques dizaines de nm de diamètre.

Pour les diamètres supérieurs à 200 nm, les plots ne sont pas homogènes en taille. Le meilleur résultat est obtenu pour les diamètres de 100 nm pour lesquels tous les plots sont présents et ont une taille et une forme relativement homogènes.

#### IV.2.2 Croissance des NFs sur substrats « patternés »

Les premiers essais concluants de croissance, c'est à dire avec lesquels nous avons observé des NFs, ont été réalisés sur substrats patternés de Si avec des réseaux de plots d'or d'environ 100 nm de diamètre et de 1 µm de périodicité. Afin de s'affranchir d'un possible effet néfaste du désaccord de maille, ce sont des NFs de GaAs que nous avons fait croître. Préalablement à la croissance, les substrats patternés ont subi une désoxydation avec une solution de BOE. Ils ont ensuite été traités thermiquement à 600°C pendant 15 mn dans la

chambre de croissance, pour permettre la formation de gouttelettes liquides du catalyseur (alliage Si-Au). La croissance des NFs de GaAs a été réalisée à la même température de 600°C avec un rapport V/III de 15. Le résultat de cette croissance est présenté sur la Figure 166.

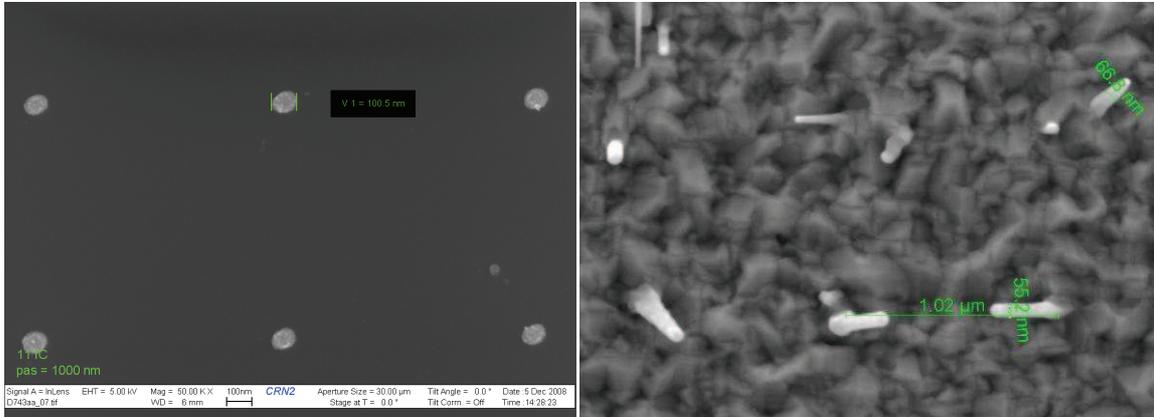


Figure 166 : Images MEB: (a) d'un réseau de plots d'or de 100 nm de diamètre et 1  $\mu\text{m}$  de périodicité et (b) du résultat de la croissance de NFs de GaAs sur le même réseau.

La périodicité du réseau de plots d'or de 1  $\mu\text{m}$  était retrouvée pour les NFs de GaAs dont les diamètres étaient de 50 – 60 nm et donc inférieurs au diamètre des plots de 100 nm. Sur certaines positions on peut aussi observer la croissance de deux NFs. Pour interpréter ces résultats, nous avons mis en cause le traitement thermique précédant la croissance. Il faut rappeler que la forme du plot avant la croissance est cylindrique avec une hauteur de 20 nm. Après le traitement thermique ce plot peut devenir une goutte liquide d'alliage Au-Si de diamètre inférieur à 100 nm. Il peut aussi conduire à la formation de plusieurs gouttes qui vont donner lieu à la croissance de plusieurs NFs (Figure 167).

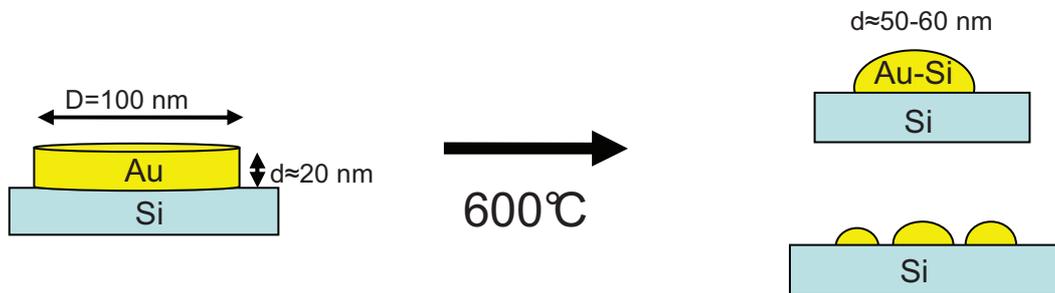


Figure 167 : Représentation schématique des évolutions possibles d'un plot d'or lors du traitement thermique à 600°C.

Ces résultats préliminaires ont donc montré la difficulté de la tâche. Pour réussir une cage à photons de NFs III-V sur un substrat de Si, il faut certainement partir de plots d'or de plus petits diamètres. Pour les cages à photons, le travail s'est donc orienté selon deux voies :

- la première était de réaliser des cages de NFs d'InP sur un substrat d'InP(111) pour permettre la croissance de NFs de diamètres voisins de 250 nm et valider l'approche bottom-up;
- la seconde était de travailler à diminuer le diamètre des plots d'or pour permettre une croissance de NFs III-V sur Si. Ce travail d'optimisation de la technique de lithographie électronique et de lift-off a été réalisé à l'INL (plateforme Nanolyon) par P. Rojo-Roméo.

### IV.3 Cage à photons

Nous avons donc réalisé un patterning pour des cages à photons de 7  $\mu\text{m}$  de diamètre sur une surface d'InP(111), avec des plots d'or de 250 nm de diamètre et un espacement de 1  $\mu\text{m}$  (Figure 168).

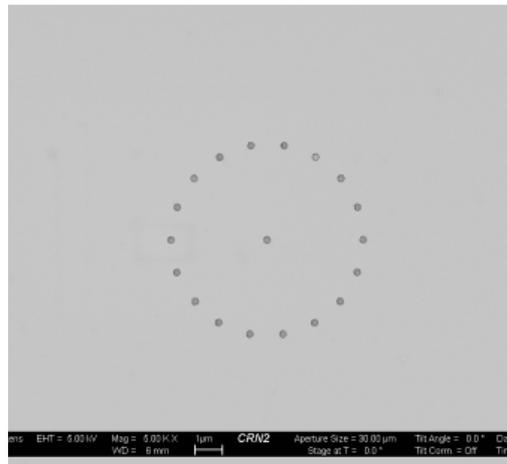


Figure 168 : Patterning pour cage à photons sur InP(111). Diamètre des plots : 250 nm.

Les images de la Figure 169 montrent le résultat de la croissance de NFs d'InP sur 4 de ces patternings. Hormis la présence de quelques NFs parasites, on observe bien 4 cages à photons de NFs verticaux et de dimensions assez semblables pour la plupart, typiquement un diamètre de 150-200 nm et une longueur de 350 nm (NFs cerclés de noir ou blanc). Le diamètre des plots d'or a donc été réduit de 250 nm avant traitement thermique à 150-200 nm après traitement. Le temps de croissance de 10 mn indique une vitesse de croissance de l'ordre de 35 nm/mn. Il est cependant normal, à la vue du diamètre du catalyseur que la

vitesse de croissance soit relativement faible<sup>1213</sup>. La longueur des NFs parasites indique qu'ils ont nucléé sur des particules d'or parasites de plus petite taille dont la présence est certainement due à l'étape de lift-off. Les autres défauts observés dans la cage à photons sont l'absence de NFs (cerclés en rouge) ou bien des NFs de longueur plus grande (cerclés en jaune).

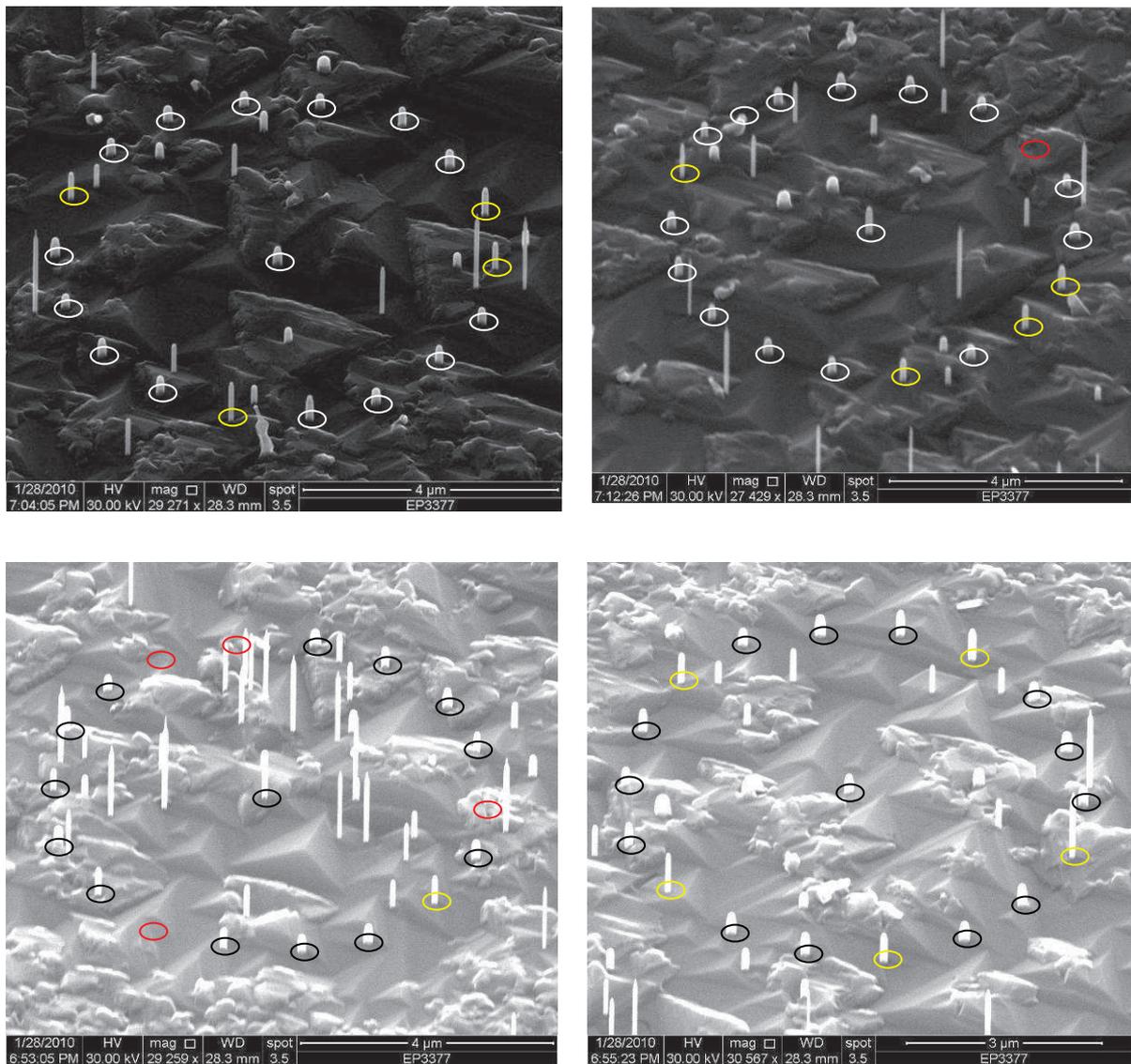


Figure 169: Exemples représentatifs de cages à photons de NFs d'InP réalisées sur une surface d'InP(111).

La deuxième voie a donc consisté à optimiser l'étape du lift-off pour permettre de réussir à faire croître des NFs d'InP de plus petit diamètre. Bien que non encore parfaitement optimisée, cette voie a donné lieu à des premiers résultats significatifs (Figure 170). Afin de ne pas polluer les surfaces par une observation MEB, les patternings n'ont pas été imagés et le

diamètre initial des plots d'or n'est donc pas parfaitement connu, mais le diamètre visé était de 70-80 nm. Les 18 NFs d'InP d'une longueur voisines de 3-4  $\mu\text{m}$  sont perpendiculaires à la surface d'InP(111). Un NF n'atteint cependant pas cette longueur (cerclé en jaune). Le diamètre des NFs est typiquement voisin de 100 nm à la base et n'est pas homogène sur toute la longueur du NF. Il est donc le résultat d'une croissance radiale dont on sait qu'elle est non négligeable à la température de croissance utilisée ( $T_c=380^\circ\text{C}$ ). On observe aussi souvent le départ de 2 NFs par position de plot de catalyseur. Ceci indique que le traitement thermique a certainement encore conduit à la dissociation des plots d'or en deux parties. Il apparaît donc que le diamètre des plots doit encore être diminué pour assurer la croissance d'une seul NF par plot.

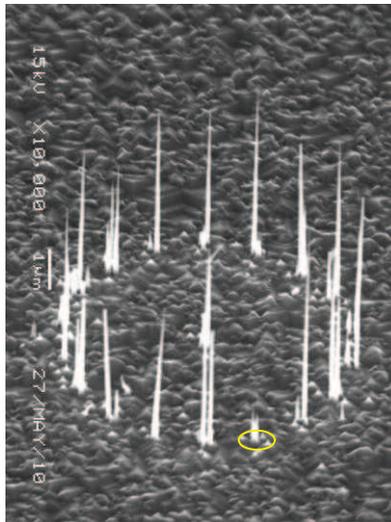


Figure 170: Cage à photons en NFs d'InP réalisée avec des plots d'or de 70-80 nm de diamètre.

Les même patterning et même croissance de NFs d'InP ont ensuite été réalisés sur un substrat de Si(111) (Figure 171-a). Les NFs sont ici beaucoup plus courts et orientés de façon aléatoire. Plusieurs NFs semblent aussi avoir nucléés en une même position de plot d'or. On peut supposer que le diamètre des plots d'or soit voisin du diamètre critique auquel le système InP/Si est sujet et que la croissance soit donc difficile. La nature du catalyseur (Au) et les conditions de croissance choisies n'ont pas favorisées la croissance des NFs selon la direction [111] verticale à la surface de Si(111).

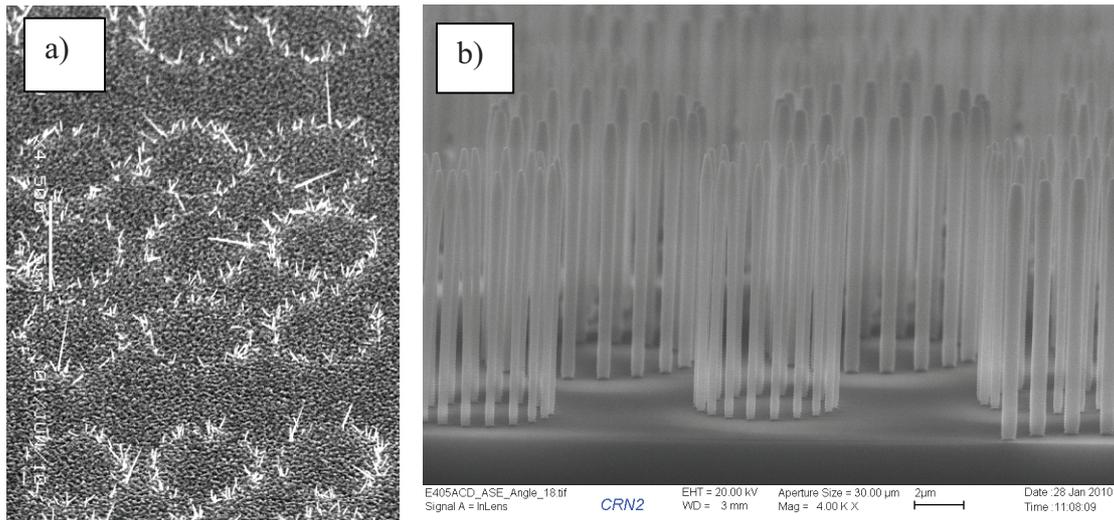


Figure 171: a) Cages à photons à base de NFs d'InP sur Si(111) – approche « bottom-up ». b) Cages à photons à base de nanopiliers de Si sur Si(001) – approche « top-down ». (Collaboration entre le CRN2 de l'Université de Sherbrooke et l'INL<sup>2</sup>).

## IV.4 Conclusions

De cette étude préliminaire, il ressort qu'un travail encore important doit être mené pour atteindre l'objectif visé de fabriquer des cages à photons par la « voie nanofils ». L'étude parallèle menée sur l'approche « top-down » par gravure<sup>2</sup> a montré que cette dernière était bien adaptée pour la réalisation de cages à photons à base de nano-piliers de Si sur un substrat de Si (Figure 171-b). L'approche « bottom-up » peut cependant rester incontournable pour la réalisation de cages à photons à base de NFs III-V sur un substrat de Si, ce que l'approche « top-down » ne pourra pas faire, de par la difficulté à réaliser des hétérostructures 2D de III-V sur Si de bonne qualité structurale.

## V Conclusion

Ce chapitre avait pour vocation de montrer les différents travaux menés dans le cadre de cette thèse pour appréhender quelques uns des différents verrous à lever pour une intégration de NFs III-V sur un substrat de Si et visant la réalisation de dispositifs optoélectroniques et photoniques. Dans ce cadre, nous avons mené des premières études sur l'insertion de segments d'InAs dans des NFs d'InP qui ont confirmé que la réalisation de telles hétérostructures axiales était délicate en raison de la difficulté à s'affranchir de la croissance radiale. Nous avons aussi mené des premières études sur le dopage n et p de NFs d'InP crus

sur Si qui devraient nous permettre de réaliser des structures à jonctions p-n radiales pour viser les applications optoélectroniques et photovoltaïques dans lesquelles l'INL souhaite s'engager. Enfin, nous avons pu initier un travail sur la localisation de NFs d'InP sur des substrats de InP(111) et de Si(111) qui devraient conduire assez rapidement à valider l'approche « bottom-up » pour fabriquer des cages à photons.

- 
- <sup>1</sup> X. Letartre, rapport interne INL, 2010.
- <sup>2</sup> C. Sieutat, J. L. Leclercq, X. Letartre, S. Callard, M. Gendry, G. Grenet, K. Naji, P. Regreny, P. Rojo-Romeo, P. Viktorovitch, G. Beaudin, M. Cloutier, D. Drouin, V. Aimez, Proc. SPIE, Vol. 7712, 10, (2010).
- <sup>3</sup> L. H. G. Tizei, T. Chiaramonte, D. Ugarte and M. A. Cotta, Nanotechnology, 20, 275604 (2009).
- <sup>4</sup> P. Mohan, J. Motohisa and T. Fukui, Appl. Phys. Lett., 88, 133105 (2006).
- <sup>5</sup> J. Dufouleur, C. Colombo, T. Garma, B. Ketterer, E. Uccelli, M. Nicotra and A. Fontcuberta i Morral, Nano Lett., 10, 1734 (2010).
- <sup>6</sup> M. T. Borgström, E. Norberg, P. Wickert, H. A. Nilsson, J. Trägårdh, K. A. Dick, G. Statkute, P. Ramvall, K. Deppert and L. Samuelson, Nanotechnology, 19, 6 (2008).
- <sup>7</sup> L. Rigutti, A. D. L. Bugallo, M. Tchernycheva, G. Jacopin, F. H. Julien, G. Cirlin, G. Patriarche, D. Lucot, L. Travers and J.C. Harmand, Journal of Nanomaterials, 7, 435451 (2009).
- <sup>8</sup> R. E. Algra, M. A. Verheijen, M. T. Borgström, L.F. Femeasurablemink, W. J. P. Van Enckevort, E. Vlieg and E. P. A. M. Bakkers, Nature, 456, 369 (2008).
- <sup>9</sup> C. Colombo, M. Hei, M. Grätzel and A. Fontcuberta i Morral, Appl. Phys. Lett., 94, 173108 (2009).
- <sup>10</sup> B. Salem, Rapport interne LTM, 2009.
- <sup>11</sup> S. Boutami. Thèse soutenue à l'Ecole Centrale de Lyon le 2007-10-22, « « MICROCAVITES OPTIQUES VERTICALES A BASE DE CRISTAUX PHOTONIQUES MEMBRANAIRES » ».
- <sup>12</sup> V. G. Dubrovskii, N. V. Sibirev, R. A. Suris, G. E. Cirlin, J. C. Harmand and V. M. Ustinov, Surf. Sci., 601, 4395 (2007).
- <sup>13</sup> M. C. Plante and R. R. LaPierre, J. Appl. Phys., 105, 114304 (2009).



---

## *Conclusion générale*

Ce travail de thèse a constitué en 2007 le début de l'activité de recherche sur la croissance des nanofils au sein de l'équipe Hétéroépitaxie et Nanostructures de l'INL. Il s'inscrit dans une thématique de recherche consacrée à l'intégration des matériaux III-V sur substrat de silicium visant principalement des applications en optoélectronique, photonique ou photovoltaïque. C'est un travail essentiellement expérimental dédié à la croissance et à la caractérisation de nanofils III-V (principalement d'InP), obtenus par la technique EJM en mode VLS sur des substrats de Si(001) et Si(111)

Le premier objectif de ce travail a donc été de s'initier à la croissance EJM en mode VLS en étudiant les conditions de croissance des NFs d'InP sur silicium avec l'or comme catalyseur. Nous avons ainsi pu vérifier l'influence, prédite par le modèle de V. Dubrovskii et al, du diamètre des gouttes, de la température de croissance et de la valeur des flux d'éléments III et V, sur la vitesse de croissance axiale des NFs.

Nous avons ensuite comparé ces résultats expérimentaux avec ceux que nous avons obtenus sur les NFs d'InP crus sur un substrat d'InP. Nous avons ainsi pu mettre en évidence quelques spécificités de la croissance des NFs III-V présentant un désaccord de maille avec le Silicium, pour certaines déjà signalées dans la littérature.

Ce désaccord paramétrique (8% dans le des NFs d'InP/Si) conduit tout d'abord à l'existence d'un diamètre critique pour les gouttes de catalyseur au dessus duquel la croissance des NFs n'a pas lieu. Le diamètre des gouttes doit être ainsi inférieur à environ 30 nm pour donner lieu à la croissance de NFs d'InP/Si. Ce résultat indique que pour fabriquer des NFs de diamètre plus élevé, il faudra utiliser et contrôler la croissance radiale. Il indique aussi que pour la localisation des NFs via des plots d'or fabriqués par lithographie, ces derniers ne devront pas avoir un diamètre supérieur à 30 nm.

Une deuxième spécificité concerne la croissance radiale sur les facettes des NFs d'InP qui est apparue plus importante lorsqu'ils croissent sur silicium que sur InP ou STO, par exemple. Nous avons interprété ce résultat comme étant du à une plus grande diffusion des adatoms sur la surface de la couche 2D/3D d'InP qui croit entre les NFs sur le substrat de silicium et que l'on pense ne pas être totalement relaxée, en comparaison avec la couche d'InP, par nature non contrainte, qui croit sur le substrat d'InP (comme sur le substrat de STO de par les propriétés spécifiques de l'interface III-V/STO). Cette plus grande longueur de diffusion doit ainsi contribuer à une plus grande alimentation en adatoms par le pied des NFs

---

et donc à augmenter la croissance radiale de ces derniers dès lors qu'ils dépassent une certaine longueur.

Une troisième spécificité concerne la mise évidence de deux types de forme « aiguille » ou « crayon » pour les NFs d'InP/Si. Elles résultent d'un rapport différent entre les vitesses de croissance axiale et radiale pour les deux types de NFs. Nous avons expliqué cette différence en mettant en évidence un deuxième diamètre critique d'environ 15 nm pour les gouttes de catalyseur. En dessous de ce diamètre, les NFs partent selon les directions  $\{111\}$  du substrat cubique du Si, ils sont très inclinés (à  $35^\circ$  de la surface de Si(001)) et la croissance VLS est donc très bien alimentée par les atomes venant directement du flux. Si l'on ajoute le simple effet de petit diamètre qui lui aussi va augmenter la vitesse de croissance axiale, on se retrouve pour ces NFs avec un très fort ratio vitesse axiale/vitesse radiale qui donne lieu à leur forme « aiguille ». Les NFs « crayon » sont obtenus pour des gouttes de catalyseur de diamètre supérieur à 15 nm. Ils croissent selon les directions  $\{115\}$  du Si et ils sont donc moins inclinés (à  $74^\circ$  de la surface de Si(001)) que les NFs « aiguille ». Nous avons proposé une explication pour cette direction de croissance mettant en cause les macles pouvant se former dans les premiers stades de la croissance dans le pied du NF. Cette plus faible inclinaison qui conduit à un moins grand nombre d'atomes interceptés directement du flux et l'effet de diamètre plus grand de la goutte conduisent à une plus faible vitesse de croissance axiale et donc à un faible rapport vitesse axiale/vitesse radiale et donc à leur forme « crayon ».

Au delà de la spécificité de la croissance des NFs III-V sur silicium, nous nous étions fixés deux challenges importants : la qualité cristalline et la direction de croissance verticale sur Si(001).

Les principaux défauts contenus dans les NFs III-V sont des fautes d'empilement liées à la compétition entre les deux structures cristallines qu'ils peuvent adopter : la structure Wz et la structure ZB. Pour ces NFs de petit diamètre et de fort rapport surface/volume, la structure Wz, moins stable en volume, est souvent adoptée car elle permet de réduire l'énergie de surface des NFs. Si les conditions de croissance ne sont pas adaptées, les NFs III-V sont alors constitués d'un mélange des ces deux phases cristallines, ce qui affecte leurs propriétés optiques. Nous avons donc optimisé les conditions de croissance, en particulier la pression de phosphore, pour obtenir des NFs purement Wz. Nous avons montré que les NFs « crayon » stabilisent plus facilement la structure Wz alors que la structure des NFs « aiguille » est très sensible à ce paramètre de croissance. En s'appuyant sur des modèles existant et sur notre compréhension du mécanisme de croissance, nous avons proposé une explication sur l'origine

---

de cette différence de comportement mettant en cause les fluctuations de la sursaturation dans la goutte en fonction de la vitesse de croissance axiale. Nous nous sommes également intéressés aux deux types de facettes  $\{1-100\}$  et  $\{11-20\}$  développées par les NFs III-V qui sont de structure Wz et de section hexagonale. Nous avons montré le rôle déterminant joué par la structure cristalline sur la stabilisation de ces facettes. Si les facettes  $\{1-100\}$  apparaissent être les plus stables lorsque le NF est purement Wz, nous avons montré que des séquences cubiques ZB stabilisaient les facettes  $\{11-20\}$  d'abord à l'endroit du segment puis sur toute la longueur du NF quand le diamètre de celui-ci dépassait un (troisième) diamètre critique voisin de 80 nm.

L'étude des propriétés de photoluminescence des NFs d'InP a montré leurs excellentes propriétés optiques dès lors que les propriétés structurales étaient optimisées.

De cette première étude, il ressortait que les NFs « crayon » présentaient un certain nombre de qualités : une direction de croissance pratiquement verticale, sur Si(001), un diamètre pratiquement constant sur la toute la longueur du NF et enfin, par nature, ils présentent moins de défauts structuraux de type fautes d'empilement ou segments ZB et donc certainement les meilleurs propriétés optiques.

Le deuxième challenge concernait le contrôle de la direction de croissance verticale des NFs sur le substrat de Si(001). L'inclinaison représente en effet, à notre sens, un verrou technologique : 1- à l'intégration de ces NFs dans de futurs composants dont la fabrication nécessite des étapes d'encapsulation ou de contact électrique et 2- pour la croissance d'hétérostructures cœur-coquille symétriques dans les NFs. Nous avons donc proposé une solution originale qui consiste dans l'utilisation d'une couche tampon de l'oxyde SrTiO<sub>3</sub>, dont la croissance sur le substrat de Si(001) est bien maîtrisée à l'INL, et dont nous savions qu'elle pouvait permettre d'orienter la direction de croissance des NFs d'InP selon une direction verticale à la surface de Si(001). Après avoir développé la croissance EJM en mode VLS de NFs d'InP/STO, nous avons démontré que la croissance verticale des NFs d'InP sur le substrat STO(001) était en effet privilégiée dès lors que certaines conditions de sursaturation en indium de la goutte étaient satisfaites. Nous avons ainsi pu obtenir 70% de NFs verticaux grâce au démouillage de l'or sous flux d'indium. L'objectif de la verticalité des NFs III-V sur Si(001) constitue une spécificité de ce travail et les résultats obtenus par cette voie oxyde sont très encourageants. Ils devront être confirmés par la croissance verticale sur des surfaces de STO épitaxié sur Si. A côté de cette propriété de verticalité, la croissance de NFs III-V sur une surface de STO présente deux autres avantages importants. Le premier est la conséquence des propriétés de l'interface III-V/STO qui permet d'obtenir une couche 2D/3D d'InP, entre

---

les NFs, parfaitement relaxée et donc de réduire la croissance radiale des NFs. Le deuxième avantage est lui aussi la conséquence de la relaxation complète de l'InP sur la surface de STO, qui permet de s'affranchir du diamètre critique de 30 nm observé pour les NFs d'InP sur le substrat de silicium.

Finalement, nous avons commencé à étudier d'autres aspects, nécessaires là aussi à l'intégration des NFs dans des composants, comme la réalisation d'hétérostructures axiales et radiales d'InP/InAs/InP, l'étude des dopages n et p des NFs d'InP (et de GaAs) et la localisation et le contrôle du diamètre des NFs. Ces premières études nous ont montré, d'une manière générale, l'étendu du travail qu'il y avait encore à fournir pour atteindre les objectifs visés en terme de composants.

L'ensemble de ce travail de thèse a cependant permis de dégager les principaux paramètres permettant de contrôler la croissance des NFs d'InP/Si(001) et Si(111). Nous avons acquis un savoir-faire suffisant pour permettre le murissement de projets futurs dans les domaines de la photonique ou du photovoltaïque.

---

---

## ***Résumé:***

Les nanofils (NFs) semiconducteurs suscitent un intérêt croissant depuis ces dix dernières années, aussi bien pour leurs propriétés fondamentales que pour leurs applications potentielles dans de nombreux domaines (électronique, optoélectronique, photonique, photovoltaïque, ...). Par exemple, grâce à leur aptitude à relaxer des contraintes, ils présentent une nouvelle voie pour l'intégration monolithique des matériaux semiconducteurs III-V sur le substrat de Silicium. C'est dans ce contexte que s'est déroulée cette thèse axée sur la croissance de NFs d'InP sur Silicium par la technique d'épitaxie EJM en mode VLS (pour Vapeur-Liquide-Solide). Nous avons étudié les mécanismes de croissance VLS de ces NFs et comparé nos résultats expérimentaux à des modèles théoriques. Nous avons plus particulièrement décrit la forme, la direction de croissance, la nature des facettes et les propriétés structurales des NFs d'InP, en fonction des conditions de croissance, en particulier du rapport V/III. Nous avons aussi étudié la croissance de NFs d'InP sur une surface de SrTiO<sub>3</sub> qui vise à l'obtention de NFs verticaux sur Si(001). Nous avons enfin abordé d'autres aspects nécessaires pour l'intégration de tels NFs dans des composants actifs, comme la croissance d'hétérostructures axiale, le dopage ou encore la localisation spatiale de ces NFs.

## ***Abstract :***

Semiconductor nanowires (NWs) have seen an increasing interest for the last ten years either for the study of their fundamental properties or for their high potential for applications in the field of microelectronics (high speed transistor) and optoelectronics (LED, LASER photovoltaics) For instance, thanks to their specific mode for lattice-mismatch relaxation, III-V NWs can be grown on foreign substrates such as Si for monolithic integration with keeping a high crystalline quality. This PhD thesis has been oriented towards the growth and characterization of InP nanowires on Si by VLS assisted MBE technique. We have studied growth mechanisms as a function of growth parameters, more specifically the effect of V/III BEP ratio, and have compared experimental results to theoretical predictions on growth kinetics. We also have studied the growth of InP NWs on SrTiO<sub>3</sub> substrates in order to favor the vertical growth on Si (001). For technological applications, we have performed doping, growth of core-shell heterostructures experiments. We also tried selective epitaxy for the surface localisation of NWs.

***Mots clés :*** nanofils, semi-conducteurs III-V, InP, Epitaxie par jets moléculaires, VLS, verticalité, propriétés structurales.